

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Túlio Victor de Oliveira

**Estudo dos formalismos GW e Bethe-Salpeter:
Teoria e Aplicações**

Belo Horizonte
2020

Túlio Victor de Oliveira

**Estudo dos formalismos GW e Bethe-Salpeter:
Teoria e Aplicações**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Mário Sérgio de Carvalho
Mazzoni

Coorientador: Guilherme Almeida
Silva Ribeiro

Belo Horizonte

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

O48e Oliveira, Túlio Victor de.
Estudo dos formalismos GW e Bethe-Salpeter: teoria e aplicações / Túlio Victor de Oliveira. – 2020.
70f. : il.

Orientador: Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni.
Coorientador: Guilherme Almeida Silva Ribeiro.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 66-70.

1. Estrutura eletrônica. 2. Funções de Green. I. Título. II. Mazzoni, Mário Sérgio de Carvalho. III. Ribeiro, Guilherme Almeida Silva. IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.2 (043)



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3499 5637
(xx) (31) 3499 5633
Fax (xx) (31) 3499 5688
(xx) (31) 3499 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 640ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR TÚLIO VICTOR DE OLIVEIRA, orientado pelo professor Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni e coorientado pelo doutor Guilherme Almeida Silva Ribeiro para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 09:00 horas de treze de março de 2020, na sala 4123A do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Hélio Chacham** (Departamento de Física/UFMG), **Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado** (Departamento de Física/UFMG) e pelo doutor **Guilherme Almeida Silva Ribeiro** (Coorientador - Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **TÚLIO VICTOR DE OLIVEIRA** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de "**Estudo dos formalismos GW e Bethe-Salpeter: Teoria e Aplicações**". Às 14:00 horas do mesmo dia o candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 13 de março de 2020.

Prof. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Dr. Guilherme Almeida Silva Ribeiro
Coorientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Hélio Chacham
Departamento de Física/UFMG

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado
Departamento de Física/UFMG

Candidato

Túlio Victor de Oliveira

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha família por todo o suporte ao longo da vida. Em especial à minha mãe, dona **Malu**, e aos meus avós, dona **Maria José** e o “Seu” **Bené**. Sem eles, nada disso seria possível. Agradeço também aos meus irmãos, **Mariana**, **Thales** e **Ramille**, pelo carinho de sempre. Um beijo para meus sobrinhos, em especial para a minha afilhada **Gabrielle**.

À minha namorada **Isabela**, não há palavras para agradecer tamanha compreensão e apoio ao longo dessa jornada. Você, mais que ninguém, sabe de todos os perrengues que passei no mestrado, e sempre teve uma palavra, um abraço, um beijo de consolo para amenizar as coisas e me mostrar que tudo ia ficar bem. Agradeço também à toda família dela por me receber tão bem desde o dia em que os conheci.

Aos membros do Laboratório de Estrutura Eletrônica agradeço pelos ensinamentos, tanto de física quanto de vida. Para representar o laboratório, cito o **Samuca** e o **Orlando**, que pacientemente me ensinaram muito sobre meu trabalho.

Meu agradecimento também à comunidade acadêmica da **UFV-campus Florestal**, que me formou como professor de Física e me deu diversas oportunidades enquanto estudante, monitor, pesquisador e professor. Menção honrosa pra turma de Engenharia de Alimentos de 2010 e a banda formada desde então: **Os MeninoSamba**, composta por mim, **Gustavo**, **Thales** e **Felipe**.

Falando em Florestal, preciso mandar aquele abraço especial para a **República Irmandade4**, meus irmãos de vida e jornada. Certamente parte das comemorações está reservada para acontecer na república. Como a Irmandade é formada por muita gente, nomeio **André**, **Latino** e **Peuh**, que fundaram a república ao meu lado, para representar os demais.

Voltando para Belo Horizonte, agradeço ao **Felipe** por ter me aberto as portas de seu apartamento em minha mudança para cá. Morar com um grande amigo ajudou muito na minha adaptação à cidade. Aos demais amigos residentes no Dona Clara e região, abraço a todos e grato pela ajuda de desde antes de minha mudança.

Aos amigos **Alan**, **Diego** e **Guilherme** fica registrada aqui minha imensa gratidão. Vocês me acolheram na casa de vocês em um dos momentos mais difíceis da minha vida. Não há palavras pra descrever o que vocês fizeram por mim. Ainda sobre o **Guilherme**, fico feliz em tê-lo como coorientador. Certamente uma das melhores pessoas do departamento.

Tenho certeza que esqueci de citar muitas pessoas. Portanto, fica meu agradecimento geral a todos que contribuíram de alguma forma nessa jornada.

Por fim, deixo o agradecimento ao **Mário**. Pude comprovar todas as coisas boas que eu ouvia a seu respeito. Eu não poderia ter escolhido orientador melhor. Certamente é um exemplo enquanto pessoa, professor, pesquisador e orientador. Me sinto honrado em poder trabalhar com você.

Agradeço à UFMG, CAPES e CNPq pelo suporte e apoio financeiro para o desenvolvimento desse trabalho.

Resumo

Esta dissertação trata de aspectos do problema de muitos corpos na estrutura eletrônica de sólidos. Mais especificamente, estudamos como a introdução da função de Green de muitos corpos e de sua equação de movimento leva a informações sobre as interações entre as partículas. Assim, chegamos aos formalismos GW e de Bethe-Salpeter. Mostramos em casos específicos como o GW é capaz de descrever gaps de energia em um nível que vai além daquele da Teoria do Funcional da Densidade. Da mesma forma, investigamos a inclusão de efeitos excitônicos através da equação de Bethe-Salpeter, mostrando como a abordagem pode fornecer espectros ópticos em boa concordância com resultados experimentais. Exemplificamos os pontos acima com a discussão de casos específicos.

Palavras-chave: Estrutura Eletrônica, GW, BSE, Bonitrol, Diamondol, Diamondeno

Abstract

This dissertation deals with aspects of many-body problem in the electronic structure of solids. More specifically, we study how the introduction of Green's function of many bodies and their equation of motion leads to information about the interactions between particles. Thus, we get to the GW and Bethe-Salpeter formalisms. We show in specific cases how the GW is able to describe energy gaps at a level that goes beyond the Density Functional Theory. Likewise, we investigate the inclusion of excitonic effects through the Bethe-Salpeter equation, showing how the approach can provide optical spectra in good agreement with experimental results. We exemplify the above points with the discussion of specific cases.

Keywords: Electronic Structure, GW, BSE, Bonitrol, Diamondol, Diamondene

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	PROPRIEDADES ÓPTICAS E ÉXCITONS	12
2.1	A absorção óptica e a função dielétrica	12
2.2	A função dielétrica para sólidos	14
2.3	Absorção entre bandas	16
2.3.1	Transições entre bandas	16
2.4	Transições ópticas em semicondutores e isolantes	18
2.4.1	A taxa de absorção óptica	18
2.4.2	Absorção direta	21
2.4.3	Absorção Indireta	22
2.5	Excitons	23
2.5.1	Éxcitons e propriedades ópticas - o modelo de Wannier	24
2.5.2	Éxcitons em materiais de baixa dimensionalidade	26
3	APROXIMAÇÃO GW	29
3.1	Função de Green	29
3.2	Expansão da função de Green	30
3.3	Função de Green dependente do tempo	31
3.4	Algumas propriedades da função de Green	32
3.5	Função de Green de muitos corpos	34
3.5.1	Valores esperados e a função de Green	36
3.5.2	Equação de movimento para a Função de Green	37
3.6	Auto-energia	39
3.7	Equações de Hedin	40
3.8	Implementação Numérica	44
4	EQUAÇÃO DE BETHE-SALPETER	46
4.1	Equação de Bethe-Salpeter	46
4.2	Espectro óptico	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	O caso do Silício	53
5.2	O caso do Diamondol	55
5.3	O caso do Bonitrol	59
5.4	Detalhes técnicos	62

5.4.1	Si	62
5.4.2	Diamondol	62
5.4.3	Bonitrol	63
6	CONCLUSÕES	64
	REFERÊNCIAS	66

1 Introdução

O problema da determinação das propriedades eletrônicas de um sólido é, do ponto de vista teórico, bem definido dentro do formalismo da mecânica quântica e, do ponto de vista prático, fundamental para a caracterização de materiais. No entanto, o tratamento das interações entre elétrons introduz grande complexidade ao problema, e a busca por soluções precisas e computacionalmente viáveis mobiliza a comunidade científica desde os primórdios da aplicação da mecânica quântica ao problema dos sólidos, no início da década de 30.

A presente dissertação trata de aspectos desse problema, discutindo particularmente as abordagens GW e Bethe-Salpeter. A primeira foi proposta por Hedin nos anos 60 [1], e faz uso da equação de movimento para a função de Green de uma partícula para se chegar à descrição das interações entre os elétrons. Em seguida, essa interação é modelada em termos dos conceitos de função dielétrica e interação coulombiana blindada. No anos 80, através dos trabalhos do grupo do Prof. S. G. Louie [2] [3], o método foi tornado prático e aplicado com sucesso à determinação de gaps de energia de uma variedade de materiais semicondutores. Isso é claramente mostrado na Fig. 1. Nela, os pontos em azul indicam valores de gaps de energia de uma série de semicondutores obtidos pelo formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Nesse formalismo, que coloca a densidade eletrônica como a variável básica do problema, os gaps de energia são subestimados, como claramente é visto na figura. Os resultados GW, por sua vez, são indicados, na figura, por triângulos, e a reta vermelha indica os valores experimentais - fica nítido, portanto, a importância da correção GW. Dentro do cálculo GW, os triângulos brancos apresentam o resultado do primeiro passo dessa aproximação, chamada G_0W_0 . Os triângulos pretos, ainda mais precisos em comparação aos resultados experimentais, são referentes a mais passos na aproximação GW.

Quanto ao formalismo de Bethe-Salpeter, mostraremos nesta dissertação como o estudo da função de Green de duas partículas é capaz de descrever interações elétron-buraco e gerar, com efeitos excitônicos assim elaborados, espectros ópticos em concordância com resultados experimentais. As primeiras demonstrações da aplicabilidade do método foram reportadas, mais uma vez, pelo grupo do Prof. S. G. Louie [5]. Um exemplo é mostrado na Fig. 2 para o GaAs. No espectro óptico, o cálculo GW, que não leva em conta interações elétron-buraco, quando comparado com resultados experimentais (na figura estão indicados por pontos) resulta em intensidades muito baixas para energias menores que 5 eV e muito altas para energias maiores que esse valor. No entanto, a linha tracejada, resultado do cálculo BSE, indica que os picos em 3 e 5 eV ajustam-se em boa concordância com os resultados experimentais, tanto em relação às posições quanto em relação às intensidades.

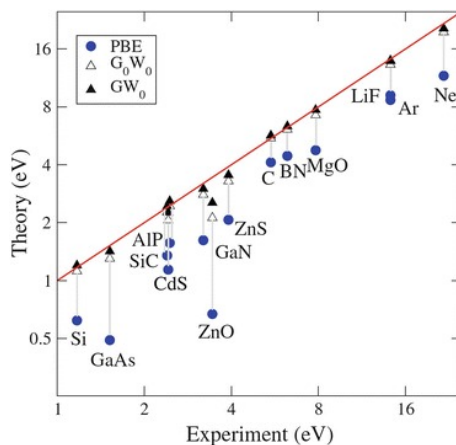


Figura 1 – Comparação entre os gaps de energia obtidos através do formalismo DFT (pontos azuis), da aproximação GW (triângulos) e dados experimentais (reta vermelha). [4]

Recentemente, com o advento de nanomateriais 2D, a adequada descrição de éxcitons dentro do formalismo BSE tem se tornado essencial no estudo das propriedades ópticas desses materiais. Isso porque efeitos excitônicos são acentuados em estruturas de baixa dimensionalidade, um efeito notado com particular destaque no estudo de nanotubos de carbono [6] [7], como iremos apresentar no capítulo 2.

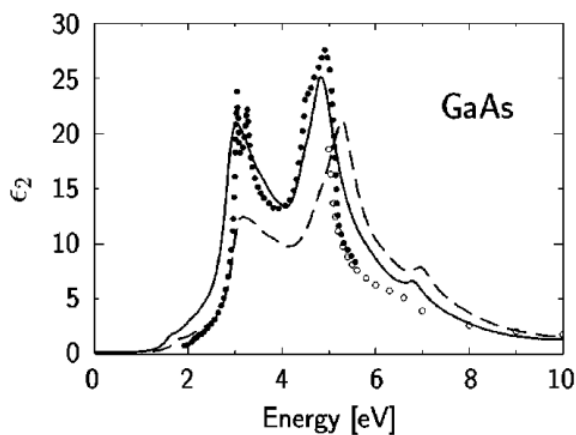


Figura 2 – Espectros de absorção óptica do GaAs. A linha sólida considera a interação elétron-buraco enquanto a linha tracejada não leva em conta tal interação. Os pontos brancos [8] e pretos [9] representam os dados experimentais. [5]

Assim, organizamos esta dissertação como explicado a seguir. Começaremos apresentando brevemente a fenomenologia envolvida em absorção óptica, discutindo a existência e importância de éxcitons em sua descrição. Em seguida, em dois capítulos, detalharemos as principais ideias e conceitos que levam aos formalismos GW e BSE. No capítulo 5, discutiremos algumas aplicações, mostrando como a aplicação desses métodos leva a correções importantes na descrição de propriedades eletrônicas e ópticas de materiais.

2 Propriedades ópticas e éxcitons

Neste capítulo, introduzimos alguns conceitos básicos a respeito do processo de absorção óptica em sólidos, como o índice de refração complexo, a função dielétrica, as transições entre bandas e o papel dos efeitos excitônicos. Finalizaremos com um exemplo da importância de tais efeitos em materiais de baixa dimensionalidade.

2.1 A absorção óptica e a função dielétrica

A luz incidente em um sólido com intensidade $I(\omega)$ pode gerar excitações elementares que carregam informações sobre as propriedades do material. Essa resposta pode ser obtida medindo-se a reflexão $R(\omega)$, a absorção $A(\omega)$ e a transmissão $T(\omega)$ da luz [10], ilustradas na Fig. 3. Na figura, um feixe de luz incide em um meio óptico. Parte da luz incidente é refletida pelo meio, enquanto o restante se propaga por ele.

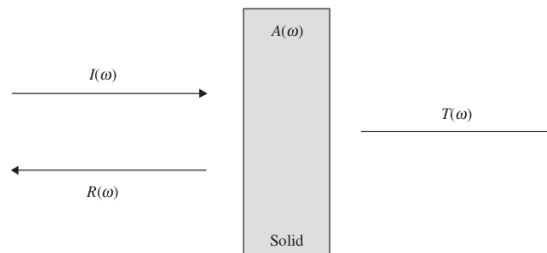


Figura 3 – Aparato experimental simplificado para medir propriedades ópticas do sistema. [10]

Durante a passagem da luz por meio óptico, ocorre também o fenômeno de refração, caracterizado pelo índice de refração n do meio:

$$n = \frac{c}{v}, \quad (2.1)$$

ou seja, a razão entre a velocidade da luz no vácuo c e a velocidade da luz no meio v .

A absorção de luz por um meio óptico, grandeza de interesse neste trabalho, é quantificada pelo coeficiente de absorção α , definida como a fração de luz absorvida em uma unidade de comprimento do meio. Considerando um feixe de luz se propagando na direção z , cuja intensidade na posição z seja $I(z)$, o decréscimo da intensidade em um elemento de comprimento infinitesimal dz é dada por

$$dI = -\alpha I(z) dz \quad (2.2)$$

Essa equação é integrável, de modo a obter a Lei de Beer:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} . \quad (2.3)$$

Aqui, I_0 é a intensidade óptica em $z = 0$.

Os processos de absorção e refração podem ser incorporadas dentro de uma única grandeza chamada de índice de refração complexo, definido através da equação:

$$\tilde{N} = n + i\kappa . \quad (2.4)$$

A parte real n é o índice de refração definido na eq. (2.1). A parte imaginária de \tilde{N} , representado por κ , é chamado de coeficiente de extinção. Estamos interessados em mostrar que κ está diretamente relacionado ao coeficiente de absorção. Iniciamos considerando que ondas eletromagnéticas planas se propagam através de um meio com índice de refração complexo. Por efeito de simplicidade, consideramos que essa propagação ocorre na direção z , de modo que o campo elétrico será dado por:

$$E(z, t) = E_0 e^{i(qz - \omega t)} , \quad (2.5)$$

sendo q o vetor de onda da luz, ω a frequência angular e E_0 a amplitude da propagação inicial. Em um meio de índice de refração n , sem ocorrência de absorção, o comprimento de onda λ da luz é reduzido por n quando comparado ao comprimento de onda no vácuo, de modo que o módulo do vetor de onda do fóton q possa ser encontrado valendo:

$$q = \frac{2\pi}{(\lambda/n)} = \frac{n\omega}{c} . \quad (2.6)$$

Generalizando ao caso onde também ocorra absorção da luz pelo meio:

$$q = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c} . \quad (2.7)$$

Substituindo a eq. (2.7) na eq. (2.5), temos:

$$\begin{aligned} E(z, t) &= E_0 e^{i(\omega \tilde{n} z / c - \omega t)} \\ &= E_0 e^{-\kappa \omega z / c} e^{i(\omega n z / c - \omega t)} . \end{aligned} \quad (2.8)$$

Nessa equação, um coeficiente de extinção não-nulo leva a um decaimento exponencial da onda no meio. Esse efeito corresponde ao fenômeno de absorção.

A intensidade da luz é proporcional ao quadrado do campo elétrico ($I \propto EE^*$). Portanto, a partir da eq. (2.8), a intensidade decai exponencialmente com uma constante igual a $2 \times (\kappa \omega / c)$. Comparado à Lei de Beer [eq. (2.3)], encontramos uma relação diretamente proporcional entre os coeficientes de absorção e de extinção:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} . \quad (2.9)$$

Para relacionar o índice de refração e a função dielétrica, basta perceber que, para campos com variação harmônica no tempo, frequência ω , vetor de onda q e meio de constante dielétrica ϵ (assumindo $\mu \approx \mu_0$), a equação de Helmholtz para \mathbf{E} é escrita como

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathbf{E} = 0, \quad (2.10)$$

na qual $\frac{\omega^2 \epsilon}{c^2} = q^2$. Ora, essa relação leva imediatamente a:

$$\frac{\omega}{q} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}} = \frac{c}{n}. \quad (2.11)$$

Portanto,

$$n = \sqrt{\epsilon}. \quad (2.12)$$

Assim, a parte imaginária do índice de refração leva a uma parte imaginária na constante dielétrica, e a absorção pode ser discutida em termos dessa quantidade. Portanto, para estudar a absorção, é necessário estudar o comportamento da função dielétrica.

A dependência do índice de refração complexo (ou, equivalentemente, da função dielétrica) com a frequência aparece em modelos físicos usados no tratamento da interação da radiação com a matéria. O mais elementar é o modelo clássico de Lorentz, que constrói uma equação de movimento do tipo oscilador harmônico amortecido e forçado para descrever os deslocamentos dos elétrons em relação às posições de equilíbrio produzidas pelo campo elétrico da luz incidente. Os deslocamentos são usados no cálculo de polarização macroscópica que, através das equações de Maxwell para dielétricos, permite a determinação de $\epsilon(\omega)/\epsilon_0$:

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (2.13)$$

na qual ω é a frequência incidente, ω_0 define a constante elástica que caracteriza a ligação do elétron a seu sítio, γ é a constante de amortecimento, e N é o número de elétrons por volume (assume-se acima uma única frequência ω_0 , por simplicidade).

