



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Graduação em Física

Propriedades Eletrônicas do Grafeno e de Nanofitas de Grafeno

Arthur Santos Gomes

João Pessoa - PB
2024

Arthur Santos Gomes

Propriedades Eletrônicas do Grafeno e de Nanofitas de Grafeno

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientador: Jorge Gabriel Gomes de Souza Ramos

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G633p Gomes, Arthur Santos.

Propriedades eletrônicas do grafeno e de nanofitas
de grafeno / Arthur Santos Gomes. - João Pessoa, 2024.
57 p. : il.

Orientação: Jorge Gabriel Gomes de Souza Ramos.
TCC (Curso de Bacharelado em Física) - UFPB/CCEN.

1. Tight-Binding. 2. Propriedades eletrônicas. 3.
Grafeno. 4. Nanofitas. 5. Física. I. Ramos, Jorge
Gabriel Gomes de Souza. II. Título.

UFPB/CCEN

CDU 53(043.2)

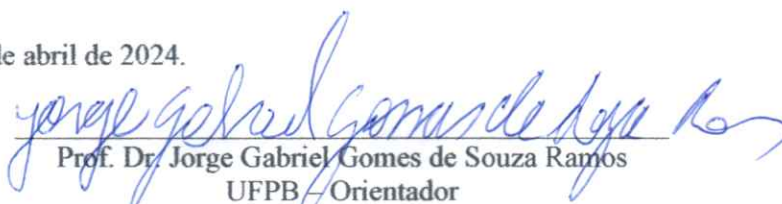


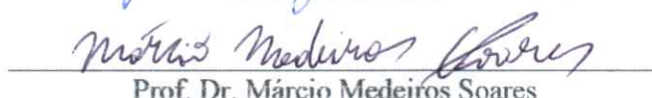
Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Coordenação dos Cursos de Graduação em Física

Ata da Sessão Pública da Defesa do Trabalho de
Conclusão de Curso de Bacharelado em Física, do
discente Arthur Santos Gomes.

Aos trinta dias do mês de abril do ano de 2024, às 08h, na sala 201, realizou-se a Sessão Pública da Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Física, do discente Arthur Santos Gomes, sendo a Banca Examinadora constituída pelos docentes Prof. Dr. Jorge Gabriel Gomes de Souza Ramos (UFPB), orientador e presidente da banca, Prof. Dr. Márcio Medeiros Soares e Prof. Dr. Knut Bakke Filho. Dando início aos trabalhos, o professor orientador e presidente da banca examinadora comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, concedeu a palavra ao discente para que fizesse a explanação de seu Trabalho de Conclusão de Curso, intitulado “Propriedades Eletrônicas do Grafeno e de Nanofitas de Grafeno”. Concluída a exposição, o discente foi arguido pelos membros presentes da Banca Examinadora. Após as arguições, a Banca, de comum acordo, declarou que o Trabalho apresentado foi aprovado com nota 9,00 (nove). E para constar, encerrada a sessão, lavrou-se esta ata que será assinada pelos presentes.

João Pessoa, 30 de abril de 2024.


Prof. Dr. Jorge Gabriel Gomes de Souza Ramos
UFPB - Orientador


Prof. Dr. Márcio Medeiros Soares


Prof. Dr. Knut Bakke Filho

Agradecimentos

Gostaria inicialmente de agradecer a minha mãe, Nádia dos Santos. Sua dedicação, apoio e amor incondicional foram as âncoras que me sustentaram em cada desafio. Seu sacrifício e esforço não passaram despercebidos, e meu coração transborda de gratidão por tudo que você fez por mim. Este trabalho também é seu, pois sem sua presença constante, eu não estaria aqui hoje.

A Yara H. Gomes, minha namorada, saiba que sua presença trouxe luz aos meus dias mais sombrios e alegria aos momentos de triunfo. Sua compreensão, paciência e apoio foram um tesouro inestimável durante minha graduação. Obrigado por estar ao meu lado e me incentivar a alcançar o melhor de mim mesmo.

Ao CNPq, pela oportunidade concedida através da bolsa PIBIC, expresso minha mais profunda gratidão. Essa assistência financeira não apenas aliviou parte do peso sobre meus ombros, mas também validou meu esforço e dedicação à pesquisa acadêmica.