A expressão acima leva a absorção nas frequências ω que coincidem com ω_0 , quando o segundo termo torna-se imaginário puro (γ é pequeno, logo se $\omega \neq \omega_0$ $\epsilon(\omega)/\epsilon_0$ é real, e o regime de propagação é o de dispersão normal). Alternativamente, um modelo para ϵ/ϵ_0 pode vir de um tratamento quântico: faz-se uma aproximação de intensidades fracas para escrevê-lo como dependente do dipolo elétrico, usa-se teoria da perturbação para a evolução temporal da função de onda e, finalmente, é obtido um valor médio para o operador de polarização, incluindo-se no hamiltoniano o termo de interação da radiação com a matéria e aplicando a teoria de perturbação dependente do tempo.

2.2 A função dielétrica para sólidos

Inicialmente, consideramos que um potencial externo $\delta V_{ext}(\mathbf{r}'t')$ causa uma pequena perturbação $\delta V(\mathbf{r}, t)$ a um sistema de elétrons, conforme esquematizado na Fig. 4. Os dois

potenciais estão relacionados pela função dielétrica ϵ através da equação:

$$\delta V(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' dt' \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta V_{ext}(\mathbf{r}', t'). \quad (2.14)$$

com ϵ^{-1} sendo a inversão da função dielétrica. De forma equivalente, podemos escrever:

$$\delta V_{ext}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' dt' \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta V(\mathbf{r}', t). \quad (2.15)$$

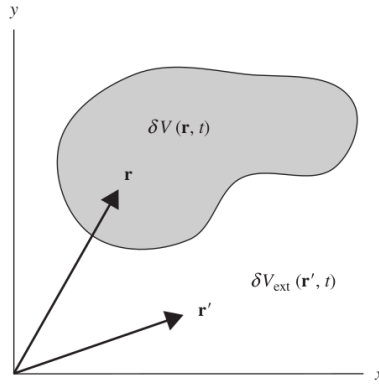


Figura 4 – Potencial externo $\delta V_{ext}(\mathbf{r}'t)$ aplicado a um material. O potencial $\delta V(\mathbf{r}, t)$ no material difere do potencial externo devido à efeitos de blindagem. [10]

É comum trabalhar com essas grandezas no espaço dos momentos e das frequências, em especial a função dielétrica. Para tal, aplicamos uma transformada de Fourier em relação ao tempo na eq. (2.15), obtendo:

$$\delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta V(\mathbf{r}', \omega). \quad (2.16)$$

Em geral, a distribuição de cargas em um material é não-homogêneo. Por essa razão, $\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ é uma função de duas coordenadas espaciais. Aplicando novamente a transformada de Fourier, dessa vez para funções de dois pontos, chegamos à relação:

$$\delta V_{ext}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{q}'} \epsilon(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) \delta V(\mathbf{q}', \omega). \quad (2.17)$$

Em cristais com vetores de translação \mathbf{R} , a periodicidade desses sistemas nos garante que:

$$\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \epsilon(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}, \omega). \quad (2.18)$$

Devido a condição periódica na rede recíproca, a constante dielétrica $\epsilon(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega)$ será zero a menos que $\mathbf{q} - \mathbf{q}' = \mathbf{G}$, onde \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca do cristal. Portanto, reescrevemos a eq. (2.17) como:

$$\delta V_{ext}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega) = \sum_{\mathbf{G}'} \epsilon_{G\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) \delta V(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega). \quad (2.19)$$

Aqui, \mathbf{q} cobre apenas a primeira zona de Brillouin do cristal. Alguns pontos nessa equação precisam ser destacados. Primeiro, ela é válida para qualquer sistema periódico. Em segundo lugar, os elementos de matriz dielétrica fora da diagonal mostram a não-homogeneidade da carga do cristal. Os efeitos causados por esses elementos de matriz são chamados de efeitos de campo local.

A eq. (2.19) foi obtida partindo-se de um potencial perturbativo aplicado a um sistema de elétrons. Portanto, a matriz dielétrica $\epsilon_{GG'}(\mathbf{q}, \omega)$ descreve a resposta geral do sistema a essa perturbação. O conhecimento dessa matriz nos permite obter diversas propriedades ópticas dos materiais. De modo geral, ϵ é uma função complexa dada por

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (2.20)$$

Em sistemas homogêneos, a função dielétrica se torna $\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$. Portanto, ϵ será diagonal no espaço- \mathbf{q} . Essa forma diagonal da matriz dielétrica é mais comumente aplicada em metais. Porém, tal aproximação também é usada para semicondutores e isolantes, mesmo que a densidade de cargas nesses materiais não sejam uniformes [10]. Nesses sistemas, os elementos fora da diagonal na matriz dielétrica são frequentemente negligenciados. Isso ocorre porque podem exigir um grande custo computacional para o seu cálculo.

2.3 Absorção entre bandas

O processo de absorção entre bandas ocorre quando elétrons são excitados entre as bandas de energia de um sólido através de transições ópticas. Estamos interessados em entender a relação entre o espectro de absorção de um material e sua estrutura de bandas, especialmente a densidade de estados para a transição.

2.3.1 Transições entre bandas

Em sólidos, as transições ópticas são mais difíceis de serem estudadas quando comparadas a átomos isolados [11]. Em átomos, os níveis de energia consistem em uma série de estados de energias discretos. Logo, as transições nesses sistemas são descritas por linhas nos espectros de absorção e emissão. Já para sólidos, o espectro de absorção se apresenta como contínuo. Algumas propriedades que se aplicam a átomos individuais se mantêm para sólidos, mas outras surgem devido a formação de bandas com estados deslocados.

No processo de absorção óptica, um elétron é excitado ao absorver um fóton de energia $\hbar\omega$, saltando da banda de menor energia E_i até uma banda de maior energia E_f . Esse processo é mostrado na Fig. 5. Nela, as duas bandas citadas são separadas por um gap de energia E_g . Devido ao princípio de exclusão de Pauli, o estado final precisa estar

vazio. Portanto, o fóton absorvido excita um elétron na banda de valência preenchida à uma banda de condução inicialmente vazia. Isso ocorre tipicamente em transições através do gap de semicondutores e isolantes.

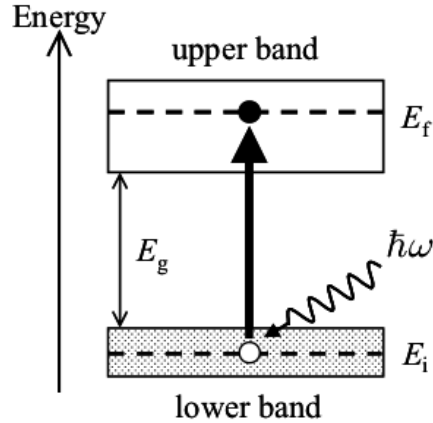


Figura 5 – Absorção óptica entre bandas. A luz absorvida excita um elétron no estado inicial com energia E_i na banda de valência até um estado final de energia E_f na banda de condução anteriormente vazia. As bandas são separadas por um gap de energia E_g [11].

Através da lei de conservação da energia aplicada à transição entre bandas ilustrada na Fig. 5, vemos que:

$$E_f = E_i + \hbar\omega. \quad (2.21)$$

Em sólidos, comumente há uma faixa contínua de estados de energia dentro das bandas de valência e condução, de modo que as transições possam ocorrer em uma faixa também contínua de frequências [11]. Essa faixa de valores é determinada pelos limites das bandas inferior e superior, de modo que, de acordo com a Fig. 5, o valor mínimo da diferença $(E_f - E_i)$ é E_g . Isso significa dizer que as transições entre bandas ocorrerão se $\hbar\omega > E_g$. Então, essas transições vão gerar um espectro de absorção contínuo a partir do valor do gap de energia até o limite das bandas envolvidas.

A excitação do elétron até uma banda de condução desocupada deixa o estado inicial na banda de valência, antes preenchido, desocupado. Ou seja, esse processo cria um buraco no estado inicial. Portanto, a absorção entre bandas cria um par elétron-buraco.

Mais adiante vamos mostrar a relação entre a estrutura de bandas de um sólido e seu espectro de absorção. Para tal, é válido distinguir se o gap de energia é direto ou indireto. Isso é mostrado na Fig. 6: (a) apresenta a estrutura de bandas com um gap direto; enquanto (b) mostra o gap indireto de um sólido. O que difere um do outro é a posição relativa da máxima banda de valência e mínima banda de condução. No material de gap direto, ambos ocorrem no mesmo vetor de onda k . Quando o material possui um gap indireto, o mesmo não ocorre. Os extremos das bandas de condução e valência ocorrem em

vetores de onda diferentes. Quando é este o caso, o vetor de onda do elétron precisa mudar de forma significativa durante o salto para a parte mais baixa da banda de condução. Para que isso ocorra, além de um fóton, a transição óptica precisa envolver também um fônon para que o momento seja conservado. Para materiais com gap direto, a absorção do fóton é representada por uma linha vertical, uma vez que a conservação do momento não implicará em uma mudança significativa no vetor de onda do elétron excitado [11].

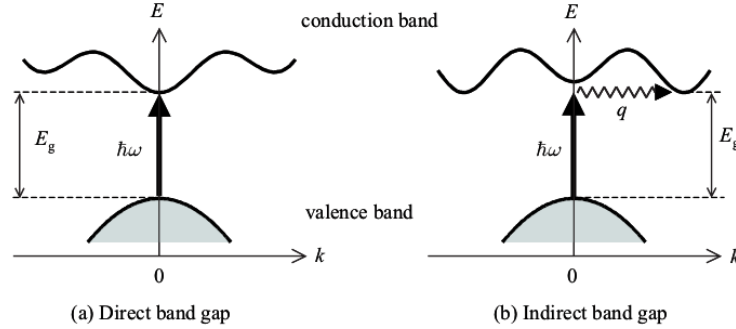


Figura 6 – Transições ópticas em sólidos: (a) gap direto e (b) gap indireto [11].

A absorção indireta, em geral, exige um tratamento mais complicado que a absorção direta, uma vez que fônons são envolvidos no processo. Nas próximas seções mostraremos como a absorção ocorre em ambos os processos e encontraremos a taxa de transição óptica e sua relação com a função dielétrica.

2.4 Transições ópticas em semicondutores e isolantes

Antes de tratar as absorções direta e indireta, focamos nossa atenção na taxa de absorção óptica. Ela é obtida através da regra de ouro de Fermi, que relaciona a taxa aos elementos de matriz da transição entre bandas.

2.4.1 A taxa de absorção óptica

Na seção (2.1), introduzimos os coeficiente de absorção α e extinção κ , e mostramos como ambos se relacionam com a função dielétrica ϵ . O coeficiente de absorção é determinado pela taxa de transição óptica W_{TOTAL} , referente a excitação de um elétron de um estado inicial ψ_i à um estado quântico final ψ_f ao absorver um fóton. Portanto, definimos

$$W_{TOTAL}(\omega) \equiv \frac{\text{número de fótons absorvidos}}{\text{volume} \cdot \text{tempo}}.$$

Para o processo de absorção de isolante à $T = 0$, o coeficiente de absorção é definido como

$$\alpha \equiv \frac{\text{energia absorvida/volume} \cdot \text{tempo}}{\text{energia incidente/área} \cdot \text{tempo}}. \quad (2.22)$$

Portanto,

$$\frac{\text{energia absorvida}}{\text{volume.tempo}} = W_{total}(\omega)\hbar\omega.$$

Para uma onda eletromagnética na forma da eq. (2.5), cuja densidade de energia é

$$u = \frac{1}{8\pi}(nE_0)^2,$$

temos que

$$\begin{aligned} \frac{\text{energia incidente}}{\text{area.tempo}} &= uv = \frac{1}{8\pi}(nE_0)^2 \frac{c}{n} \\ &= \frac{ncE_0^2}{8\pi}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Então,

$$\alpha = \frac{8\pi\hbar\omega}{ncE_0^2}W_{total}(\omega). \quad (2.24)$$

A parte imaginária da função dielétrica se relaciona com a taxa de absorção através da equação:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\pi\hbar}{E_0^2}W_{total}(\omega). \quad (2.25)$$

A eq. (2.25) nos permite obter $\varepsilon_2(\omega)$ desde que saibamos W_{TOTAL} . Para tal, através da Regra de Ouro de Fermi, a taxa de transição entre as bandas $(n\mathbf{k}) \rightarrow (n'\mathbf{k}')$ é dada por:

$$w(n\mathbf{k} \rightarrow n'\mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n'\mathbf{k}' | \hat{H}_1 | n\mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{n'\mathbf{k}'} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega) \quad (2.26)$$

Na eq. (2.26), o operador \hat{H}_1 é o hamiltoniano perturbativo referente à interação da luz com os elétrons do sistema. O termo W_{TOTAL} , introduzido anteriormente é a soma de todas as transições possíveis. Portanto, pela equação 2.25, obtemos

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{16\pi^2}{E_0^2} \sum_{(n\mathbf{k})(n'\mathbf{k}')} |\langle n'\mathbf{k}' | \hat{H}_1 | n\mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{n'\mathbf{k}'} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega). \quad (2.27)$$

Para o tratamento do elemento de matriz das transições entre as bandas, consideremos um campo eletromagnético perturbativo, cujo hamiltoniano que descreve o sistema de muitos corpos é dado por:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{m} [\mathbf{p}_i + \frac{|e|\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)}{c}]^2 + \sum_i e\phi(\mathbf{r}_i) + \sum_i V(\mathbf{r}_i) = H_0 + H_1, \quad (2.28)$$

onde H_0 é o sistema livre de perturbações e

$$H_1 = \frac{|e|}{2cm} \sum_i (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i) + \frac{1}{2c^2} \sum_i \frac{e^2}{m} A^2(\mathbf{r}_i) + \sum_i e\phi(\mathbf{r}_i). \quad (2.29)$$

Escolhendo o calibre coulombiano

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

e

$$\phi = 0,$$

no limite de \mathbf{A} pequeno,

$$H_1 = \frac{e\hbar}{2m\omega} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \mathbf{E}_0 \cdot \nabla = \frac{e\hbar}{2m\omega} E_0 e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla. \quad (2.30)$$

Na eq.(2.30), o vetor campo elétrico \mathbf{E}_0 foi escrito em termos do vetor polarização $\hat{\mathbf{e}}$, na aproximação de dipolo elétrico: $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{\mathbf{e}}$. Uma vez definido o hamiltoniano perturbativo, reescrevemos a eq. (2.27):

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_{(n\mathbf{k})(n'\mathbf{k}')} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega). \quad (2.31)$$

Os elementos de matriz \mathbf{M} que aparecem na eq. (2.31) são encontrados na aplicação do hamiltoniano perturbativo H_1 nos estados $|n\mathbf{k}\rangle$:

$$\mathbf{M}_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \equiv \langle n'\mathbf{k}' | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \nabla | n\mathbf{k} \rangle. \quad (2.32)$$

Em um sólido cristalino, os estados $|n\mathbf{k}\rangle$ são descritos pelas funções de Bloch [10]. Isso nos permite escrever os estados como:

$$|n\mathbf{k}\rangle \sim u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.33)$$

Aqui, $u_{n\mathbf{k}}$ são as funções envelope que contém a periodicidade da rede cristalina. Portanto,

$$\mathbf{M}_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int d^3r u_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{q}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} (\nabla + i\mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Uma vez que a função envelope u é periódica, a eq. (2.34) se torna zero a menos que

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}.$$

Essa é a conservação do momento, que garante que uma mudança no momento do elétron precisa ser igual ao momento do fóton. A conservação pode ser simplificada ao considerarmos a ordem dos vetores de onda. Os vetores de onda dos elétrons são muito maiores que os vetores de onda do fóton. Então, podemos considerar $\mathbf{q} \sim 0$, de modo que $\mathbf{k}' \sim \mathbf{k}$. A partir dessas condições, a parte imaginária da constante dielétrica se torna

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_{vc} \sum_{\mathbf{k}} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{vc}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega). \quad (2.35)$$

O índice v se refere às bandas de valência ocupadas enquanto c representa as bandas de condução vazias.

Introduzimos agora a densidade de estados ligados, representado por $g(\omega)$. Ela é responsável pelo fato de os estados eletrônicos, final e inicial, estarem dentro de uma

faixa contínua de valores [11]. Para encontrarmos uma expressão matemática para $g(\omega)$, lembramos que a densidade de estados usual $g(E)$ é obtida via:

$$g(E)dE = 2g(k)dk, \quad (2.36)$$

com $g(k)$ sendo a densidade de estados no espaço dos momentos. Portanto,

$$g(E) = \frac{2g(k)}{dE/dk}. \quad (2.37)$$

A derivada dE/dk é o gradiente da curva num diagrama de estrutura de bandas. $g(k)$ é o número de estados k dentro de um volume adicional entre as cascas de raio k e $k + dk$. Portanto, isso é equivalente ao número de estados por unidade de volume $1/(2\pi)^3$ multiplicado pelo incremento de volume $4\pi k^2 dk$. então,

$$g(k)dk = \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \rightarrow g(k) = \frac{k^2}{2\pi^2}. \quad (2.38)$$

Agora, por meio da eq. (2.37) pode-se obter $g(E)$ desde que as curvas da estruturas de bandas sejam conhecidas. Em bandas parabólicas com massa efetiva m^* , obtemos $g(E)$ através de

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (2.39)$$

Então, $g(\omega)$ é obtido através do cálculo da eq. (2.39) para as energias $E_c(\mathbf{k})$ e $E_v(\mathbf{k})$, relacionadas à energia do fóton $\hbar\omega$. Portanto, a densidade de estados ligados pode ser definido como:

$$g(\omega) = \sum_{v\mathbf{k}} \delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega] \quad (2.40)$$

Em muitos casos, $\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{vc}$ pode ser considerada como uma função que varia lentamente em relação à \mathbf{k} [10], de modo que ϵ possa ser escrito como:

$$\epsilon_2(\omega) \sim \frac{1}{\omega^2} \sum_{vc} |\hat{\mathbf{e}} \cdot M_{vc}|^2 g(\omega). \quad (2.41)$$

Agora, M_{vc} é uma constante referente a um par de bandas (v, c).

2.4.2 Absorção direta

A densidade de estados ligados $g(\omega)$ desempenha um importante papel na transição entre as bandas, pois nela se encontra a dependência da frequência para o cálculo do coeficiente de absorção. Ela é ainda mais importante em sólidos que possuem $M_{cv} \approx \text{constante}$. Considerando uma transição direta entre bandas parabólicas, como na Fig. 6(a), temos (o nível de energia $E = 0$ foi considerado no topo da banda de valência):

$$E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad (2.42)$$

onde μ é a massa reduzida envolvendo a massa do elétron m_e^* e a massa do buraco m_h^* através de

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}. \quad (2.43)$$

Portanto, a densidade de estados ligados, definido na eq. (2.40) como uma função delta, nos garante que estamos interessados em

$$\hbar\omega = E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}. \quad (2.44)$$

Substituindo (2.44) nas eqs. (2.37) e (2.38), temos $g(\omega)$ dado por

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left[\frac{2\mu^{3/2}}{\hbar^2} \right] (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (2.45)$$

Assumindo M_{cv} constante, conforme posto anteriormente, próximo dos extremos das bandas,

$$\epsilon_2(\omega) \sim \frac{1}{\omega^2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2}. \quad (2.46)$$

Uma vez que a taxa de absorção óptica é proporcional à densidade de estados ligados, e conseqüentemente a $\epsilon_2(\omega)$,

$$\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2}. \quad (2.47)$$

Portanto, a absorção ocorre apenas se $\hbar\omega > E_g$.