Ao Prof. Dr. Jorge Gabriel G. S. Ramos, meu orientador, sua orientação e incentivo foram fundamentais para minha jornada acadêmica. Sua competência e profissionalismo são inspiradores, e sou imensamente grato por seus ensinamentos ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eugenio Ramos Bezerra de Mello, gostaria de dizer que sua disposição em ministrar uma disciplina optativa crucial para minha formação é um reflexo do seu compromisso com o desenvolvimento acadêmico dos alunos. Sua contribuição foi fundamental para que eu pudesse completar minha carga horária e me formar no período planejado.

Aos meus colegas e amigos de curso, em especial a Carlos Octávio, Kelvin Costa, Edson Barreto, Gabriel Alcântara, João Marcos Lucena, Michele Lourenço, Rennan Gomes, José Carlos, Mateus Lacerda e Natali Almeida, minha gratidão é imensa. Suas amizades foram o suporte emocional que me sustentou nos momentos mais desafiadores. Juntos, compartilhamos risadas, lágrimas e conquistas. Por isso, cada um de vocês tem um lugar especial em meu coração.

Finalmente, deixo um tributo à minha querida avó, Maria Gomes. Mesmo não estando mais entre nós, seu amor, sabedoria e carinho continuam a guiar meus passos. Suas memórias são um tesouro que guardo com carinho em meu coração, e sei que estaria orgulhosa das minhas conquistas.

A todos que de alguma forma contribuíram em minha jornada acadêmica, saibam que suas palavras de encorajamento, gestos de apoio e presença foram fundamentais para minha realização pessoal e profissional. Que este trabalho seja não apenas uma conclusão, mas também um tributo à nossa colaboração e amizade.

Resumo

Este estudo é um trabalho de revisão metodológica que investigou as propriedades eletrônicas de materiais unidimensionais e bidimensionais, concentrando-se primariamente no grafeno. Inicialmente, foram explorados modelos unidimensionais simplificados utilizando dois métodos numéricos distintos: o método da Matriz e o método *Shooting*, dos quais foram derivadas estruturas de bandas para diferentes sistemas periódicos. Além disso, empregando o modelo de *Tight-Binding* e recorrendo a simulações computacionais através do pacote *Pybinding*, investigou-se a estrutura de bandas de sistemas bidimensionais e sistemas efetivamente unidimensionais de grafeno, explorando-se suas propriedades eletrônicas, incluindo a densidade de estados (*DoS*). Particular atenção foi direcionada à análise de fitas do tipo *Armchair Graphene Nanoribbon*(AGNR), indo de 2-AGNR a 10-AGNR, fundamentais para a modelagem de materiais e aplicações práticas. Os resultados mostram que a rede do grafeno e as nanofitas 2-AGNR e 8-AGNR apresentam comportamento condutor, enquanto as nanofitas 4-AGNR, 6-AGNR e 10-AGNR apresentam comportamento semicondutor, indicando que a largura das nanofitas alteram suas propriedades eletrônicas.

Palavras-chave: Tight-Binding. Propriedades Eletrônicas. Grafeno. Nanofitas.

Abstract

This study is a methodological review work that investigated the electronic properties of one-dimensional and two-dimensional materials, primarily focusing on graphene. Initially, simplified one-dimensional models were explored using two distinct numerical methods: the Matrix Method and the Shooting Method, from which band structures for different periodic systems were derived. Additionally, employing the *Tight-Binding* Model and resorting to computational simulations through the Pybinding package, the band structure of two-dimensional graphene systems and effectively one-dimensional graphene systems was investigated, exploring their electronic properties, including the density of states (DoS). Particular attention was directed towards the analysis of specific networks, ranging from 2-AGNR to 10-AGNR, essential for material modeling and practical applications. The results show that the graphene network and the 2-AGNR and 8-AGNR nanoribbons exhibit conductive behavior, while the 4-AGNR, 6-AGNR, and 10-AGNR nanoribbons exhibit semiconductor behavior, indicating that the width of the nanoribbons alters their electronic properties.