As aproximações referentes à bandas parabólicas são válidas nas proximidades do topo da banda de valência e na parte mais baixa da banda de condução. Para a energia do fóton acima do gap de energia, $g(\omega)$ não obedece à eq. (2.45), sendo necessário a análise de toda a estrutura de bandas para calcular a densidade de estados ligados [11].

2.4.3 Absorção Indireta

Na seção anterior, nossa atenção se concentrou em transições ópticas diretas. Entretanto, muitos semicondutores importantes, como o silício, possuem gaps de energia indiretos. Conforme mostrado na Fig. 6 (b), em gaps indiretos o mínimo da banda de condução está deslocado do topo da banda de valência no diagrama $E - k$. Para que ocorra conservação de momento, a transição indireta também precisa envolver um fônon.

Então, consideremos um elétron excitado na banda de valência no estado (E_i, \mathbf{k}_i) para um estado final (E_f, \mathbf{k}_f) na banda de condução, durante uma transição indireta. Nesse processo, o fóton absorvido possui uma energia $\hbar\omega$, enquanto o fônon tem energia

$\hbar\Omega$ e um vetor de onda \mathbf{q} , conforme esquematizado na Fig. 6 (b). As conservações de energia e momento exigem que:

$$\begin{aligned} E_f &= E_i + \hbar\omega + \hbar\Omega \\ \mathbf{k}_f &= \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \end{aligned} \quad (2.48)$$

O fator \pm está relacionado a possibilidade de ocorrer uma absorção (+) ou uma emissão (−). Conforme já fora discutido anteriormente, o momento do fóton foi negligenciado devido à ordem de grandeza do vetor de onda do mesmo [10] ($\mathbf{q}_{\text{fóton}} \sim 0$). Uma vez que a transição indireta envolve tanto fótons quanto fônons, ela será um processo de segunda ordem: o fônon é criado ou destruído somente depois de destruição do fóton absorvido. Portanto, a taxa de absorção indireta é muito menor que no caso direto, de modo que, em alguns casos, a absorção indireta é negligenciada [11].

As ferramentas matemáticas para tratar semicondutores de gap indireto são mais complexas, em especial pela presença de fônons. Logo, não será desenvolvido nesse trabalho. O coeficiente de absorção obtido para transições indiretas [10] é:

$$\alpha_{\text{indireto}}(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \mp \hbar\Omega)^2 \quad (2.49)$$

Note que a dependência da frequência em transições indiretas é diferente quando comparada a transição direta. Isso fornece uma maneira de determinar se o gap de energia é direto ou indireto.

2.5 Excitons

Um sólido pode ser descrito em termos das chamadas excitações elementares. Elas constituem a resposta do material a uma dada perturbação e o conhecimento desta resposta leva às propriedades do sólido. Assim, há uma excitação coletiva ligada à vibração da rede, que gera o conceito de fônon; há o plasmon, também uma excitação coletiva, desta vez associada ao movimento de elétrons; há excitações coletivas de spin, as magnons, entre outras. Neste trabalho, estamos interessados no éxciton, que é definido como o par elétron-buraco ligado que interage através de um potencial coulombiano. O processo de absorção de um fóton em uma transição entre bandas cria um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência. A natureza atrativa dessas partículas aumenta a probabilidade de formação do éxciton e aumenta a taxa de transição óptica. Os efeitos excitônicos são fundamentais para o estudo das propriedades ópticas de um material.

Há dois tipos básicos de éxcitons [11]: os éxcitons livres, conhecidos como éxcitons de Wannier-Mott, e os éxcitons fortemente ligados, conhecidos como éxcitons de Frenkel. Ambos são ilustrados na Figura 7. Nela, são mostradas um par elétron-buraco orbitando ao redor um do outro dentro do cristal. (a) Éxcitons de Wannier-Mott possuem um raio

grande que engloba muitos átomos enquanto (b) éxcitons de Frenkel têm raio pequeno, comparável ao tamanho da célula unitária.

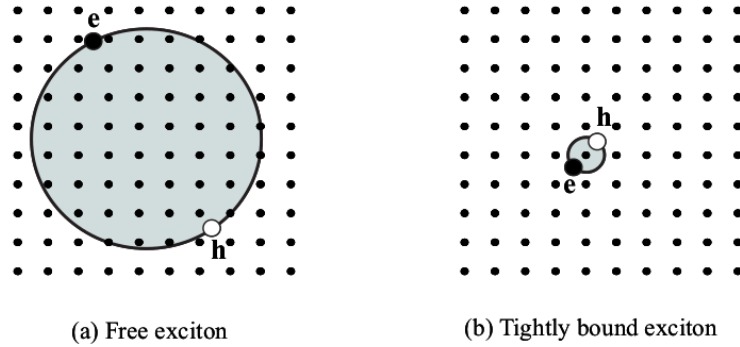


Figura 7 – Ilustração dos dois tipos de éxcitons: (a) éxciton livre, conhecido como éxciton de Wannier-Mott; (b) éxciton fortemente ligado, também chamado de éxciton de Frenkel. Os pontos pretos são átomos dentro do cristal. Imagem extraída da referência [11].

A seguir, apresentaremos mais detalhadamente o modelo de éxciton fracamente ligado, o éxciton de Wannier-Mott, que ilustra tais efeitos através de uma analogia com estados eletrônicos em um átomo de hidrogênio. Na sequência, será descrito brevemente o modelo do Frenkel. Para encerrar este capítulo, traremos uma discussão sobre éxcitons em nanotubos de carbono.

2.5.1 Éxcitons e propriedades ópticas - o modelo de Wannier

No modelo de Wannier, assume-se que a constante dielétrica do material seja grande o suficiente para que a separação elétron-buraco fique bem acima do parâmetro de rede [12], conforme mostrado na Figura 7(a). Portanto, pode-se dizer que o éxciton livre é um par elétron-buraco fracamente ligado. Um modelo para a descrição do par é construído assumindo uma interação coulombiana mediada pela constante dielétrica ϵ do material, além da aproximação de massas efetivas do elétron m_e^* e do buraco m_h^* , que leva à equação:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_{eh}|} \right] \psi = E\psi . \quad (2.50)$$

Nesta equação $\mathbf{r}_{eh} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h = \mathbf{r}$ é a distância relativa entre o elétron e o buraco. Para tratar este problema, além das coordenadas relativas \mathbf{r} , introduzimos também as coordenadas do centro de massa

$$\mathbf{R} = (m_e^* \mathbf{r}_e + m_h^* \mathbf{r}_h) \frac{1}{M^*} ,$$

com M^* sendo a soma das massas efetivas do elétron e do buraco.

Assim, chega-se à um hamiltoniano da forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.51)$$

onde μ é a massa reduzida obtida por

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}.$$

A função de onda $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, presente na equação (2.51), pode ser escrita como um produto de duas funções, uma função dependente do movimento do centro de massa $g(\mathbf{R})$ e outra função dependente do movimento relativo entre o elétron e o buraco $f(\mathbf{r})$ [12]:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = g(\mathbf{R})f(\mathbf{r}).$$

A função $g(\mathbf{R})$ é dada pela equação característica de ondas planas pois descreve o movimento livre do centro de massa, cuja solução é:

$$g(\mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}).$$

Substituindo $g(\mathbf{R})$ na equação para $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, a função $f(\mathbf{r})$ possuirá uma equação associada à ela da forma:

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2M^*} + \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] f(\mathbf{r}) = E f(\mathbf{r}), \quad (2.52)$$

ou

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] f(\mathbf{r}) = \left[E - \frac{\hbar^2 k^2}{2M^*} \right] f(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

A equação anterior tem caráter hidrogenóide, com massa μ e constante dielétrica ϵ/ϵ_0 , para cada k . As energias $E_n(k)$ serão dadas por:

$$E_n(\mathbf{k}) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M^*}. \quad (2.54)$$

Assim, escrevemos a função de onda total como

$$\psi_{nlm\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}\mathbf{r})} f_{nlm}(\mathbf{r}). \quad (2.55)$$

Ao variar \mathbf{k} , através das energias hidrogenóide, obtemos uma banda de energias referente à cada estado hidrogenóide (nlm).

Esta teoria pode levar à um espectro de absorção óptica direta, que consiste em uma série de linhas abaixo do limite de absorção do cristal [12]. A absorção se dá, então, em uma energia pouco abaixo do gap de energia. O quão abaixo será determinado pela energia

de ligação do éxciton (da ordem de 10 mV). Para melhor visualização desta série de linhas, a Fig. 8 mostra o espectro de éxciton do Cu_2O , bem descrito pela teoria hidrogenóide. O espectro de absorção direta apresenta dois picos em $\mathbf{k} = 0$, para $n = 2$ e $n = 3$. Podemos ainda perceber que o caso $n = 1$ não é mostrado pois não ocorre uma transição na mesma banda.

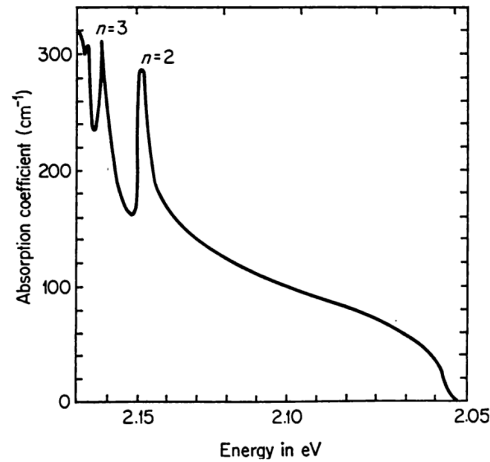


Figura 8 – Espectro de absorção do Cu_2O . Imagem extraída da referência [12].

O modelo de éxciton livre não se aplica quando a separação entre o elétron e o buraco é comparável às distâncias interatômicas [12]. Isso ocorre em materiais com grande gap de energia que apresentam constantes dielétricas pequenas e grandes massas efetivas. Esse tipo de éxciton fortemente ligado é chamado de éxciton de Frenkel. Conforme mostrado na Figura 7(b), éxcitons de Frenkel são localizados nos sítios atômicos no qual são criados. Eles podem se propagar através do cristal "saltando" de um sítio à outro. Devido ao seu raio pequeno, esse tipo de éxciton possui uma energia de ligação grande, com valores entre 0.1 eV e poucos eV.

A teoria para tratar os éxcitons de Frenkel exige técnicas mais sofisticadas do que o modelo de éxcitons livres. O cálculo exigido é mais complicado devido ao forte acoplamento entre os éxcitons e a rede cristalina. Deve-se então, construir diretamente funções de Bloch a partir de uma função de onda que representa a promoção de um elétron a um estado excitado. O modelo desenvolvido a partir daí leva a resultados que descrevem os éxcitons de Frenkel.

2.5.2 Éxcitons em materiais de baixa dimensionalidade

Um dos resultados [6] que primeiro mostrou a importância da inclusão de efeitos excitônicos na descrição de propriedades ópticas de estruturas de baixa dimensionalidade foi a solução do chamado “problema da razão” associado ao espectro de nanotubos de carbono semicondutores: a razão entre as energias de transição correspondentes aos dois primeiros

pares de singularidades de van Hove foi medida como sendo $E_{22}/E_{11} \sim 1.51$, enquanto os métodos tight-binding, que descreviam bem a estrutura eletrônica dos nanotubos, previa um valor aproximadamente igual a 2.0.

No experimento, nanotubos eram isolados em micelas formadas por moléculas de “sodium dodecyl sulfate”, (SDS). O espectro de absorção era nitidamente dominado por uma série de transições entre bandas denominadas E_{11} , E_{22} , etc., e que eram associadas a singularidades de van Hove. A excitação óptica de um nanotubo semicondutor na transição correspondente à segunda singularidade é seguida de uma relaxação eletrônica e emissão na região da primeira transição (E_{11}). Monitorando a intensidade de emissão em E_{11} em função da excitação em torno de E_{22} , foi possível identificar a energia de transição E_{22} , chegando ao valor da razão citado no parágrafo anterior.

O problema da razão foi resolvido pela inclusão de efeitos excitônicos através da solução da equação de Bethe-Salpeter. Os cálculos [7] mostraram também que os valores das energias de ligação dos éxcitons, aproximadamente 1.00 eV, eram da ordem de dez vezes maiores que os encontrados em materiais semicondutores 3D. A Fig. 9 ilustra, para o nanotubo semicondutor (8,0), (a) estrutura de bandas com transições indicadas e (b) espectro óptico com e sem inclusão da interação elétron-buraco, evidenciando as observações feitas acima.

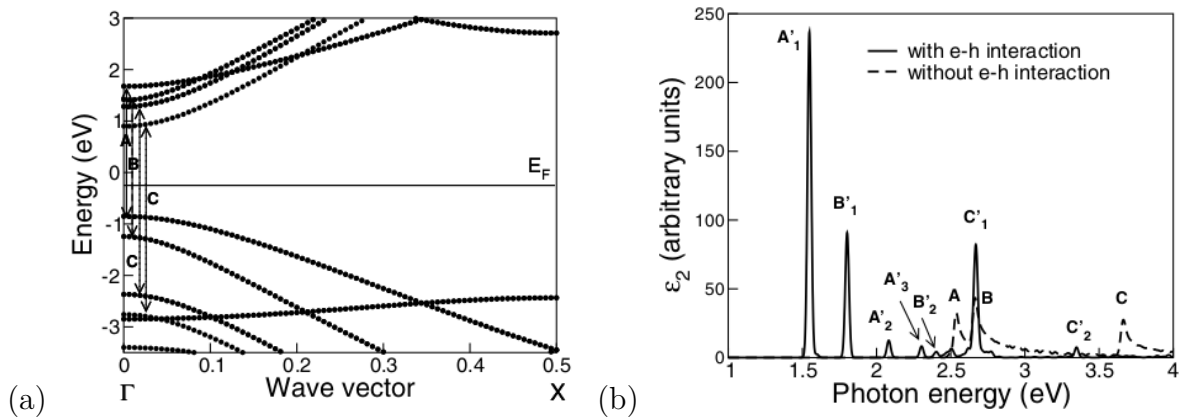


Figura 9 – (a) Estrutura de bandas de quasipartícula e (b) espectro óptico para o nanotubo semicondutor (8,0). [7]

Em materiais 2D, a importância de efeitos excitônicos também tem sido extensivamente investigada. Nesses materiais, como nos nanotubos acima descritos, a combinação de forte interação coulombiana com blindagem eletrostática reduzida devido à baixa dimensionalidade leva a energias de ligação relativamente altas para os pares elétron-buraco [13]. Por exemplo, resultados experimentais de absorção óptica mostram que monocamadas de WS_2 e WSe_2 [14] apresentam energias de ligação de 0.83 e 0.79 eV, respectivamente. Resultados teóricos baseados nas abordagens GW-BSE corroboram esses resultados. Assim, para monocamadas de fosforeno [15], os cálculos indicam energia de ligação de 0.78 eV,

com um gap de energia GW de 2.00 eV (comparado com 0.90 eV obtido por DFT); para MoS_2 [16], o gap DFT de 1.74 eV é corrigido para 2.78 eV no cálculo GW, e a energia de ligação calculada para o éxciton é de 0.96 eV.

3 Aproximação GW

Neste capítulo, apresentaremos alguns conceitos referentes à notação e às ferramentas necessárias no estudo de problemas de muitos corpos. Na teoria de sistemas interagentes, a função de Green desempenha papel crucial, atuando como propagador de partículas. A discussão se inicia com as funções de Green de uma partícula e, em seguida, tratamos de funções de Green para muitos corpos, até chegarmos nas equações de Hedin. Ao longo deste capítulo, a referência base utilizada será o livro “*Many Body Theory of Solids: An Introduction*” (1984) de John C. Inkson [17]. Também será utilizada como referência complementar o trabalho de F. Antiarsenina e O. Gunnarsson, intitulado “*The GW method*” (1998) [18].

Veremos, sobretudo, como o estabelecimento de uma equação de movimento para a função de Green de muitos corpos é capaz de levar a uma descrição para o termo do hamiltoniano que representa a interação entre as partículas. Essa interação será então descrita a partir da função dielétrica e da própria função de Green. O potencial coulombiano blindado W e a função de Green G dão nome à abordagem - o método GW.

3.1 Função de Green

Um dos principais conceitos de nosso interesse é o referente à função de Green. Mostraremos aqui sua importância na busca de soluções particulares de equações diferenciais. Para isso, seja uma equação na forma:

$$[H(\mathbf{r}) - E] \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.1)$$

sendo $H(\mathbf{r})$ um operador hermitiano qualquer independente do tempo. Definimos a função de Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ como solução da equação:

$$[H(\mathbf{r}) - E] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (3.2)$$

que satisfaz as mesmas condições de contorno da função $\psi(\mathbf{r})$, mas com uma informação adicional sobre a posição arbitrária \mathbf{r}' . Assim definida, a função de Green fornece uma solução particular para uma equação diferencial não-homogênea. Para ver isso, seja:

$$[H(\mathbf{r}) - E] \psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}), \quad (3.3)$$

sendo $f(\mathbf{r})$ uma função conhecida. Em termos de $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$, sua solução particular é:

$$\psi(\mathbf{r}) = - \int f(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) d\mathbf{r}', \quad (3.4)$$

que pode ser facilmente verificada [17] com o auxílio da equação (3.2). Então, o problema de encontrar uma solução para a equação passa a ser o de encontrar a função de Green para o problema. Importante salientar que existem infinitas soluções para a eq. (3.2). Isso permite escolher a função de Green apropriada de acordo com cada problema, obedecendo apenas as condições de contorno impostas pelo mesmo.

Considerando agora que a equação diferencial seja a equação de Schödinger com $H(\mathbf{r})$ independente do tempo, e a função $f(\mathbf{r})$ seja definida como:

$$f(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}),$$

com $V(\mathbf{r})$ sendo um potencial fraco, podemos obter uma solução perturbativa na forma:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int d(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}'). \quad (3.5)$$

Nessa equação, $\psi_0(\mathbf{r})$ é a solução da equação homogênea correspondente. A particularidade aqui, que sugere uma solução iterativa, é que $\psi(\mathbf{r})$ aparece na própria função $f(\mathbf{r})$.

Em uma primeira iteração, fazendo a substituição $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_0(\mathbf{r})$ na integral do lado direito da equação anterior, temos:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int d(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)V(\mathbf{r}')\psi_0(\mathbf{r}'). \quad (3.6)$$

Para efeito de simplicidade na notação, escrevemos a equação acima na forma matricial:

$$\psi = \psi_0 + \mathbf{GV}\psi_0. \quad (3.7)$$

Continuando o processo iterativo até que tenhamos infinitos termos, obtemos a chamada equação de Dyson:

$$\psi = \psi_0 + \mathbf{GV}\psi_0 + \mathbf{GVGV}\psi_0 + \mathbf{GVGVGV}\psi_0 + \dots, \quad (3.8)$$

ou

$$\psi = \psi_0 + \mathbf{GV} [\psi_0 + \mathbf{GV}\psi_0 + \mathbf{GVGV}\psi_0 + \dots], \quad (3.9)$$

que pode ser escrita como:

$$\psi = \psi_0 + \mathbf{GV}\psi. \quad (3.10)$$

Note que a eq. 3.10 é equivalente a eq. 3.5.

3.2 Expansão da função de Green

Antes de partirmos para o problema dependente do tempo, vamos obter uma expansão para a função de Green em termos de uma base de autofunções. Em termos dos

autovalores E_n e da base de autofunções $\psi_n(\mathbf{r})$ do hamiltoniano definidos pela equação (com as condições de contorno pertinentes):

$$[H(\mathbf{r}) - E_n]\psi_n(\mathbf{r}) = 0,$$

a função de Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ pode ser expandida como

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_{n,n'} G_{nn'} \psi_n(\mathbf{r}) \psi_{n'}^*(\mathbf{r}'). \quad (3.11)$$

Resta encontrarmos apenas os coeficientes $G_{nn'}$ da expansão. Para tal, recorreremos à equação utilizada para definir a função de Green [eq. (3.2)]:

$$[H(\mathbf{r}) - E] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = [H(\mathbf{r}) - E] \sum_{n,n'} G_{nn'} \psi_n(\mathbf{r}) \psi_{n'}^*(\mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (3.12)$$

$$[H(\mathbf{r}) - E] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_{n,n'} [E_n - E] G_{nn'} \psi_n(\mathbf{r}) \psi_{n'}^*(\mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.13)$$

A relação de ortogonalidade para as autofunções ψ_n é escrita como:

$$\sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.14)$$

Comparando as equações (3.13) e (3.14), os coeficientes da expansão $G_{nn'}$ são encontrados valendo

$$G_{nn'} = \frac{\delta_{nn'}}{E - E_n} \quad (3.15)$$

Substituindo os coeficientes obtidos na equação (3.11) a função de Green é escrita na forma:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}')}{E - E_n}, \quad (3.16)$$

que representa a expansão de G em termos da base de autovalores $\{\psi_n\}$.

3.3 Função de Green dependente do tempo

Consideramos agora a dependência temporal no problema. Seja a equação diferencial:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (3.17)$$

definimos uma nova função de Green também dependente do tempo através da equação

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (3.18)$$

Uma vez que o hamiltoniano $H(\mathbf{r})$ não é uma função temporal, a função de Green dependerá somente da diferença $t - t'$. Além disso, a solução da equação anterior pode

ser escrita como um produto de uma função independente do tempo e exponenciais com dependência temporal. Através de uma transformada de Fourier, obtemos:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \frac{1}{2\pi} \int dE G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) e^{-iE(t-t')/\hbar}. \quad (3.19)$$

Esta equação pode ser vista como a solução da equação (3.18) e, substituindo a equação (3.16) no integrando da equação acima, encontramos uma integral indefinida no plano real. Avaliamos tal integral fazendo uma extensão no plano complexo e introduzindo uma condição de contorno temporal através da adição de de uma pequena parte imaginária nos polos da função de Green, de modo que esta é escrita como:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}')}{E - E_n \pm i\varepsilon}. \quad (3.20)$$

Para o caso em que o sinal de $i\varepsilon$ é positivo, move-se o pólo na direção negativa no plano complexo, faz-se um contorno de semi-circunferência na parte inferior do polo, obtendo um resultado não-nulo para $t > t'$. Tal contorno define a função de Green retardada $G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$. Quando o sinal é negativo, o polo se move para a parte superior do plano complexo, conforme mostrado na Figura 10. Este contorno tem resultado não-nulo para $t < t'$ e define a função de Green avançada $G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$. Por fim, as expressões das duas novas funções de Green são dadas por:

$$G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \sum_n \psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}') e^{-iE_n(t-t')/\hbar} \quad (t > t') \quad (3.21)$$

$$G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \sum_n \psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}') e^{iE_n(t-t')/\hbar} \quad (t < t') \quad (3.22)$$

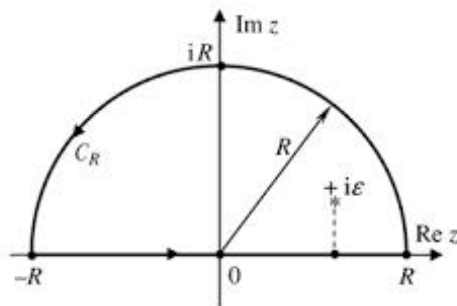


Figura 10 – Plano complexo mostrando o pólo da função de Green cujo sinal da parte imaginária é negativo. O contorno se fecha na parte superior do plano.

3.4 Algumas propriedades da função de Green

Para a descrição de sistemas quânticos é necessário o cálculo das autofunções e dos autovalores obtidos através da solução de uma equação de Schrodinger. A partir deles, obtemos os observáveis de interesse por meio do cálculo de valores esperados de diversos

operadores. Muitas dessas quantidades podem ser elaboradas a partir das funções de Green [17]. Listamos algumas propriedades que ilustram isso:

- Autovalores

A equação (3.16) mostra que os pólos da função de Green E coincidem com os autovalores do sistema:

$$E = E_n.$$

- Matriz Densidade

Iniciamos essa análise considerando a função de Green avançada, com foco em sua parte imaginária:

$$\text{Im } G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \text{Im} \left[\sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}')}{E - E_n - i\varepsilon} \right]. \quad (3.23)$$

Com a utilização da identidade

$$\frac{1}{\omega \pm i\varepsilon} = P \left(\frac{1}{\omega} \right) \pm i\pi\delta(\omega), \quad (3.24)$$

a equação (3.23) se torna

$$\text{Im } G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \pi \sum_n \psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}') \delta(E - E_n). \quad (3.25)$$

Nessa equação, identificamos a definição de matriz densidade:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \pi \sum_n \psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}') \delta(E - E_n). \quad (3.26)$$

De forma análoga à função de Green avançada, obtemos uma relação entre a função de Green retardada e a matriz densidade:

$$\text{Im } G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = -\pi \sum_n \psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}') \delta(E - E_n). \quad (3.27)$$

Por fim escrevemos

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \frac{1}{2\pi} \text{Im} [G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) - G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)] \quad (3.28)$$

Através das funções de Green avançada e retardada, é possível obter a matriz densidade do sistema.

- Propagação

A função de Green dependente do tempo atua como um propagador de partículas no sistema [17]. Para ver isso, supomos que conheçamos a função de onda do sistema

no ponto \mathbf{r}' , t' . Então, podemos obter a função de onda na posição \mathbf{r} num tempo t posterior através da integral

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \Psi(\mathbf{r}', t). \quad (3.29)$$

Para verificar essa equação, fazemos uso da função de Green retardada descrita na equação (3.21), substituindo-a na equação acima, que se torna

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') e^{-iE_n(t-t')/\hbar} \Psi(\mathbf{r}', t). \quad (3.30)$$

A função de onda $\Psi(\mathbf{r}', t')$ pode ser expandida em termos de autofunções:

$$\Psi(\mathbf{r}', t') = \sum_m \alpha_m \psi_m(\mathbf{r}') e^{-iE_m t'/\hbar}, \quad (3.31)$$

com α_m sendo os coeficientes dessa expansão. Substituindo na equação (3.30) temos:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \sum_{n,m} \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') e^{-iE_n(t-t')/\hbar} \alpha_m \psi_m(\mathbf{r}') e^{-iE_m t'/\hbar}. \quad (3.32)$$

Reorganizando os termos de modo a retirar da integral aqueles que não possuem dependência de \mathbf{r}' , obtemos:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n,m} \alpha_m \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \left[\int d\mathbf{r}' \psi_n^*(\mathbf{r}') \psi_m(\mathbf{r}') \right] e^{i(E_n - E_m)t'/\hbar}. \quad (3.33)$$

O termo entre colchetes é a relação de ortogonalidade das autofunções:

$$\int d\mathbf{r}' \psi_n^*(\mathbf{r}') \psi_m(\mathbf{r}') = \delta_{n,m}.$$

Então,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n \alpha_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (3.34)$$

Portanto, a função de Green nos dá a evolução temporal da função de onda, ou seja, descreve a propagação de uma partícula guiada por uma função de onda. É válido salientar que essa propagação é inteiramente causal, de modo que uma vez que a função de onda $\Psi(\mathbf{r}', t')$ é conhecida, sempre obtemos $\Psi(\mathbf{r}, t)$ num tempo posterior.

3.5 Função de Green de muitos corpos

A fim de definir a função de Green de muitos corpos, introduzimos os operadores de campo $\hat{\psi}(\mathbf{r}, t)$ e $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t)$, construídos a partir dos operadores de aniquilação $\hat{b}_m(t)$ e criação $\hat{b}_m^\dagger(t)$:

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}, t) = \sum_m \phi_m(\mathbf{r}) \hat{b}_m(t), \quad (3.35)$$

e

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) = \sum_m \phi_m(\mathbf{r}) \hat{b}_m^\dagger(t). \quad (3.36)$$

Esses operadores atuam sobre a função de onda na representação de número de ocupação. As funções $\{\phi_m\}$ são definidas a partir de uma base e introduzem a dependência espacial nos operadores. Tais operadores satisfazem relações de anticomutação ou comutação, dependendo de as partículas serem férmions ou bósons, respectivamente. Para férmions, temos:

$$\{\hat{\psi}(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t)\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'); \quad (3.37)$$

$$\{\hat{\psi}(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}(\mathbf{r}', t)\} = 0; \quad (3.38)$$

$$\{\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t)\} = 0. \quad (3.39)$$

A função de Green de muitos corpos é definida [17] a partir dos operadores de campo e do estado fundamental de N elétrons como:

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') &= -i \langle N | T [\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{r}', t')] | N \rangle \\ &= \begin{cases} \langle N | \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{r}', t') | N \rangle & t > t' \text{ (elétron)} \\ -\langle N | \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{r}', t') \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}, t) | N \rangle & t < t' \text{ (hole)}. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.40)$$

No caso em que $t > t'$, a função de Green é interpretada como a amplitude de probabilidade que um elétron adicionado em \mathbf{r}' se propague até \mathbf{r} e, para $t < t'$, a amplitude de probabilidade que um buraco criado se propague de \mathbf{r} para \mathbf{r}' . Para efeito de simplicidade, realizamos uma troca de variáveis de modo a incluir o índice de spin como uma variável. Então, escrevemos $x = \mathbf{r}, \alpha$ e $x' = \mathbf{r}', \beta$, de modo que:

$$\sum_{spin} \int d\mathbf{r} \rightarrow \int dx.$$

Assim, a Função de Green se torna:

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') &= -i \langle N | \hat{\psi}(x, t) \hat{\psi}^\dagger(x', t') | N \rangle \\ &= G(x, t, x', t') \end{aligned} \quad (3.41)$$

A equação para a função de Green (3.40) pouco se parece com aquela apresentada na seção (3.3). Para representar a função de Green como uma expansão de autofunções (assim como nessa seção citada), escrevemos os operadores de campo na forma:

$$\hat{\psi}(x, t) = \sum_m \phi_m(x) e^{-iE_m t/\hbar} \hat{c}_m, \quad (3.42)$$

e substituímos na equação (3.40), juntamente com seu complexo conjugado $\hat{\psi}^\dagger(x, t)$, de modo a obter:

$$G(x, t, x', t') = -i \sum_{l,m} \phi_l(x) \phi_m^*(x') e^{[-i(E_l t - E_m t')]/\hbar} [\langle N | \hat{c}_l \hat{c}_m^\dagger | N \rangle \theta(t - t') - \langle N | \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_l | N \rangle \theta(t' - t)] \quad (3.43)$$

A função $\theta(\tau)$ é chamada de função degrau. Ela assume o valor de 1 para $\tau \geq 0$ e 0 para $\tau < 0$. Considerando que há um nível máximo m_F para os estados ocupados por elétrons, de tal forma que acima desse nível tenhamos apenas estados desocupados, podemos chegar à seguinte equação:

$$G(x, t, x', t') = -i \sum_{m > m_F} \phi_m(x) \phi_m^*(x') e^{[-iE_m(t-t')]/\hbar} \theta(t-t') \\ + i \sum_{m < m_F} \phi_m(x) \phi_m^*(x') e^{[-iE_m(t-t')]/\hbar} \theta(t'-t). \quad (3.44)$$

Agora, a função de Green de muitos corpos tem a forma de função de Green de uma partícula, que separa estados ocupados de estados desocupados. Na seção (3.3) as funções de Green retardada e avançada foram introduzidas para lidar com uma transformada energia-tempo indefinida, mas agora introduzimos uma nova condição de contorno separando os estados ocupados e desocupados. Essa condição de contorno é uma Função de Green ordenada no tempo.

3.5.1 Valores esperados e a função de Green

Outra importante propriedade da função de Green é sua utilização para o cálculo de valores esperados [17]. Em termos dos operadores de campos, temos um operador de uma partícula:

$$\hat{J}(t) = \int dx \hat{\psi}^\dagger(x, t) \hat{J}(x) \hat{\psi}(x, t). \quad (3.45)$$

Considerando um sistema de N partículas, o valor esperado para esse operador é

$$\langle J \rangle = \int dx \langle N | \hat{\psi}^\dagger(x, t) \hat{J}(x) \hat{\psi}(x, t) | N \rangle. \quad (3.46)$$

Sabendo que $J(x)$ não opera em $|N\rangle$ e $\psi^\dagger(x', t)$ não opera sobre $J(x)$, com o auxílio de regras de comutação, reescrevemos o valor esperado na forma:

$$\langle J \rangle = \pm \lim_{\substack{x \rightarrow x' \\ t \rightarrow t + \delta}} \left[\int dx \hat{J}(x) \langle N | \hat{\psi}(x, t) \hat{\psi}^\dagger(x', t) | N \rangle \right] \quad (3.47)$$

Os sinais + e - referem-se a bósons e férmions, respectivamente. No lado direito da igualdade acima identificamos a função de Green definida na equação (3.40), de modo que finalmente possamos escrever o valor esperado de um operador de uma partícula através da função de Green:

$$\langle J \rangle = \pm \lim_{\substack{x \rightarrow x' \\ t \rightarrow t + \delta}} \left[\int dx \hat{J}(x) G(x, t, x', t') \right] \quad (3.48)$$

Então, uma vez que tenhamos a função de Green podemos calcular o valor esperado de qualquer operador de uma partícula.

3.5.2 Equação de movimento para a Função de Green

Definida a função de Green, passamos agora ao seu cálculo através da equação de movimento. Iniciamos essa análise com um caso muito importante de gás de Fermi interagente. A hamiltoniana para este caso é:

$$\hat{H}(x_1, t_1) = \hat{H}_0(x_1) + v(x_1, x_2) \delta(t_1 - t_2), \quad (3.49)$$

ou seja, o hamiltoniano \hat{H} é formado pelo hamiltoniano de um elétron \hat{H}_0 e um termo de interação coulombiana $v(x_1, x_2)$. Partindo da equação de movimento do operador de campo na representação de Heisenberg:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t_1} \hat{\psi}(x_1, t_1) = [\hat{H}, \hat{\psi}(x_1, t_1)], \quad (3.50)$$

chega-se à equação de movimento para a função de Green:

$$\begin{aligned} \hbar \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2) = & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) \right] G_1(x_1, t_1, x_2, t_2) + \\ & + \int dx_3 v(x_1, x_3) \langle N | \hat{\psi}^\dagger(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(x_2, t_2) | N \rangle. \end{aligned} \quad (3.51)$$

O segundo termo do lado direito da equação (3.51) apresenta dois operadores de aniquilação e dois operadores de criação. Diante disso, ele descreve a propagação de duas partículas. Tal termo representa um caso especial da função de Green de duas partículas, definida de forma geral como

$$G_2(1, 2, 3, 4) = - \langle N | \hat{\psi}(1) \hat{\psi}(3) \hat{\psi}^\dagger(4) \hat{\psi}^\dagger(2) | N \rangle. \quad (3.52)$$

O índice (1) é uma notação abreviada que significa $(1) \rightarrow (x_1, t_1)$ (Esta notação será utilizada mais vezes ao longo do texto). Assim, a equação de movimento da função de Green de uma partícula depende da função de Green de duas partículas, cuja equação de movimento dependerá da função de Green de três partículas, e assim por diante. Podemos decompor uma função de Green de duas partículas em uma soma de produtos de funções de Green de uma partícula, considerando os casos permitidos pelo ordenamento temporal, conforme mostrado na Figura 11 e descrito na equação abaixo:

$$\begin{aligned} G_2(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_1; x_3, t_1^+) = & G_1(x_1, t_1, x_2, t_2) G_1(x_3, t_1, x_3, t_1^+) + \\ & + G_1(x_1, t_1, x_3, t_1^+) G_1(x_3, t_1, x_2, t_2). \end{aligned} \quad (3.53)$$

Na equação (3.53) surge um índice superescrito + que está atrelado ao ordenamento temporal. No caso, significa dizer que $t_1^+ = t_1 + \delta t$, ou seja, t_1^+ é um tempo posterior à t_1 , acrescido de um infinitesimal δt . Tal índice aparecerá outras vezes no texto e deve ser

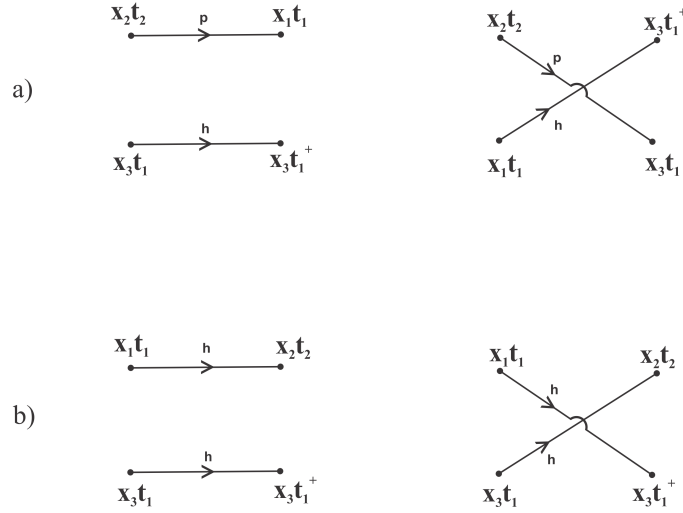


Figura 11 – Casos possíveis para a função de Green de duas partículas, condicionado pelo ordenamento temporal. (a) Casos referentes à $t_1 > t_2$ e (b) casos onde $t_2 > t_1$. Os símbolos p e h significam elétron (*particle*) e buraco (*hole*), respectivamente. Imagem baseada na referência [17].

interpretado de forma análoga à apresentada aqui. Como uma aproximação, consideremos apenas o primeiro termo da equação (3.53). Substituindo-o em (3.51):

$$\left\{ \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) \right] + \left[i \int dx_3 v(x_1, x_3) G(x_3, t_1, x_3, t_1^+) \right] \right\} G(x_1, t_1, x_2, t_2) = \quad (3.54)$$

$$= \hbar \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2).$$

Essa equação se assemelha à uma equação de partícula independente, com o primeiro termo sendo de uma partícula não interagente, adicionado a um potencial dado por

$$\begin{aligned}
 -V(x_1, t_1) &= i \int dx_3 v(x_1, x_3) G(x_3, t_1, x_3, t_1^+) \\
 &= - \int dx_3 v(x_1, x_3) \langle N | \hat{\psi}^\dagger(x_3, t_1^+) \hat{\psi}(x_3, t_1) | N \rangle
 \end{aligned} \quad (3.55)$$

Identificamos como densidade eletrônica $\rho(x_3, t_1)$ o valor esperado acima, e então escrevemos

$$V(x_1, t_1) = - \int dx_3 v(x_1, x_3) \rho(x_3, t_1) = -V_H(x_1, t_1), \quad (3.56)$$

sendo V_H o potencial de Hartree dado por

$$V_H(x_1, t_1) = \int dx_3 v(x_1, x_3) \rho(x_3, t_1). \quad (3.57)$$

A aproximação de Hartree foi derivada à partir de um termo da função de Green

de duas partículas. Levando-se em conta ambos os termos, obtemos

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) - V_H(x_1, t_1) \right] G(x_1, t_1, x_2, t_2) + \int dx_3 v(x_1, x_3) G(x_1, t_1, x_3, t_1^+) G(x_3, t_1; x_2, t_2) = \hbar \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2), \quad (3.58)$$

O termo contendo a interação é um operador não local, ou seja, não conseguimos removê-lo conforme feito para encontrar o potencial de Hartree. Este termo está relacionado à interação de *exchange*, presente na aproximação de Hartree-Fock [17]. Portanto, a partir da equação de movimento da função de Green de uma partícula foi possível derivar dois primeiros termos que aparecem na descrição das interações entre as partículas.