Keywords: Tight-Binding. Electronic Properties. Graphene. Nanoribbons.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Ilustração de um reservatório de energia e de partículas.	24
Figura 2 – Número de ocupação de um reservatório de férmions para diferentes temperaturas. Retirado de (1)	25
Figura 3 – Diagrama esquemático do funcionamento do modelo de <i>Tight-Binding</i> , onde o elétron só pode se movimentar para os átomos mais próximos.	27
Figura 4 – Estrutura cristalina do grafeno, com os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e as sub-redes A e B. Retirado de (2).	31
Figura 5 – Os vetores $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ conectando os três primeiros vizinhos de um átomo da sub-rede A, que pertencem à sub-rede B. Retirado de (2).	32
Figura 6 – Célula unitária e estrutura cristalina de uma monocamada de grafeno.	36
Figura 7 – Estrutura cristalina de nanofitas de carbono do tipo AGNR. A região em ênfase é a célula unitária da rede.	37
Figura 8 – Potencial periódico triangular.	38
Figura 9 – Potencial periódico senoidal utilizado	38
Figura 10 – Potencial periódico senoidal utilizado	39
Figura 11 – Gráfico das bandas de energia obtidas pelo Método <i>Shooting</i> (linha contínua) e Método da Matriz (círculos) para o potencial triangular	43
Figura 12 – Gráfico das bandas de energia obtidas pelo Método <i>Shooting</i> (linha contínua) e Método da Matriz (círculos) para o potencial senoidal	44
Figura 13 – Gráfico das bandas de energia obtidas pelo Método <i>Shooting</i> (linha contínua) e Método da Matriz (círculos) para o potencial quadrado	44
Figura 14 – Estrutura de bandas do grafeno.	45
Figura 15 – Célula de Wigner-Seitz do grafeno	46
Figura 16 – Estrutura de bandas 2-AGNR.	46
Figura 17 – Célula de Wigner-Seitz genérica do AGNR.	47
Figura 18 – Densidade de estados em função da energia para uma rede 2-AGNR.	47
Figura 19 – Densidade de probabilidade de um elétron no nível $n=1$ para a rede 2-AGNR.	47
Figura 20 – Estrutura de bandas 4-AGNR.	48
Figura 21 – Densidade de estados em função da energia para uma rede 4-AGNR.	48
Figura 22 – Densidade de probabilidade de um elétron no nível $n=1$ para a rede 4-AGNR.	48
Figura 23 – Estrutura de bandas 6-AGNR.	49
Figura 24 – Densidade de estados em função da energia para uma rede 6-AGNR.	49
Figura 25 – Densidade de probabilidade de um elétron no nível $n=1$ para a rede 6-AGNR.	49

Figura 26 – Estrutura de bandas 8-AGNR.	50
Figura 27 – Densidade de estados em função da energia para uma rede 8-AGNR. .	50
Figura 28 – Densidade de probabilidade de um elétron no nível $n=1$ para a rede 8-AGNR.	50
Figura 29 – Estrutura de bandas 10-AGNR.	51
Figura 30 – Densidade de estados em função da energia para uma rede 10-AGNR. .	51
Figura 31 – Densidade de probabilidade de um elétron no nível $n=1$ para a rede 10-AGNR.	51

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	A Equação de Dirac	19
2.2	O Teorema de Bloch	21
2.2.1	Demonstração	22
2.2.2	Condições contorno de Born-Von Karman	23
2.3	Teoria de Bandas e Densidade de Estados	23
2.3.1	Estatística de Fermi-Dirac	23
2.3.2	Densidade de estados	25
2.3.3	Condições de Born-Von Karman e estrutura de bandas	25
2.4	A Segunda Quantização	26
2.4.1	O modelo de <i>Tight-Binding</i>	26
2.4.2	Operadores de criação e aniquilação	29
2.4.3	O espaço de Fock e o operador número	30
2.4.4	O modelo de <i>Tight-Binding</i> no formalismo da segunda quantização	30
2.5	Os Férmions de Dirac no Grafeno	31
2.5.1	A estrutura cristalina do grafeno	31
2.5.2	O modelo <i>Tight-Binding</i> aplicado na rede do grafeno	32
2.5.3	O surgimento de uma equação tipo Weyl-Dirac na rede de grafeno	33
3	METODOLOGIA	35
3.1	Descrição das Ferramentas de Simulação	35
3.2	Modelagem dos sistemas	35
3.3	Cálculo da estrutura de bandas	37
3.3.1	Redes bidimensionais	37
3.3.2	Redes unidimensionais via método <i>Shooting</i>	38
3.3.3	Método da Matriz	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Potenciais Periódicos Unidimensionais	43
4.2	Redes Cristalinas de Átomos de Carbono	45
4.2.1	Estrutura de bandas do grafeno	45
4.2.2	Estrutura de bandas do 2-AGNR	45
4.2.3	Estrutura de bandas do 4-AGNR	47
4.2.4	Estrutura de bandas do 6-AGNR	48