3.6 Auto-energia

Conforme posto anteriormente, de forma iterativa, a equação de movimento da função de Green de duas partículas envolverá, no termo de interação, a função de Green de três partículas, e assim sucessivamente, de modo a gerar uma série infinita de equações acopladas que inclui todos os efeitos de interação [17]. Alternativamente, pode-se reunir todas essas interações em um operador, chamado de operador de auto-energia Σ , e escrever a equação como:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) - V(1) \right] G(1, 2) - \int d(3) \Sigma(1, 3) G(3, 2) = \hbar \delta(1 - 2), \quad (3.59)$$

em que

$$V(1) = \phi(1) + V_H(1) \quad (3.60)$$

é a soma de um potencial externo qualquer e do potencial de Hartree. Um detalhe importante e que será mais vezes explorado no texto é a variável de integração presente na integral envolvendo a auto-energia na equação (3.59). Nesta notação mais compacta, $d(3) = dt_3 dx_3$. Além disso, também foram compactadas as funções delta δ da seguinte maneira: $\delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2) = \delta(1 - 2)$.

Para melhor entendimento do significado físico do operador de auto-energia, realizamos uma transformada de Fourier na equação (3.59), transferindo a dependência temporal para uma dependência na frequência ω , fazendo com que a equação em questão se torne:

$$[\omega - \hat{H}_0(x_1) - V(x_1, \omega)] G(x_1, x_2, \omega) - \int dx_3 \Sigma(x_1, x_3, \omega) G(x_3, x_2, \omega) = \delta(x_1 - x_2) \quad (3.61)$$

Reescrevendo essa equação na forma matricial:

$$(\omega \mathbf{1} - H_0 - V - \Sigma) G = \mathbf{1}, \quad (3.62)$$

ou seja,

$$G^{-1} = (\omega \mathbf{1} - H_0 - V - \Sigma). \quad (3.63)$$

A equação para a inversa da função de Green de uma partícula não-interagente $G_{(0)}^{-1}$, ou seja, na ausência das interações presentes na auto-energia, é escrita como

$$G_{(0)}^{-1} = (\omega \mathbf{1} - \hat{H}_0 - V). \quad (3.64)$$

Logo,

$$G^{-1} = G_0^{-1} - \Sigma. \quad (3.65)$$

Diante deste resultado, vemos que os polos da função de Green interagente G diferem na energia dos pólos da função de Green não-interagente por Σ . Assim, a auto-energia pode ser considerada como uma contribuição referente às excitações do sistema à partir de efeitos de interação [17]. Através da equação (3.65), a auto-energia Σ conecta os sistemas interagente e não-interagente e traz consigo toda a informação sobre as interações do problema de muitos corpos. Na próxima seção, abordaremos um modo de calcular Σ além de dar um maior significado físico à auto-energia, através das equações de Hedin [1].

3.7 Equações de Hedin

Nessa seção, através da introdução de conceitos físicos como a blindagem, o termo de auto-energia será elaborado. Para isso, começamos pela equação de movimento para a função de Green de uma partícula na presença de um potencial externo ϕ :

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) - \phi(1) \right] G(1, 2) + \\ & + \int dx_3 v(x_1, x_3) \langle N | \hat{\psi}^\dagger(x_3, t_1^+) \hat{\psi}(x_3, t_1) \hat{\psi}(x_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(x_2, t_2) | N \rangle = \hbar \delta(1 - 3), \end{aligned} \quad (3.66)$$

onde o estado fundamental $|N\rangle$ e os operadores de campo $\hat{\psi}$ e $\hat{\psi}^\dagger$ têm dependência implícita desse potencial externo. Por meio do método da derivação funcional de Schwinger [19] [20], baseado em variações $\phi \rightarrow \phi + \delta\phi$, é possível encontrar uma relação entre a função de Green de duas partículas, o produto de duas funções de Green de uma partícula e uma derivada funcional em relação a ϕ da função de Green de uma partícula [17]:

$$\hbar \frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)} = G(1, 2)G(3, 3^+) - G_2(1, 2, 3, 3^+). \quad (3.67)$$

Uma relação desse tipo poderia ser esperada, uma vez que ao introduzir uma partícula ao sistema ocorre uma perturbação no mesmo. A reação do sistema a essa perturbação é, em particular, descrita por funções de Green de segunda ordem ou ordens superiores, o que está contido na equação (3.67). Isolando o termo contendo a função de Green de duas partículas na equação (3.66) e substituindo na mesma a equação (3.67),

vemos que

$$\begin{aligned}
i \int dx_3 v(x_1, x_3) G_2(1, 2, 3, 3^+) &= iG(1, 2) \int dx_3 v(x_1, x_3) G(3, 3^+) - \\
&\quad - i\hbar \int d(3) v(x_1, x_3) \delta(t_1 - t_3) \frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)} \\
&= -G(1, 2) V_H - i\hbar \int d(3) v(x_1, x_3) \delta(t_1 - t_3) \frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)}.
\end{aligned} \tag{3.68}$$

Novamente extraímos o potencial de Hartree a partir de um par de funções de Green de uma partícula. Comparando essa expressão com a equação (3.59), a que introduziu o conceito de auto-energia, obtemos

$$\begin{aligned}
\int d(3) \Sigma(1, 3) G(3, 2) &= i\hbar \int d(3) v(x_1, x_3) \delta(t_1 - t_3) \frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)} \\
&= i\hbar \int d(3) v(1, 3) \frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)}.
\end{aligned} \tag{3.69}$$

A partir da relação de identidade entre a função de Green de uma partícula G_1 e a sua inversa,

$$\int d(3) G^{-1}(1, 3) G(3, 2) = \delta(1 - 2), \tag{3.70}$$

ou

$$G^{-1}G = 1, \tag{3.71}$$

e da derivada funcional desta identidade em relação ao potencial externo ϕ

$$\frac{\delta(G^{-1}G)}{\delta \phi} = \frac{\delta G^{-1}}{\delta \phi} G + G^{-1} \frac{\delta G}{\delta \phi} = 0, \tag{3.72}$$

que nos leva a relação integral

$$\frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)} = - \int d(4)d(5) G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 5)}{\delta \phi(3)} G(5, 2), \tag{3.73}$$

podemos escrever a auto-energia Σ como:

$$\Sigma(1, 2) = -i \int d(3)d(4) v(1, 3) G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 2)}{\delta \phi(3)}. \tag{3.74}$$

Considerando novamente o potencial local $V(1)$ como uma soma da perturbação externa ϕ e o potencial de Hartree V_H , podemos aplicar uma regra da cadeia na derivada funcional presente na equação (3.74), a fim de escrevê-la na forma:

$$\Sigma(1, 2) = -i \int d(3)d(4)d(5) v(1, 3) G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 2)}{\delta V(5)} \frac{\delta V(5)}{\delta \phi(3)}. \tag{3.75}$$

Formalmente, a equação acima para Σ , quando inserida na equação (3.59) constitui uma solução para o problema [17]. No entanto, o problema pode ser melhor elaborado em

termos dos efeitos de blindagem, isto é, resposta dos elétrons com respeito ao potencial total. Para isso, definimos a inversa da resposta dielétrica como:

$$\epsilon^{-1}(1, 2) = \frac{\delta V(1)}{\delta \phi(2)}. \quad (3.76)$$

Sabendo que $V(1)$ é dado por:

$$V(1) = \phi(1) + \int dx_2 v(x_1, x_2) \rho(x_2, t_1), \quad (3.77)$$

então,

$$\epsilon^{-1}(1, 2) = \delta(1 - 2) + i \int dx_3 v(x_1, x_3) \frac{\delta \rho(x_3, t_1)}{\delta \phi(2)}. \quad (3.78)$$

Algumas definições podem ser feitas para facilitar a apresentação dos resultados. A primeira delas consiste na interação coulombiana blindada W , que sofre redução por efeitos de blindagem, e pode ser definida como:

$$W = \epsilon^{-1}v \rightarrow W(1, 2) = \int d(3) \epsilon^{-1}(1, 3)v(3, 2). \quad (3.79)$$

Definimos ainda duas quantidades, a polarização e a função vértex. A polarização P é definida como um propagador através da relação:

$$\epsilon(1, 2) = \delta(1, 2) - \int d(2)d(3) v(1, 3)P(3, 2), \quad (3.80)$$

ou, na forma mais compacta,

$$\epsilon = 1 - v P. \quad (3.81)$$

Na forma matricial, a equação (3.78) é escrita como:

$$\begin{aligned} \epsilon^{-1} &= \mathbf{1} + v \frac{\delta \rho}{\delta \phi} \\ &= \mathbf{1} + v \frac{\delta \rho}{\delta V} \frac{\delta V}{\delta \phi}. \end{aligned} \quad (3.82)$$

A partir da definição da inversa da resposta dielétrica [eq.(3.76)], escrevemos:

$$\epsilon^{-1} = \mathbf{1} + v \frac{\delta \rho}{\delta V} \epsilon^{-1}. \quad (3.83)$$

Multiplicando à direita toda a equação pela resposta dielétrica ϵ , obtemos:

$$\epsilon = \mathbf{1} - v \frac{\delta \rho}{\delta V}. \quad (3.84)$$

Comparando com a equação (3.81), temos que

$$P(1, 2) = \frac{\delta \rho(1)}{\delta V(2)} = -i \frac{\delta G(1, 1^+)}{\delta V(2)}, \quad (3.85)$$

ou, na forma integral,

$$P(1, 2) = i \int d(3)d(4)G(1, 3)\frac{\delta G^{-1}(3, 4)}{\delta V(2)}G(4, 1^+). \quad (3.86)$$

Finalmente, a função vertex é definida como:

$$\Gamma(1, 2; 3) = -\hbar \frac{\delta G^{-1}(1, 2)}{\delta V(3)}. \quad (3.87)$$

Em termos dessas definições, a auto-energia por ser reescrita (com variações em relação ao potencial total):

$$\Sigma(1, 2) = -i\hbar \int d(3)d(4)G(1, 3)W(1, 4)\frac{\delta G^{-1}(3, 2)}{\delta V(4)}. \quad (3.88)$$

Todo o processo acima pode ser resumido à resolução do conjunto de equações acopladas, chamadas de equações de Hedin [1]:

- Auto-energia:

$$\Sigma(1, 2) = i \int d(3)d(4) W(1, 4)G(1, 3)\Gamma(3, 2; 4)$$

- Função vertex:

$$\Gamma(1, 2; 3) = -\hbar \frac{\delta G^{-1}(1, 2)}{\delta V(3)}$$

- Polarização:

$$P(1, 2) = \frac{-i}{\hbar} \int d(3)d(4) G(1, 3)\Gamma(3, 4; 2)G(4, 1^+)$$

- Interação coulombiana blindada dinâmica:

$$W(1, 2) = \int d(3) \varepsilon^{-1}(1, 3)v(3, 2)$$

- Potencial local:

$$V(1) = \phi(1) - i \int d(3) v(1, 3)G(3, 3^+)$$

Para que tenhamos uma solução iterativa, necessitamos de uma função de Green de primeira ordem. Definimos a função de Green não-interagente $G_{(0)}$, como a solução da equação

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}(x_1) - V(1) \right] G_{(0)}(1, 2) = \hbar \delta(1 - 2), \quad (3.89)$$

e lembramos que sua relação com a função de Green G é estabelecida através da auto-energia:

$$G^{-1}(1, 2) = G_{(0)}^{-1}(1, 2) - \Sigma(1, 2). \quad (3.90)$$

De acordo com a equação (3.89), temos que a inversa da função de Green não-interagente vale:

$$G_{(0)}^{-1}(1, 2) = \frac{1}{\hbar} \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}(x_1) - V(1) \right] \delta(1 - 2). \quad (3.91)$$

Realizando uma derivada funcional por $\delta V(3)$ e multiplicando a equação acima por $(-\hbar)$, obtemos:

$$\begin{aligned} -\hbar \frac{\delta G_{(0)}^{-1}(1, 2)}{\delta V(3)} &= \frac{\delta V(1)}{\delta V(3)} \delta(1 - 2) \\ \Gamma_{(0)}(1, 2; 3) &= \delta(1 - 2) \delta(1 - 3) \end{aligned} \quad (3.92)$$

Substituindo a função vértex acima na expressão (3.86), obtemos uma primeira aproximação para a polarização:

$$P_{(0)}(1, 2) = -\frac{i}{\hbar} G_{(0)}(1, 2) G_{(0)}(2, 1^+). \quad (3.93)$$

Através da polarização, conforme obtido no conjunto de equações de Hedin, é possível obter a função resposta dielétrica ϵ e a interação blindada W . Com o auxílio da função vertex, conseguimos avaliar, em uma primeira aproximação, a auto-energia da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Sigma(1, 2) &= i \int d(3)d(4) W_{(0)}(1, 4) G_{(0)}(1, 3) \Gamma_{(0)}(3, 2; 4) \\ &= i \int d(3)d(4) W_{(0)}(1, 4) G_{(0)}(1, 3) \delta(2 - 3) \delta(3 - 4) \end{aligned} \quad (3.94)$$

$$\Sigma_{(1)}(1, 2) = i W_{(0)}(1, 2) G_{(0)}(1, 2).$$

Esta primeira aproximação para a auto-energia é conhecida como $G_{(0)}W_{(0)}$. Embora tal aproximação seja apenas o passo inicial da aproximação GW (GWA, do inglês *GW approximation*), ela apresenta resultados melhores em comparação aos cálculos DFT [21] [22].

3.8 Implementação Numérica

A implementação numérica do método GW parte da ideia de que as autofunções oriundas do cálculo DFT constituem uma aproximação adequada para descrever os estados de quasipartícula. Isso significa escrever a função de Green $G(E)$ como a seguinte expansão:

$$G(E) = \sum_{n, \mathbf{k}} \frac{|n\mathbf{k}\rangle \langle n\mathbf{k}|}{E - E_{n\mathbf{k}}^{qp} - i\varepsilon}, \quad (3.95)$$

supondo $|n\mathbf{k}\rangle$ autoestados de Kohn-Sham. Precisamos ainda das energias de quasipartículas, $E_{n\mathbf{k}}^{qp}$. Elas são obtidas [23] por perturbação sobre os autovalores de Kohn-Sham:

$$E_{n\mathbf{k}}^{qp} = E_{n\mathbf{k}}^{KS} + \varepsilon^{(1)},$$

com a correção em primeira ordem $\varepsilon^{(1)}$ dada por:

$$\varepsilon^{(1)} = \langle n\mathbf{k} | [\Sigma(E_{n\mathbf{k}}^{qp}) - V_{xc}^{KS}] | n\mathbf{k} \rangle. \quad (3.96)$$

Ainda, expandindo a auto-energia em primeira ordem e rearranjando termos, chega-se à expressão final para $E_{n\mathbf{k}}^{qp}$:

$$E_{n\mathbf{k}}^{qp} = E_{n\mathbf{k}}^{KS} + Z_{n\mathbf{k}} \langle n\mathbf{k} | [\Sigma(E_{n\mathbf{k}}^{qp}) - V_{xc}^{KS}] | n\mathbf{k} \rangle, \quad (3.97)$$

com,

$$Z_{n\mathbf{k}} = (\langle n\mathbf{k} | 1 - \Sigma'(E_{n\mathbf{k}}^{qp}) | n\mathbf{k} \rangle)^{-1}. \quad (3.98)$$

Por sua vez, a auto-energia é dada por:

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = i \int \frac{dE'}{2\pi} e^{-\delta E'} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E - E') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E), \quad (3.99)$$

na qual a interação coulombiana blindada W é:

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \omega) = \int d\mathbf{r}_3 \epsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \omega) v(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2). \quad (3.100)$$

Finalmente é necessário calcular a inversa da matriz dielétrica, o que é comumente feito dentro da chamada aproximação RPA (do inglês *random phase approximation*). De forma simplificada, ela consiste em assumir que o peso espectral de $Im(\epsilon^{-1})$ fica concentrado em distribuições do tipo delta de Dirac para cada elemento de matriz [24]:

$$Im [\epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)] = A_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}) [\delta(\omega - \tilde{\omega}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q})) - \delta(\omega + \tilde{\omega}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}))], \quad (3.101)$$

$$Re [\epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)] = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + \frac{\Omega_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \tilde{\omega}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}. \quad (3.102)$$

Três quantidades precisam ser determinadas: as amplitudes A , as forças de oscilação Ω e as posições $\tilde{\omega}$ dos polos. Elas são dadas por expressões do limite estático, regras de soma e relações de Kramer-Kranig.

4 Equação de Bethe-Salpeter

Neste capítulo, estamos interessados em excitações elétron-buraco $|N, 0\rangle \rightarrow |N, S\rangle$ que não alteram o número total de elétrons N do sistema. O conhecimento de tais excitações é crucial para o estudo das respostas ópticas dos materiais. Através da investigação da função de Green de duas partículas G_2 e sua equação de movimento, conhecida como equação de Bethe-Salpeter (BSE), podemos obter as excitações elétron-buraco. Para o desenvolvimento da teoria envolvendo a BSE, utilizamos como referências: “*Electron-hole excitations and optical spectra from first principles*”, de Michael Rohlfing e Steven G. Louie (2000) [5]; “*Chapter 2 - Predicting Materials and Properties: Theory of the Ground and Excited State*”, de Steven G. Louie (2006) [25]; “*Application of the Green’s functions method to the study of the optical properties of semiconductors*”, de Strinati (1998) [26].

4.1 Equação de Bethe-Salpeter

O interesse agora reside no entendimento da interação entre duas partículas - o elétron e o buraco -, pois essa interação é responsável pela formação dos éxcitons. Segundo o raciocínio feito no contexto dos cálculos GW, devíamos escrever e elaborar a equação de movimento para a função de Green de duas partículas a fim de reescrever essa interação. No entanto, um caminho mais direto consiste em introduzir a função correlação de duas partículas, que representa a diferença entre a função de Green de duas partículas e o produto de duas funções de Green de uma partícula [26]:

$$L(1, x't; 2, xt) \equiv -G_2(1, x't; 2, xt^\dagger) + G(1, 2)G(x't, xt^\dagger). \quad (4.1)$$

Ora, essa quantidade já foi discutida antes. De fato, ela representa, de acordo com a equação (3.67), a derivada funcional da função de Green de uma partícula em relação a variações no potencial $\delta\phi$:

$$\frac{\delta G(1, 2)}{\delta\phi(x, x', t)}.$$

Graças à relação entre a função de Green e sua inversa [eq.(3.73)], $\delta G/\delta\phi$ pode ser escrito como:

$$\frac{\delta G(1, 2)}{\delta\phi(x, x', t)} = - \int d(3)d(4) G(1, 3) \frac{\delta G^{-1}(3, 4)}{\delta\phi(x, x', t)} G(4, 2). \quad (4.2)$$

Substituindo a equação

$$G^{-1}(1, 2) = G_{(0)}^{-1}(1, 2) - \phi(1)\delta(t_1 - t_2) - \Sigma(1, 2),$$

que relaciona as inversas das funções de Green interagente e não interagente com a auto-energia, na presença de um potencial externo ϕ , obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(x, x', t)} &= \int d(3)d(4) G(1, 3)\delta(t_3 - t_4)\delta(t_4 - t)\delta(x_3 - x)\delta(x_4 - x')G(4, 2) + \\ &+ \int d(3)d(4) G(1, 3)\frac{\delta \Sigma(3, 4)}{\delta \phi(x, x', t)}G(4, 2). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Efetando a primeira integral e aplicando a seguinte regra da cadeia na segunda:

$$\frac{\delta \Sigma(3, 4)}{\delta \phi(x, x', t)} = \int d(5)d(6) \frac{\delta \Sigma(3, 4)}{\delta G(5, 6)} \frac{\delta G(5, 6)}{\delta \phi(x, x', t)}, \quad (4.4)$$

chegamos a uma expressão na forma:

$$\begin{aligned} \frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(x, x', t)} &= G(1, xt)G(x't, 2) + \\ &+ \int d(3)d(4)d(5)d(6) G(1, 3)\frac{\delta \Sigma(3, 4)}{\delta G(5, 6)}\frac{\delta G(5, 6)}{\delta \phi(x, x', t)}G(4, 2). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Na equação (4.5), identificamos

$$L(1, x't; 2, xt) = \frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(x, x', t)}$$

como a função correlação de duas partículas citada anteriormente e introduzimos

$$K(3, 5; 4, 6) = \frac{\delta \Sigma(3, 4)}{\delta G(6, 5)}$$

como a interação efetiva de duas partículas. Realizamos uma troca de variáveis,

$$xt \rightarrow 2'; \quad 2 \rightarrow 1'; \quad x't \rightarrow 2,$$

de modo que possamos reescrever a equação (4.5) na forma

$$L(1, 2; 1', 2') = G(1, 2') G(1', 2) + \int d(3456)G(1, 3)G(4, 1')K(3, 5; 4, 6)L(6, 2'; 5, 2'). \quad (4.6)$$

A equação (4.6) é uma das formas da equação de movimento da função de Green de duas partículas, conhecida como equação de Bethe-Salpeter (BSE) [5] [26]. Esta equação trata das excitações elétron-buraco $|N, 0\rangle \rightarrow |N, S\rangle$ que não alteram o número total de elétrons N , onde $|N, S\rangle$ representa o S -ésimo estado excitado. O estudo da resposta óptica dos materiais exige o conhecimento dessas excitações.

L, a função correlação de duas partículas, possui uma dependência de quatro variáveis temporais, referentes aos dois processos de criação e dois processos de aniquilação. Para reduzir este número de graus de liberdade, restringimos o problema a criações simultâneas e aniquilações simultâneas, de modo que tenhamos apenas duas variáveis

temporais independentes. Na ausência de campos externos, somente a diferença das duas variáveis temporais se torna relevante para a BSE [5]. Após a aplicação de uma transformada de Fourier energia-tempo em L , obtemos $L(1, 2; 1, 2'; \omega)$, com os índices (1), (2), etc, não mais contendo dependência temporal, restando posição e spin como graus de liberdade.

A partir da equação (4.6), podemos definir L_0 como

$$L_0(1, 2; 1', 2') = G(1, 2')G(2, 1').$$

Essa quantidade corresponde aos pares elétron-buraco quando a interação efetiva K está desligada. Assumindo que as quasipartículas (elétron e buraco) descrevem por completo as funções de Green de uma partícula, L_0 pode ser escrito como uma expansão de estados ocupados e desocupados:

$$L_0(1, 2; 1', 2'; \omega) = i \sum_{v,c} \left[\frac{\psi_c(\mathbf{r}_1)\psi_v^*(\mathbf{r}'_1)\psi_v(\mathbf{r}_2)\psi_c^*(\mathbf{r}'_2)}{\omega - (E_c - E_v)} - \frac{\psi_v(\mathbf{r}_1)\psi_c^*(\mathbf{r}'_1)\psi_c(\mathbf{r}_2)\psi_v^*(\mathbf{r}'_2)}{\omega + (E_c - E_v)} \right]. \quad (4.7)$$

Aqui v percorre os estados ocupados e c os estados desocupados.

Ao considerarmos as excitações elétron-buraco dadas por transições de vida-longa, podemos escrever a função correlação L de forma análoga à equação (4.7):

$$L(1, 2; 1', 2'; \omega) = i \sum_S \left[\frac{\chi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)\chi_S^*(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2)}{\omega - \Omega_S} - \frac{\chi_S(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2)\chi_S^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)}{\omega + \Omega_S} \right], \quad (4.8)$$

onde as amplitudes elétron-buraco $\chi_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ têm a forma

$$\chi_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\langle N, 0 | \psi^\dagger(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}) | N, S \rangle,$$

com S representando as excitações elétron-buraco correlacionadas do sistema com suas respectivas energias de excitação Ω_S . A amplitude elétron-buraco, também conhecida como autofunção de exciton no espaço real, descreve a correlação espacial de elétrons e buracos e pode ser expressa como [5]:

$$\chi_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{v,c} [A_{vc}^S \psi_c(\mathbf{r})\psi_v^*(\mathbf{r}') + B_{vc}^S \psi_v(\mathbf{r})\psi_c^*(\mathbf{r}')], \quad (4.9)$$

sendo $A_{v,c}^S$ e $B_{v,c}^S$ os coeficientes da expansão. A partir das equações (4.7), (4.8) e (4.9), a BSE [eq.(4.6)] se torna um problema de autovalores generalizado [5]

$$(E_c - E_v)A_{vc}^S + \sum_{v'c'} \mathbf{K}_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S)A_{v'c'}^S + \sum_{v'c'} \mathbf{K}_{vc,v'c'}^{AB}(\Omega_S)B_{v'c'}^S = \Omega_S A_{vc}^S, \quad (4.10)$$

$$\sum_{v'c'} \mathbf{K}_{vc,v'c'}^{BA}(\Omega_S)A_{v'c'}^S + (E_c - E_v)B_{vc}^S + \sum_{v'c'} \mathbf{K}_{vc,v'c'}^{BB}(\Omega_S)B_{v'c'}^S = -\Omega_S B_{vc}^S. \quad (4.11)$$

As equações acima formam uma estrutura de matriz, cujas diagonais são formadas pela diferença de energias de quasipartículas $(E_c - E_v)$ e os elementos de matriz da interação

K^{AA} e K^{BB} . Os elementos fora da diagonal são formados por K^{AB} e K^{BA} . Em algumas sistemas, estes elementos fora da diagonal pouco afetam nas energias de excitação [5]. Albrecht et al. [27] [28] [29] não encontraram influência significativa desses elementos no espectro de absorção do bluk do silício. Dessa forma, assumimos $K^{AB} = K^{BA} = 0$ e, por consequência disso, as equações (4.10) e (4.11) são independentes para A_{vc}^S e B_{vc}^S , com as mesmas excitações, diferindo apenas que as energias de excitação obtidas para B tem sinal negativo [5]. Portanto, considerando apenas uma delas:

$$(E_c - E_v)A_{vc}^S + \sum_{v'c'} \mathbf{K}_{vc,v'c'}(\Omega_S)A_{v'c'}^S = \Omega_S A_{vc}^S. \quad (4.12)$$

Os elementos de matriz $\mathbf{K}_{vc,v'c'} = \langle vc | \mathbf{K} | v'c' \rangle$, presentes na equação (4.12), descrevem a interação entre o elétron excitado e o buraco.

Uma boa aproximação para escrever os estados excitados $|N, S\rangle$ é expandi-los como uma combinação linear das configurações elétron-buraco não-interagentes. Tal expansão é conhecida como aproximação de Tamm-Dancoff [30] [31] [32] e é escrita como:

$$|N, S\rangle = \sum_v^{hole} \sum_c^{elec} A_{v,c}^S \hat{a}_v^\dagger \hat{b}_c^\dagger |N, 0\rangle = \sum_v^{hole} \sum_c^{elec} A_{v,c}^S |vc\rangle, \quad (4.13)$$

sendo \hat{a}_v^\dagger e \hat{b}_c^\dagger operadores de criação de buracos e elétrons, respectivamente.

Vamos agora tratar com mais detalhes a interação efetiva K entre o par elétron-buraco. Algumas vezes é conveniente destacar o termo referente à interação coulombiana na interação efetiva, extraíndo, assim, o termo de Hartree da auto-energia [5], de modo que possamos escrever K como:

$$K(3, 5; 4, 6) = \frac{\delta[V_H(3)\delta(3-4) + \Sigma(3, 4)]}{\delta G(6, 5)}. \quad (4.14)$$

Resolvendo cada termo desta soma separadamente, temos que:

- 1º termo

$$\begin{aligned} \frac{\delta[V_H(3)\delta(3-4)]}{\delta G(6, 5)} &= -i \delta(3-4) \int d(1)v(1, 3) \frac{\delta G(1, 1^+)}{\delta G(6, 5)} \\ &= -i \delta(3-4) \int d(1)v(1, 3)\delta(1-6)\delta(1^+ - 5) \\ &= -i \delta(3-4) \delta(5-6^+) v(3, 6) \end{aligned} \quad (4.15)$$

- 2º termo

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Sigma(3, 4)}{\delta G(6, 5)} &= i W(3, 4) \frac{\delta G(3, 4)}{\delta G(6, 5)} \\ &= i \delta(3-6) \delta(4-5) W(3, 4) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Nesse segundo termo, aplicamos a GWA para o operador de auto-energia Σ . Além disso, assumimos que a interação blindada W não depende da função de Green.

Portanto,

$$K(3, 5; 4, 6) = -i \delta(3 - 4) \delta(5 - 6^+) v(3, 6) + i W(3, 4) \delta(3 - 6) \delta(4 - 5) \quad (4.17)$$

$$K(3, 5; 4, 6) = K^x(3, 5; 4, 6) + K^d(3, 5; 4, 6) \quad (4.18)$$

O termo K^d , chamado de termo de interação direta, é responsável pela natureza atrativa da interação elétron-buraco e é ele que forma os estados elétron-buraco ligados [5] [25]. Tal termo envolve a interação blindada W , que surge através da aplicação da GWA à auto-energia Σ . O termo K^x , mais conhecido como termo de *exchange*, contém o termo de interação coulombiana v , obtido através do termo de Hartree, controla detalhes do espectro de excitação.

Os elementos de matriz da interação K são dados por [5]:

$$\begin{aligned} \langle v c | K^{AA,d}(\Omega_S) | v' c' \rangle &= \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \psi_c^*(\mathbf{x}) \psi_{c'}(\mathbf{x}) \psi_v(\mathbf{x}') \psi_{v'}^*(\mathbf{x}') \times \\ &\quad \times \frac{i}{2\pi} \int d\omega e^{-i\omega 0^+} W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times \\ &\quad \times \left[\frac{1}{\Omega_S - \omega - (E_c^{QP} - E_{v'}^{QP}) + i0^+} + \frac{1}{\Omega_S + \omega - (E_c^{QP} - E_v^{QP}) + i0^+} \right] \end{aligned} \quad (4.19)$$

e

$$\langle v c | K^{AA,x}(\Omega_S) | v' c' \rangle = \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \psi_c^*(\mathbf{x}) \psi_v(\mathbf{x}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{c'}(\mathbf{x}') \psi_{v'}^*(\mathbf{x}'). \quad (4.20)$$

O termo de interação direta K^d depende de uma integração na frequência. Para lidar com ela, expandimos a interação blindada W no modelo de *plasmon-pole*. Tal expansão é escrita como:

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_l W_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\omega_l}{2} \times \left(\frac{1}{\omega - \omega_l + i0^+} - \frac{1}{\omega + \omega_l - i0^+} \right). \quad (4.21)$$

Nessa equação, ω_l é a frequência de *plasmon* e $W_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ a parte espacial do l -ésimo modo de *plasmon*. Isso permite resolver a integração sobre a frequência analiticamente, de modo a obter:

$$\begin{aligned} \langle v c | K^{AA,d}(\Omega_S) | v' c' \rangle &= - \sum_l \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \psi_c^*(\mathbf{x}) \psi_{c'}(\mathbf{x}) \psi_v(\mathbf{x}') \psi_{v'}^*(\mathbf{x}') W_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \times \\ &\quad \times \frac{\omega_l}{2} \left[\frac{1}{\omega_l - [\Omega_S - (E_c^{QP} - E_{v'}^{QP})]} + \frac{1}{\omega_l - [\Omega_S - (E_c^{QP} - E_v^{QP})]} \right] \end{aligned} \quad (4.22)$$

O cálculo desse elemento de matriz depende das diferenças $\Omega_S - (E_c^{QP} - E_v^{QP})$, o que torna a análise deste termo importante. Em muitos casos (principalmente em

crístais semicondutores) essas diferenças são muito menores que as energias de *plasmon* ω_l , responsável pela dinâmica da blindagem. Quando é este o caso, a equação 4.22 pode ser substituída pela equação:

$$\langle vc|K^{AA,d}|v'c'\rangle = - \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \psi_c^*(\mathbf{x})\psi_{c'}(\mathbf{x})\psi_v(\mathbf{x}')\psi_{v'}^*(\mathbf{x}') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega = 0). \quad (4.23)$$

Perceba que esta equação ignora completamente a dinâmica de W . Os casos em que as diferenças $\Omega_S - (E_c^{QP} - E_v^{QP})$ podem ser maiores que ω_l (alguns átomos e moléculas) ocorrem em duas situações [5]: i) energias de ligação dos éxcitons serem da mesma ordem de grandeza das frequências de *plasmon* ω_l ou ii) os estados excitados $|N, S\rangle$ serem formados à partir de transições com energias $(E_c^{QP} - E_v^{QP})$ muito distintas. Nesses casos, a equação (4.23) pode não ser válida e a interação elétron-buraco é calculada à partir da equação (4.22) [5]. Essa equação possui uma dependência na energia de estados excitados Ω_S . Portanto, resolvemos a BSE de forma iterativa para Ω_S . O primeiro passo consiste na aplicação da equação (4.23), ignorando a dinâmica de W de modo a obter K^d . A BSE é resolvida obtendo os estados excitados $|N, S\rangle$ com suas respectivas energias de excitação $\Omega_S^{(0)}$. Aplicando essa primeira estimativa para as energias, K^d é calculada novamente. A diferença entre esse K^d e o original $K^{d,0}$ é tratado como uma perturbação em primeira ordem, atualizando as energias Ω_S . O procedimento auto-consistente se repete até que haja uma convergência para Ω_S .

Resolvendo a BSE obtemos as energias de excitação e as autofunções de estado excitado, que nos permitem calcular o espectro de absorção óptica, as energias de ligação do éxciton e outras quantidades ópticas relacionadas a elas.

4.2 Espectro óptico

Conforme fora discutido anteriormente, a interação da luz com as excitações do sistema podem ser descritas pela função dielétrica ϵ [10]. A parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$ está relacionada ao espectro de absorção óptica. Na ausência da interação elétron-buraco, essa quantidade pode ser calculada através da equação:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_{vc} |\langle v|H_1|c\rangle|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega), \quad (4.24)$$

onde v e c denotam estados de valência e condução, respectivamente. Ao incluirmos a interação entre elétrons e buracos, a função dielétrica assume a forma:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_S |\langle 0|H_1|S\rangle|^2 \delta(\Omega_S - \hbar\omega). \quad (4.25)$$

A interação elétron-buraco acopla as diferentes configurações de partículas independentes $|vc\rangle$ nos estados excitados $|N, S\rangle$, levando os elementos de matriz de transição óptica,

presentes na equação (4.25) a serem escritos como uma soma dos elementos de matrizes dos pares de configurações elétron-buraco, com peso dos coeficientes de acoplamento A_{vc}^S :

$$\langle N, 0 | \mathbf{v} | N, S \rangle = \sum_{vc} A_{vc}^S \langle v | \mathbf{v} | c \rangle \quad (4.26)$$

Assim, a BSE tratando dos estados excitados de duas partículas é uma extensão natural da GWA, que trata das propriedades de estado excitado de uma partícula, dentro de uma mesma estrutura teórica. A abordagem proveniente de $GW + BSE$ nos permite obter as respostas ópticas de uma gama de sistemas, dentre elas as nanoestruturas bidimensionais e o bulk de semicondutores, que são de nosso interesse nesse trabalho e que serão apresentadas no próximo capítulo.

5 Resultados e discussões

Neste capítulo, discutiremos os resultados da aplicação do método $G^0W^0 + BSE$ em alguns sistemas. Tais resultados consistem no cálculo do espectro de absorção óptica com e sem a inclusão da interação entre elétrons e buracos, que nos permite extrair informações ópticas dos sistemas que estamos interessados. Inicialmente, escolhemos um sistema amplamente estudado e bem descrito na literatura: bulk de silício (Si). Em seguida, a metodologia foi aplicada em novos materiais bidimensionais, que podem ser sintetizados a partir do empilhamento de camadas de grafeno e nitreto de boro hexagonal, todos submetidos a alta pressão. Mais detalhes sobre a estrutura desses materiais serão dados mais adiante.

5.1 O caso do Silício

Nesta seção, apresentaremos nossos resultados para o espectro óptico do Silício. As propriedades desse material, particularmente aquelas advindas da solução da equação de Bethe Salpeter, já foram extensivamente discutidas na literatura [5] [33] [34], e por isso os cálculos aqui mostrados são usados para validar a implementação da metodologia descrita nos capítulos anteriores.

O silício cristaliza-se em uma estrutura como a do diamante, conforme mostrada na Fig.12, e que pode ser descrita a partir de uma rede cúbica de face centrada com dois átomos na base, o que é equivalente à superposição de duas redes do tipo fcc deslocadas de $a/8$ ao longo de uma diagonal, com “a” sendo o parâmetro de rede. No silício, esse parâmetro vale $a = 0.5469 \text{ nm}$. As ligações químicas no sólido são formadas por orbitais com hibridização do tipo sp^3 , o que faz cada átomo adquirir um número de coordenação igual a 4.

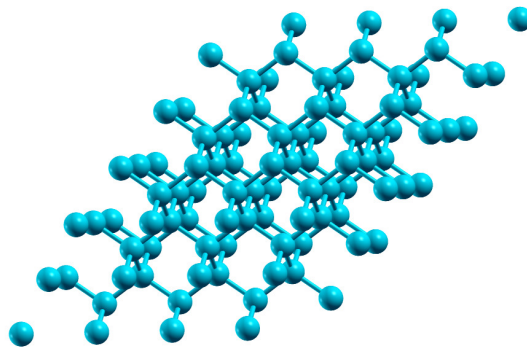


Figura 12 – Geometria do bulk de silício

Na Fig. 13(a), apresentamos a estrutura de bandas do material, calculada dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade com a aproximação de gradiente generalizado (GGA) para o potencial de troca e correlação, que o caracteriza como um semiconductor de gap indireto com valor 0.61 eV . Esse valor de gap de energia é subestimado, uma particularidade conhecida do formalismo DFT. Ao lado, na Fig. 13(b), apresentamos o cálculo da estrutura eletrônica dentro da aproximação GW. As correções são significativas: por exemplo, o gap indireto passa a ser 0.90 eV , próximo ao valor experimental, que é 1.10 eV .