4.2.5	Estrutura de bandas do 8-AGNR	49
4.2.6	Estrutura de bandas do 10-AGNR	50
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
	REFERÊNCIAS	54
	APÊNDICE A – CÓDIGOS UTILIZADOS EM PYTHON COM O PACOTE PYBINDING	56

1 Introdução

No final de 2004, os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, na Inglaterra, realizaram um marco ao descrever o processo pioneiro para a obtenção de um novo material revolucionário chamado grafeno, através da esfoliação de grafite. O grafeno, uma forma bidimensional de carbono com uma estrutura hexagonal de átomos, tem atraído considerável atenção devido às suas propriedades únicas e extraordinárias. Com sua notável condutividade elétrica (3) combinada com transparência e flexibilidade, o grafeno oferece oportunidades sem precedentes para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos flexíveis e transparentes.

Além disso, suas propriedades mecânicas robustas (4) e comportamento quântico o tornam um campo fértil para a exploração de novos dispositivos e tecnologias.

Para explorar as propriedades físicas desse material inovador, um embasamento em física do estado sólido é essencial. No entanto, a maioria dos modelos utilizados para descrever materiais cristalinos carece de solução analítica devido à sua complexidade, exigindo tratamento numérico. Métodos como DFT (5) e o método de *Tight-Binding* (6) são rotineiramente empregados para estudar propriedades interessantes desses sistemas. Este último é o método de *Tight-Binding* parametrizado concebido em 1954 por John Clarke Slater e George Fred Koster (7). Nesse modelo, os elétrons são tratados como estando "amarrados" aos átomos do cristal, formando uma espécie de rede, daí o termo "*Tight-Binding*" (ligação apertada). Utilizando esta abordagem aliado ao pacote aberto da linguagem de programação *Python*, *Pybinding*, serão investigadas as propriedades eletrônicas de redes baseadas no grafeno. O foco do presente trabalho está em caracterizar as nanofitas como condutoras, isolantes ou semicondutoras através da análise da estrutura de bandas, que nada mais é do que a representação gráfica da relação energia momento cristalino, e densidade de estados de sistemas compostos por nanofitas de grafeno caracterizadas como *Armchair Graphene Nanoribbon* (AGNR), contribuindo assim para um maior entendimento e exploração das potencialidades desse material inovador.

2 Revisão da Literatura

2.1 A Equação de Dirac

Em 1928, Paul Dirac postulou uma equação com o objetivo de conciliar a relatividade restrita com a mecânica quântica. Tentativas anteriores nesse sentido haviam sido feitas, porém falharam em descrever adequadamente o comportamento de férmions em regimes relativísticos, uma vez que tais modelos não possuíam solução normalizável. Esta seção é um resumo da dedução feita em (8) e tem como objetivo reconstruir de forma objetiva a equação que Dirac procurava, a qual deveria atender aos seguintes critérios:

1. Possuir solução normalizável;
2. Ter caráter covariante;
3. Satisfazer a relação energia-momento, $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$;
4. Possuir densidade contínua e positivo-definida.

Pelas condições 1 e 2 apresentadas, conforme executado em (8), se faz necessário que a equação esteja em primeira ordem no tempo e em primeira ordem no espaço, uma vez que uma equação covariante de segunda ordem é a equação de Klein-Gordon, que não possui densidade de probabilidade positivo-definida, esse passo foi demonstrado em (8). De tal forma, postula-se a equação (2.1) abaixo.

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -c\hbar\vec{\alpha}\nabla\psi + mc^2\hat{\beta}\psi \quad (2.1)$$

Para que a mesma satisfaça os demais critérios, torna-se útil destacar as relações (2.2) e (2.3), que contém a identidade do operador Hamiltoniano e momento, respectivamente.

$$\hat{H}_f \doteq i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\hat{p} \doteq -i\hbar\nabla \quad (2.3)$$

Com base nestas equações, é possível reescrever o Hamiltoniano evidenciando a energia e o momento, como em (2.4) abaixo:

$$\hat{H}_f\psi(\vec{x}, t) = (c\hat{\alpha}\hat{p} + mc^2\hat{\beta})\psi(\vec{x}, t) \quad (2.4)$$