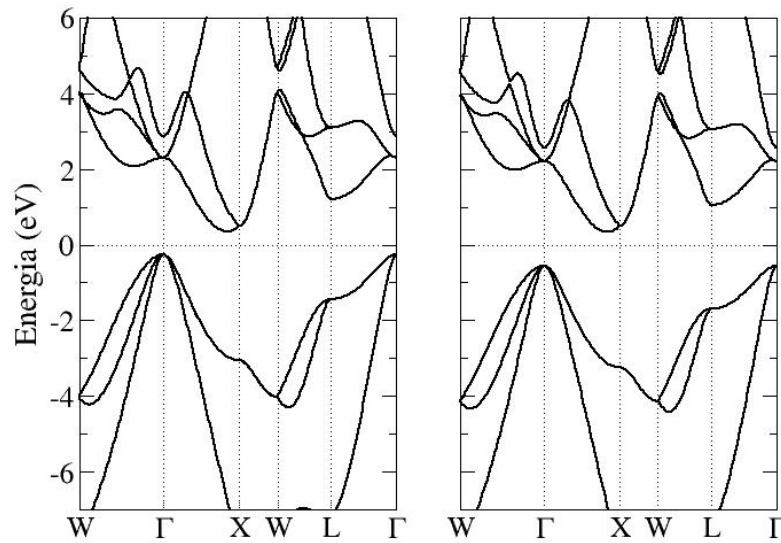


Figura 13 – Estruturas de bandas do bulk do silício obtidas via DFT (esquerda) e aproximação GW (direita).

Passamos agora à determinação do espectro óptico. Os resultados oriundos da solução da equação de Bethe-Salpeter são mostrados na Fig. 14(a). Duas curvas são superpostas: a linha tracejada corresponde ao cálculo GW, não incluindo interações elétron-buraco; a linha sólida é o resultado que incorpora tais interações através do formalismo BSE. Ao lado, na Fig. 14(b), são mostrados resultados de referência na literatura, com e sem BSE (linhas sólida e tracejada, respectivamente), bem como o resultado experimental (pontos brancos [35] [36] e pretos [37]). Duas observações importantes são bem reproduzidas em nossos cálculos. Primeiramente, o pico maior em $E \sim 4.0 \text{ eV}$ é bem descrito e sua posição fica em ótimo acordo com o dado experimental. Sem o tratamento da interação elétron-buraco, esse pico fica deslocado de aproximadamente 0.3 eV para a direita tanto em nosso cálculo como nos resultados de Rohlfing e Louie [5]. Em segundo lugar, o pico menor em $E \sim 3.4 \text{ eV}$ aparece no resultado BSE. Isso é importante, pois antes da descrição baseada em BSE, havia uma controvérsia sobre a natureza desse pico. O resultado apresentado na

Fig. 14(b), e que reproduzimos satisfatoriamente, indica seu caráter excitônico. Salientamos que não são mostrados na figura éxcitons ligados, que definiriam o início do espectro. As energias de ligação, da ordem de meV, ficam fora da resolução espectral mostrada, tanto na parte teórica, que requereria uma densidade bem mais alta de pontos k, como na parte experimental.

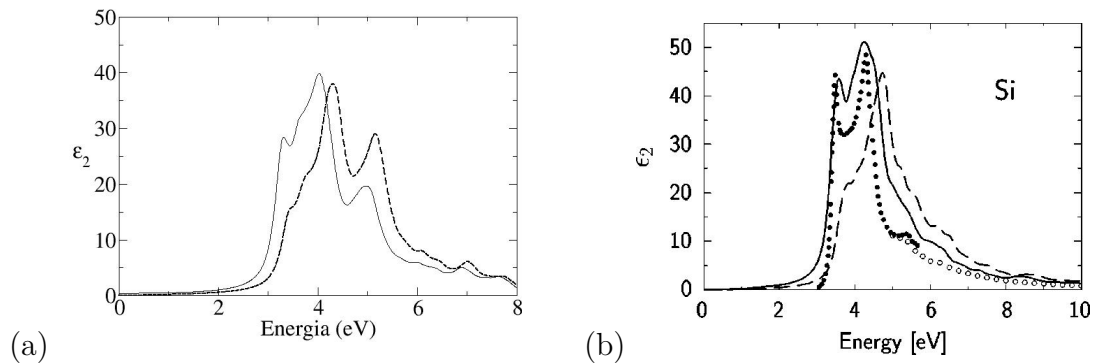


Figura 14 – Espectros de absorção óptica do Si. Em ambas, as linhas sólidas representam o cálculo com a inclusão da interação elétron-buraco, enquanto as linhas tracejadas não consideram esta interação. (a) Espectro obtido a partir da metodologia descrita neste trabalho. (b) Imagem extraída da referência [5], que compara o cálculo obtido pelos autores com resultados experimentais (pontos brancos [35] [36] e pretos [37]).

5.2 O caso do Diamondol

Passamos a discutir a aplicação da equação de Bethe-Salpeter ao estudo das propriedades ópticas de novas nanoestruturas bidimensionais. Começamos por uma estrutura do tipo nanodiamante 2D, oriunda do processo de rehibridização de uma bicamada de grafeno no empilhamento AB induzido por funcionalização na superfície superior e por aplicação de pressão. As figuras 15 e 16 mostram os sistemas antes e após o processo de rehibridização, respectivamente. Sua obtenção e caracterização experimental veio de experimentos baseados em microscopia de varredura por sonda [38] (SPM, do inglês *scanning probe microscopy*), técnica que permite a manipulação mecânica de amostras e detecção da resposta de materiais a aplicação de pressão e campos externos, por exemplo.

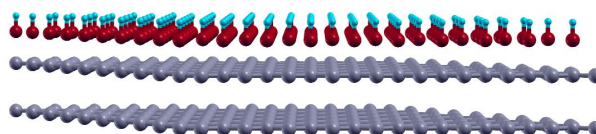


Figura 15 – Bicamada de grafeno na presença de grupos hidroxilas

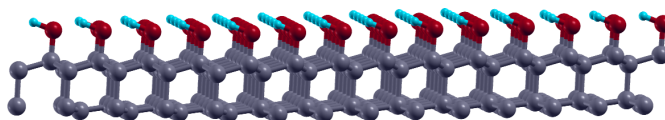


Figura 16 – Geometria do diamantol

A Fig. 17 mostra um esquema do aparato experimental empregado no estudo do diamantol. A primeira etapa consiste no uso da ponta de um microscópio de força atômica (AFM) para a aplicação de uma força na superfície da amostra. Ao mesmo tempo, a amostra é submetida a um campo elétrico. Em seguida, é usada a microscopia de força elétrica (EFM) para determinar a quantidade de carga injetada na amostra. A oscilação da ponta do EFM ocorre em uma frequência que depende dessa carga injetada, o que permite sua medida [38].

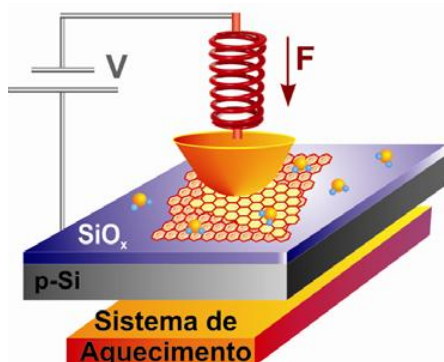


Figura 17 – Aparato experimental esquemático de um microscópio de varredura por sonda [38].

A Fig. 18 mostra os resultados de frequência medida na EFM como função da força aplicada para a monocamada e bicamada de grafeno [38]. Para a monocamada (quadrados pretos), a resposta EFM permanece constante, ou seja, a pressão aplicada não altera a eficiência da injeção de carga na monocamada. Para a bicamada (círculos vermelhos), a resposta é bem diferente. Há uma diminuição significativa da carga injetada em função da força aplicada, indicando uma transição para um estado não condutor. O mesmo ocorre quando o sistema é formado por algumas camadas de grafeno.

Para explicar a fenomenologia, foi proposta a hipótese do diamantol. Basicamente, ela assume que, em presença de grupos químicos advindos do meio, como grupos hidroxila (-OH), o processo de formação de ligações intercadas é facilitado, isto é, pode ocorrer em pressões acessíveis no experimento de AFM. Com isso, passa-se a ter uma nanoestrutura 2D tipo diamante com a superfície superior funcionalizada. Na superfície inferior, há uma rede de ligações pendentes protegidas pelo substrato ou por outras camadas de grafeno. A reibridização deveria ser responsável pela abertura de um gap de energia, o que contribuiria para o decréscimo na eficiência em injeção de carga.

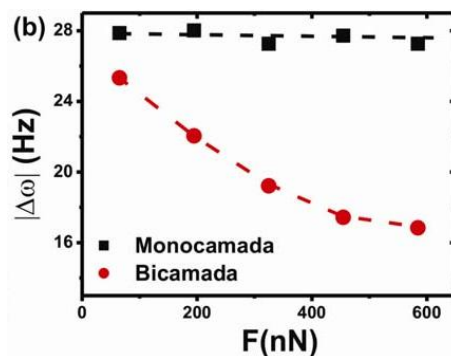


Figura 18 – Respostas de EFM em função da força aplicada para a monocamada (quadrados pretos) e bicamada de grafeno (círculos vermelhos) [38].

Um teste para a hipótese do diamondol foi realizado com foco no papel das moléculas do meio no processo de rehibridização, pois são elas que devem fornecer os grupos químicos requeridos para a formação de ligações intercamadas. Assim, um pré-aquecimento da amostra para subsequente repetição do experimento de aplicação de força e injeção de carga deveria inibir a observação da fenomenologia. De fato, com o aquecimento a 120° C, isso foi observado. A Fig. 19 mostra o resultado para a bicamada de grafeno pré-aquecida. Posteriormente, L. G. P. Martins et al [39] reportaram resultados de medidas Raman para amostras de bicamada de grafeno em câmara de pressão. O meio transmissor de pressão na câmara era água. As medidas indicaram existência de ilhas com ligações químicas do tipo sp^3 entre átomos de carbono, um resultado consistente com a hipótese acima. O material formado foi chamado de diamondeno.

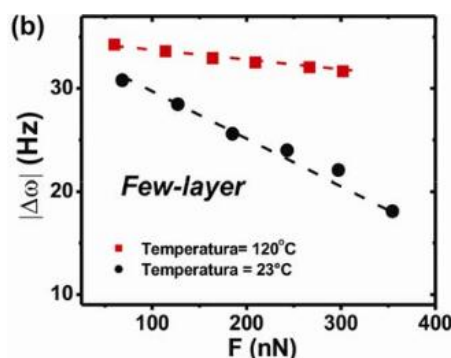


Figura 19 – Medidas da eficiência de injeção de cargas em função da força aplicada para algumas camadas de grafeno nas temperaturas de 23°C (círculos pretos) e 120°C (quadrados vermelhos) [38].

Cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo DFT corroboraram a hipótese do diamondol, mostrando, de fato, que o processo de rehibridização poderia ocorrer e que levava à abertura do gap. A seguir, apresentamos cálculos DFT comparando-os com o formalismo GW. A estrutura de bandas do diamondol é mostrada na Fig. 20 - a imagem à esquerda corresponde ao cálculo DFT e à direita ao cálculo GW. Bandas

spin polarizadas definem a região próxima ao nível de Fermi e são predominantemente localizadas nos átomos com ligações pendentes. Em relação ao resultado DFT, o cálculo GW indica uma abertura maior no gap de energia, que passa de 0.75 eV (DFT) para 1.08 eV (GW). Esse gap é definido no ponto Γ e envolve a diferença de energia entre bandas com uma mesma componente de spin, a componente representada por linhas vermelhas na figura. Ainda para essa componente, a segunda banda de condução de energia mais baixa sofre um deslocamento significativo para energias mais altas: a sua diferença (no ponto Γ) em relação a banda ocupada de energia mais alta e de mesmo spin passa de 4.09 eV (DFT) para 6.22 eV (GW). Quanto à outra componente de spin, há também um deslocamento, porém menor, como pode ser visto na figura.

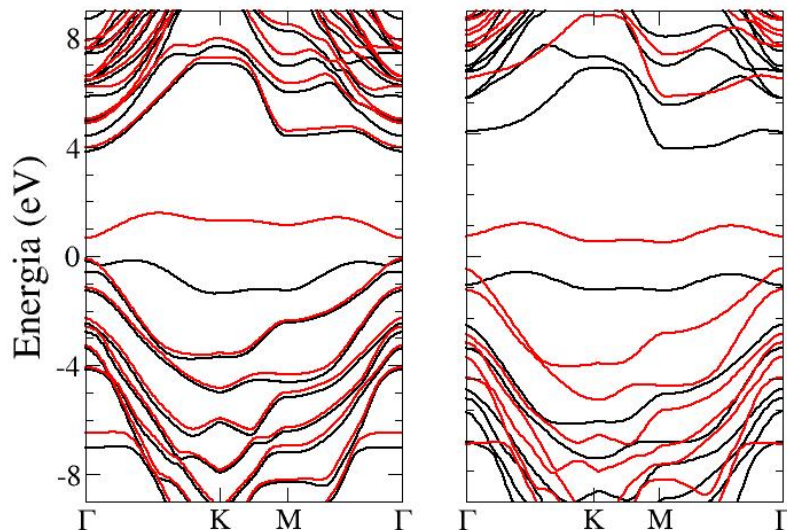


Figura 20 – Estruturas de bandas obtidas através de DFT (esquerda) e aproximação GW (direita).

A pergunta que o formalismo de Bethe-Salpeter é capaz de responder diz respeito ao espectro óptico do diamante. Por isso, realizamos os cálculos cujos resultados são mostrados na Fig. 21. Duas curvas são sobrepostas, a linha tracejada é referente ao cálculo GW e a linha sólida representa a inclusão da interação elétron-buraco através da equação de Bethe-Salpeter. Até aproximadamente 4 eV , a contribuição para transições ópticas vem de apenas uma das componentes de spin, e a banda desocupada envolvida é a banda de condução de energia mais baixa, oriunda predominantemente dos átomos com ligações pendentes. Tanto com inclusão de interação elétron buraco (BSE) quanto sem essa interação (GW), a intensidade é relativamente baixa. Isso se deve ao caráter mais localizado da banda de condução spin polarizada, que diminui o elemento de matriz que define a força de oscilador para transições que a envolvem. A partir de 4 eV , as

transições envolvem as duas componentes de spin e, a partir de 6 eV, elas envolvem bandas delocalizadas, o que contribui para aumentar a intensidade no espectro óptico. A introdução da interação elétron-buraco muda significativamente tanto a forma como as posições dos picos, especialmente na região entre 6 e 8 eV.

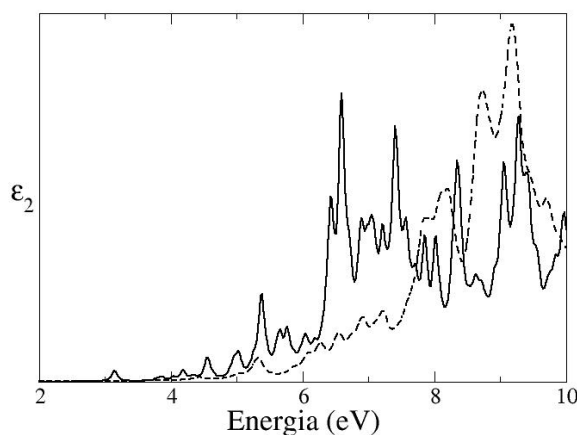


Figura 21 – Espectro de absorção óptica do diamante sem (linha tracejada) e com (linha sólida) a inclusão da interação elétron-buraco.

5.3 O caso do Bonitrol

A similaridade química entre a ligação B-N e a ligação C-C faz com que haja compostos de nitreto de boro estruturalmente análogos àqueles de carbono, porém com propriedades eletrônicas distintas. A estrutura formada por átomos de nitrogênio e boro análoga ao diamante foi chamada de bonitrol, e sua caracterização experimental [40] seguiu uma metodologia similar à empregada na obtenção do diamante: uma bicamada (e também multicamadas) de nitreto de boro hexagonal (h-BN) foi submetida a compressão e aplicação de campo elétrico em experimentos de microscopia, e a eficiência na injeção de carga foi avaliada em função da força aplicada através de medidas baseadas em microscopia de força elétrica. A Fig. 22, presente na ref. [40], ilustra os resultados.

Assim como no caso do diamante, os resultados foram interpretados em termos de um processo de rehibridização em presença de grupos químicos. As Figs. 23 e 24 abaixo mostram, respectivamente, o modelo inicial e o resultado final da relaxação estrutural feita através de cálculos DFT: hidroxilas ligam-se aos átomos de boro, funcionalizando a superfície superior; na superfície inferior, átomos de nitrogênio ficam com ligações pendentes.

Assim como no diamante, faz-se necessária a presença de água durante o experimento para que o processo de rehibridização ocorra nas pressões observadas. Medidas

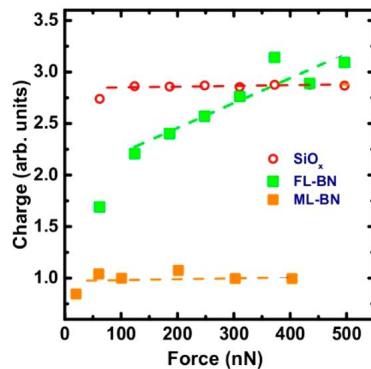


Figura 22 – Medidas de injeção de cargas em função da força aplicada para o substrato (círculos vermelhos), monocamada (quadrados alaranjados) e algumas camadas de nitreto de boro hexagonal (quadrados verdes) [40].

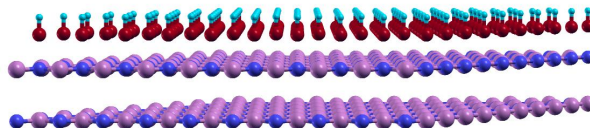


Figura 23 – Bicamada de h-BN na presença de grupos hidroxilas

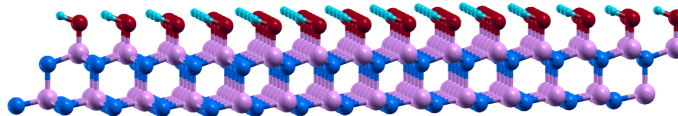


Figura 24 – Geometria do bonitrol

adicionais [40] feitas a temperaturas mais altas (da ordem de 100°C), assim como no caso do diamondol, corroboraram essa ideia.

Investigamos, inicialmente, a estrutura eletrônica do bonitrol comparando resultados DFT com cálculos GW. Em ambos, bandas dispersivas são encontradas cruzando a energia de Fermi, como mostra a Fig. 25. Essas bandas são predominantemente localizadas na superfície inferior do bonitrol. O cálculo GW introduz um aspecto novo ao problema: nele, o bonitrol apresenta a propriedade de meia metalicidade, isto é, apenas uma componente de spin é responsável pelo fechamento do gap original. No ponto Γ , a diferença de energia entre a banda de valência mais alta e a de condução mais baixa para a componente de spin representada por linhas pretas passa a ser superior a 8.5 eV. Assim, com as correções GW, esperamos um espectro óptico dominado pelas contribuições de apenas uma componente de spin (aquela representada por linhas vermelhas) em uma faixa extensa de energia (até aproximadamente 7 eV). Esse espectro óptico, obtido com a incorporação da interação elétron-buraco através da equação de Bethe-Salpeter, é mostrado na Fig. 26. O pico de intensidade alta em torno de 0.4 eV, o primeiro que aparece na figura, representa transição entre as bandas próximas ao nível de Fermi, responsáveis pelo caráter condutor do bonitrol

e associadas à existência da rede de ligações pendentes nos átomos de nitrogênio da parte inferior da estrutura. Transições associadas a bandas de energias mais baixas para as bandas próximas ao nível de Fermi (transições em energias maiores de 2.0 eV) apresentam intensidades mais baixas. Essas transições envolvem estados tipo-bulk e estados mais localizados em ligações pendentes, o que muito provavelmente diminui a força de oscilador associado a eles.

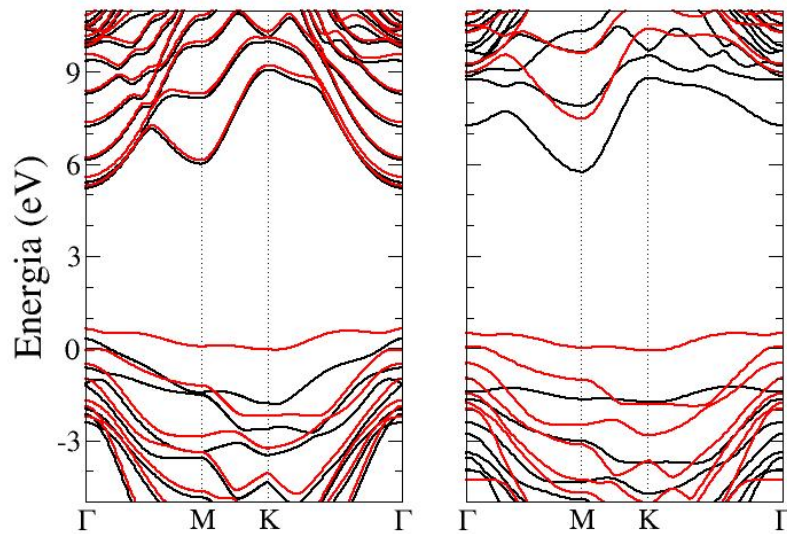


Figura 25 – Estruturas de bandas do bonitrol obtidas através de DFT, à esquerda, e aproximação GW, à direita.

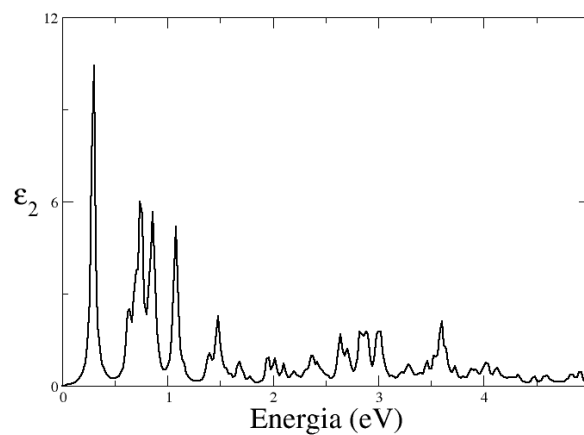


Figura 26 – Espectro de absorção óptica do bonitrol sem (linha tracejada) e com (linha sólida) a inclusão da interação elétron-buraco.

5.4 Detalhes técnicos

Essa seção visa dar um maior entendimento aos nossos cálculos, citando importantes parâmetros utilizados nos mesmos. É válido salientar que dentro da aproximação GW , os cálculos desenvolvidos foram de primeira ordem, chamada de $G_{(0)}W_{(0)}$. Tal aproximação é bem descrita no fim da seção 3.7. Nela, tanto a função de Green G quanto a interação coulombiana blindada W são tratadas como uma primeira aproximação, de modo que a auto-energia pode ser obtida através de:

$$\Sigma = i G_{(0)}W_{(0)}.$$

Agora, vamos citar alguns parâmetros técnicos aplicados nos cálculos de cada uma das estruturas estudadas.

5.4.1 Si

Todos os cálculos para o bulk do silício foram feitos com utilização de bases de ondas planas, através do código Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Para tal, usamos uma energia de *cutoff* de 300eV . O número de bandas N_b envolvidas nos cálculos foi de 168 bandas. Em nossos cálculos incluindo a interação elétron-buraco através da BSE, foram consideradas as três bandas de valência com energias mais altas e seis bandas de condução mais baixas, o mesmo que foi feito por Rohlfiing e Louie [5]. Testes foram realizados envolvendo um maior número de bandas e não houve mudanças em relação ao espectro de absorção. Por fim, para amostrar a zona de Brillouin, utilizamos um grid de pontos k de $10 \times 10 \times 10$.

5.4.2 Diamondol

O diamondol também foi tratado inteiramente no VASP, utilizando bases de ondas planas. Dentre as 168 bandas envolvidas na estrutura de bandas $G_{(0)}W_{(0)}$, 10 bandas de valência e 20 de condução foram inclusas na BSE. Uma energia de *cutoff* de 400eV foi utilizada. Para amostrar a zona de Brillouin foi empregado um grid de pontos k de $10 \times 10 \times 1$.

Realizamos um teste aumentando a distância das repetições da estrutura do diamondol. A estrutura de bandas $G_{(0)}W_{(0)}$ apresentada nessa dissertação possui uma distância de aproximadamente 16Å . Na Fig. 27, apresentamos, à esquerda, essa mesma estrutura de bandas, e ao lado dela mostramos a estrutura de bandas obtida com um aumento da distância para aproximadamente 22Å . Mesmo com um aumento na energia de *cutoff* para 500eV e no número de bandas para 192, não houve alterações significativas na comparação das distâncias.

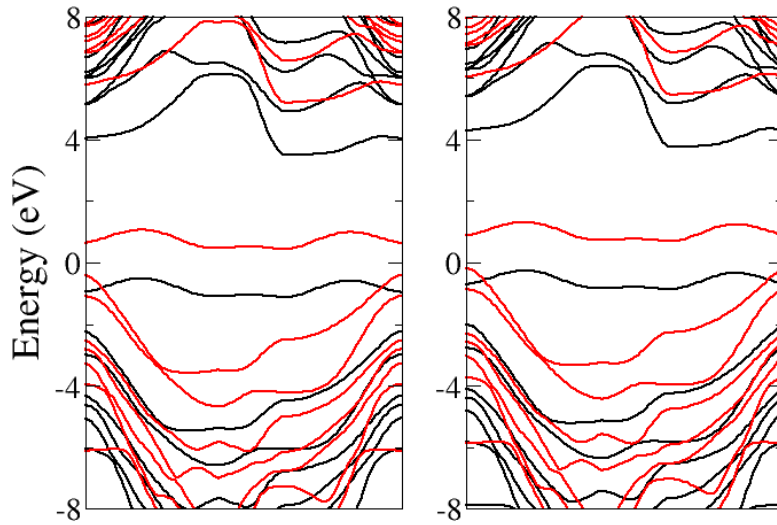


Figura 27 – Estruturas de bandas obtidas dentro da aproximação GW. À esquerda, empregamos uma distância de 16 Å entre as repetições e, à direita, uma distância de 22 Å.

5.4.3 Bonitrol

Por fim, os cálculos do bonitrol também foram desenvolvidos nas bases de ondas planas através do VASP. Para essa estrutura utilizamos uma energia de *cutoff* de 400 eV e 224 bandas. Dessas, 10 bandas de valência e 20 de condução foram incluídas na BSE. Um grid de 8x8x1 foi empregado na amostragem da zona de Brillouin.

6 Conclusões

Nesta dissertação, estudamos o problema da estrutura eletrônica de sólidos através da abordagem baseada na equação de movimento da função de Green de muitos corpos. Vimos como a interação entre partículas aparece e é modelada na equação, levando a diferentes níveis de complexidade na descrição. Assim, para interação entre elétrons, mostramos como são gerados os termos de Hartree, Hartree-Fock e as interações de correlação. Essas últimas ficam contidas no termo de autoenergia, que, por sua vez, pode ser escrito em termos do potencial coulombiano blindado. Aparece, assim, a importância central da função dielétrica na descrição das interações eletrônicas. Indo além, e estudando a função de Green de duas partículas, vimos como modelar a interação elétron-buraco, chegando à equação de Bethe-Salpeter, fundamental para a descrição do espectro óptico dos materiais.

Em uma segunda parte, investigamos a aplicação do formalismo acima em um caso de um sólido 3D, o silício: correções no gap de energia em relação à descrição DFT e correções no espectro óptico com inclusão de efeitos excitônicos foram discutidas. Além disso, aplicamos o formalismo à determinação de propriedades eletrônicas e ópticas de novos materiais bidimensionais, como o diamondol e o bonitrol.

É importante salientar que a dissertação não teve o objetivo de fechar a discussão sobre as propriedades desses materiais, especialmente os bidimensionais. Verificamos algumas limitações na implementação usada que exigirão um tratamento mais avançado, o que colocamos como perspectiva deste trabalho. Mais especificamente, mencionamos:

- A importância de definir uma função espacial de corte para a constante dielétrica é fundamental em materiais 2D. Alternativamente, pode-se aumentar o espaço de vácuo entre imagens periódicas. Neste trabalho, usamos este segundo caminho, aumentando a distância de vácuo do cálculo do diamondol de 16 para 22 Å. No entanto, ainda é insuficiente para definir a convergência em relação a esse aspecto do problema. O custo computacional nesse caminho cresce demasiadamente com o aumento da distância de vácuo, por isso colocamos como perspectiva o cálculo das propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais 2D em uma implementação que envolva uma função de corte.
- Fizemos uma primeira tentativa de convergir todos os parâmetros envolvidos nos cálculos, como número de bandas ocupadas e desocupadas que devem ser levadas em conta e número de pontos k 's que define o "grid" no espaço recíproco. A importância desses parâmetros especificamente nos cálculos GW e BSE foi vista nesta dissertação.

No entanto, deixamos como perspectiva, pelo elevado custo computacional envolvido, uma definição de valores finais para essas quantidades.

- Finalmente, fizemos uma abordagem baseada na aproximação GW com uma única iteração, isto é, o método $G_{(0)}W_{(0)}$. Apesar dessa ideia ser extensivamente discutida e testada na literatura, é necessário investigar um passo além do $G_{(0)}W_{(0)}$ para verificar a adequação desse nível de aproximação para os sistemas que estudamos.

Referências

- [1] Hedin, Lars: *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*. Phys. Rev., 139:A796–A823, Aug 1965. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.A796>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 40 e 43.
- [2] Hybertsen, Mark S. e Steven G. Louie: *First-Principles Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators*. Phys. Rev. Lett., 55:1418–1421, Sep 1985. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.1418>. Citado na página 10.
- [3] Hybertsen, Mark S. e Steven G. Louie: *Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies*. Phys. Rev. B, 34:5390–5413, Oct 1986. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.5390>. Citado na página 10.
- [4] Liu, Peitao: *Low scaling GW method: implementation and applications*. Tese de Doutorado, setembro 2017. Citado na página 11.
- [5] Rohlfing, Michael ; Louie, Steven G.: *Electron-hole excitations and optical spectra from first principles*. Phys. Rev. B, 62:4927–4944, Aug 2000. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.4927>. Citado 12 vezes nas páginas 10, 11, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 53, 54, 55 e 62.
- [6] O'Connell, Michael J., Sergei M. Bachilo, Chad B. Huffman, Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Kristy L. Rialon, Peter J. Boul, William H. Noon, Carter Kittrell, Jianpeng Ma, Robert H. Hauge, R. Bruce Weisman e Richard E. Smalley: *Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, 297(5581):593–596, 2002, ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/297/5581/593>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [7] Spataru, Catalin D., Sohrab Ismail-Beigi, Lorin X. Benedict e Steven G. Louie: *Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., 92:077402, Feb 2004. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.077402>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 27.
- [8] Aspnes, D. E. e A. A. Studna: *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*. Phys. Rev. B, 27:985–1009, Jan 1983. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.985>. Citado na página 11.

- [9] Lautenschlager, P., M. Garriga, S. Logothetidis e M. Cardona: *Interband critical points of GaAs and their temperature dependence*. Phys. Rev. B, 35:9174–9189, Jun 1987. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.9174>. Citado na página 11.
- [10] Cohen, Marvin L. e Steven G. Louie: *Fundamentals of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2016. Citado 7 vezes nas páginas 12, 15, 16, 20, 21, 23 e 51.
- [11] Fox, Mark: *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics 3. OUP Oxford, 2001, ISBN 9780198506133. https://books.google.com.br/books?id=iJw_ngEACAAJ. Citado 7 vezes nas páginas 16, 17, 18, 21, 22, 23 e 24.
- [12] Jones, W. ; March, N.H.: *Theoretical Solid State Physics*. Número pt. 2 em *Dover books on physics and chemistry*. Wiley-Interscience, 1973, ISBN 9780471449010. <https://books.google.com.br/books?id=aRJRAAAAMAAJ>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 26.
- [13] Xiao, Jun, Mervin Zhao, Yuan Wang e Xiang Zhang: *Excitons in atomically thin 2D semiconductors and their applications*. Nanophotonics, 6(6):160, Jun 2017. Citado na página 27.
- [14] Hanbicki, A.T., M. Currie, G. Kioseoglou, A.L. Friedman e B.T. Jonker: *Measurement of high exciton binding energy in the monolayer transition-metal dichalcogenides WS₂ and WSe₂*. Solid State Communications, 203:16 – 20, 2015, ISSN 0038-1098. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109814004621>. Citado na página 27.
- [15] Tran, Vy, Ruixiang Fei e Li Yang: *Quasiparticle energies, excitons, and optical spectra of few-layer black phosphorus*. 2D Materials, 2(4):044014, nov 2015. Citado na página 27.
- [16] Qiu, Diana Y., Felipe H. da Jornada e Steven G. Louie: *Optical Spectrum of MoS₂: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States*. Phys. Rev. Lett., 111:216805, Nov 2013. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.216805>. Citado na página 28.
- [17] Inkson, John: *Many-Body Theory of Solids: An Introduction*. janeiro 1984. Citado 9 vezes nas páginas 29, 30, 33, 35, 36, 38, 39, 40 e 41.
- [18] Aryasetiawan, F ;Gunnarsson, O: *The GW method*. Reports on Progress in Physics, 61(3):237–312, mar 1998. Citado na página 29.

- [19] Schwinger, Julian: *On the Green's functions of quantized fields. I.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 37(7):452–455, 1951, ISSN 0027-8424. <https://www.pnas.org/content/37/7/452>. Citado na página 40.
- [20] Martin, Paul C. ; Schwinger, Julian: *Theory of Many-Particle Systems. I.* Phys. Rev., 115:1342–1373, Sep 1959. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.115.1342>. Citado na página 40.
- [21] Ramasubramaniam, Ashwin: *Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides.* Phys. Rev. B, 86:115409, Sep 2012. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.115409>. Citado na página 44.
- [22] Cunningham, Brian ; Grüning, Myrta ; Azarhoosh Pooya ; Pashov Dimitar ; van Schilfgaarde Mark: *Effect of ladder diagrams on optical absorption spectra in a quasiparticle self-consistent GW framework.* Phys. Rev. Materials, 2:034603, Mar 2018. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.2.034603>. Citado na página 44.
- [23] Hüser, Falco, Thomas Olsen e Kristian S. Thygesen: *Quasiparticle GW calculations for solids, molecules, and two-dimensional materials.* Physical Review B, 87(23), Jun 2013, ISSN 1550-235X. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.235132>. Citado na página 44.
- [24] Stankovski, M., G. Antonius, D. Waroquiers, A. Miglio, H. Dixit, K. Sankaran, M. Giantomassi, X. Gonze, M. Côté e G. M. Rignanese: *G^0W^0 band gap of ZnO: Effects of plasmon-pole models.* Phys. Rev. B, 84:241201, Dec 2011. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.241201>. Citado na página 45.
- [25] Louie, S.G.: *Chapter 2 Predicting Materials and Properties: Theory of the Ground and Excited State.* Em Louie, Steven G. e Marvin L. Cohen (editores): *Conceptual Foundations of Materials*, volume 2 de *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, páginas 9 – 53. Elsevier, 2006. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572093406020026>. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 50.
- [26] Strinati, G.: *Application of the Green's functions method to the study of the optical properties of semiconductors.* La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999), 11(12):1–86, Dec 1988, ISSN 1826-9850. <https://doi.org/10.1007/BF02725962>. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 47.
- [27] Albrecht, Stefan, Lucia Reining, Rodolfo Del Sole e Giovanni Onida: *Ab Initio Calculation of Excitonic Effects in the Optical Spectra of Semiconductors.* Phys. Rev. Lett., 80:4510–4513, May 1998. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.4510>. Citado na página 49.

- [28] Albrecht, Stefan, Giovanni Onida e Lucia Reining: *Ab initio calculation of the quasiparticle spectrum and excitonic effects in Li_2O* . Phys. Rev. B, 55:10278–10281, Apr 1997. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.10278>. Citado na página 49.
- [29] Albrecht, S., L. Reining, R. Del Sole e G. Onida: *Excitonic Effects in the Optical Properties*. Physica Status Solidi (a), 170(2):189–197, 1998. Citado na página 49.
- [30] Benedict, Lorin X., Eric L. Shirley e Robert B. Bohn: *Optical Absorption of Insulators and the Electron-Hole Interaction: An Ab Initio Calculation*. Phys. Rev. Lett., 80:4514–4517, May 1998. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.4514>. Citado na página 49.
- [31] Benedict, Lorin X., Eric L. Shirley e Robert B. Bohn: *Theory of optical absorption in diamond, Si, Ge, and GaAs*. Phys. Rev. B, 57:R9385–R9387, Apr 1998. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.R9385>. Citado na página 49.
- [32] Benedict, Lorin X.; Shirley, Eric L.: *Ab initio calculation of $\epsilon_2(\omega)$ including the electron-hole interaction: Application to GaN and CaF₂*. Phys. Rev. B, 59:5441–5451, Feb 1999. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.5441>. Citado na página 49.
- [33] Auslender, Mark e Shlomo Hava: *Single-Crystal Silicon: Electrical and Optical Properties*, páginas 1–1. Springer International Publishing, Cham, 2017, ISBN 978-3-319-48933-9. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_21. Citado na página 53.
- [34] Chelikowsky, James R. e Marvin L. Cohen: *Electronic structure of silicon*. Phys. Rev. B, 10:5095–5107, Dec 1974. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.10.5095>. Citado na página 53.
- [35] Philipp, H. R.: *Influence of Oxide Layers on the Determination of the Optical Properties of Silicon*. Journal of Applied Physics, 43(6):2835–2839, 1972. <https://doi.org/10.1063/1.1661603>. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.
- [36] Aspnes, D. E. e J. B. Theeten: *Spectroscopic Analysis of the Interface Between Si and Its Thermally Grown Oxide*. Journal of The Electrochemical Society, 127(6):1359–1365, 1980. <http://jes.ecsdl.org/content/127/6/1359.abstract>. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.
- [37] Lautenschlager, P., M. Garriga, L. Vina e M. Cardona: *Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon*. Phys. Rev. B, 36:4821–4830, Sep 1987. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.36.4821>. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.

- [38] Ana P. M. Barboza, Marcos H. D. Guimaraes, Daniel V. P. Massote Leonardo C. Campos Newton M. Barbosa Neto Luiz G. Cancado Rodrigo G. Lacerda Helio Chacham Mario S. C. Mazzoni Bernardo R. A. Neves*: *Room-Temperature Compression-Induced Diamondization of Few-Layer Graphene*. *Advanced Materials*, página 4, 2011. <https://doi.org/10.1002/adma.201101061>. Citado 3 vezes nas páginas 55, 56 e 57.
- [39] Martins, L.G.P., Matos M.J.S. Paschoal A.R. et al.: *Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene*. *Nature Communications*, 8:96, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00149-8>. Citado na página 57.
- [40] Barboza, Ana, Matheus Matos, Helio Chacham, Ronaldo Batista, Alan de Oliveira, Mario Mazzoni e Bernardo Neves: *Compression induced modification of boron nitride layers: a conductive two-dimensional BN compound*. *ACS Nano*, 2018. Submetido. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 60.