Ao reescrever a primeira parcela do lado direito da equação (2.1) como sendo,

$$\vec{\alpha}\nabla\psi = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \frac{\partial\psi}{\partial x_i} \quad (2.5)$$

Agora impondo que a equação (2.1) obedece o item 3, atuando duas vezes o operador Hamiltoniano em ψ e substituindo (2.5) em (2.1), resulta em:

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -c^2 \hbar^2 \sum_{i,j=1}^3 \frac{\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_j} - imc^3 \hbar \sum_{i=1}^3 (\alpha_i \beta + \beta \alpha_i) \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + m^2 c^4 \beta^2 \psi \quad (2.6)$$

Comparando esse operador com a relação momento-energia relativística, as relações de anticomutação dos operadores α_i e β são diretas, de modo que:

$$\{\hat{\alpha}_i, \hat{\alpha}_j\} = 2\delta_{ij} \quad (2.7)$$

$$\{\hat{\alpha}_i, \hat{\beta}\} = 0 \quad (2.8)$$

$$\{\hat{\beta}, \hat{\beta}\} = \mathbb{I} \quad (2.9)$$

Uma vez que α_i é hermitiano, pela equação (2.7), seus autovalores são ± 1 . Ademais, através de técnicas algébricas é possível provar que $tr(\hat{\alpha}_i) = 0$, e com isso determinar a representação matricial dos operadores de Dirac.

$$\hat{\alpha}_i \doteq \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

$$\hat{\beta} \doteq \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Ao calcular o equivalente a equação (2.1) para o transposto conjugado de ψ , tem-se que:

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} = i\hbar c \nabla \psi^\dagger \vec{\alpha} + mc^2 \psi^\dagger \beta \quad (2.12)$$

Multiplicando a equação (2.1) por ψ^\dagger pela esquerda, e ao multiplicar (2.12) por ψ pela direita e, em seguida subtrair um produto pelo outro, obtém-se que:

$$i\hbar \frac{\partial(\psi^\dagger \psi)}{\partial t} = -i\hbar c \nabla(\psi^\dagger \vec{\alpha} \psi) \quad (2.13)$$

É explícito que essa é uma equação de continuidade, desse modo define-se a densidade de probabilidade como sendo:

$$\rho = \psi^\dagger \psi \quad (2.14)$$

Também determina-se a corrente de probabilidade como sendo:

$$j = c\psi^\dagger \vec{\alpha} \psi \quad (2.15)$$

A equação (2.13) é uma equação de continuidade local agindo sobre a densidade de probabilidade, tornando a densidade de probabilidade contínua e, portanto, satisfazendo o item 4.

Uma vez obtida uma equação relativística positivo-definida e covariante para um elétron livre, o próximo passo é generalizar esse resultado para um elétron na presença de um

quadripotencial qualquer. Portanto, para que a equação de Dirac se torne mais geral é necessário inserir um termo de energia potencial, para que fenômenos como tunelamento, confinamento e quantização surjam no sistema, para fazer essa correção é interessante tomar a notação covariante da equação de Dirac:

$$(c\gamma^\mu p_\mu - mc^2)\psi = 0 \quad (2.16)$$

Como feito em (8), o quadrivetor quadripotencial pode ser definido como:

$$A_\mu = \{A_o(\vec{r}), \vec{A}(\vec{r})\} \quad (2.17)$$

Na prática, partindo de um acoplamento mínimo conforme feito em (8), pode-se fazer a seguinte transformação:

$$p_\mu \rightarrow p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu \quad (2.18)$$

Fazendo isso a equação (2.16) se transforma de tal forma que:

$$c\gamma^\mu(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu)\psi - mc^2\psi = 0 \quad (2.19)$$

Desse modo, a equação (2.19) é a forma geral da equação de Dirac para um elétron interagindo com quadripotencial.

É importante deixar claro que a rede do grafeno como um todo não obedece a equação de Dirac, uma vez que os férmions se propagando nessa rede estão em baixas velocidades. Entretanto, em alguns pontos específicos do espaço recíproco o elétron obedece uma equação análoga a de Dirac, e apenas nesses pontos, enquanto que para todo o espaço recíproco o elétron obedece, também, a equação de Schrödinger.

2.2 O Teorema de Bloch

O objetivo do teorema de Bloch, apresentado em (9), é resolver a equação diferencial que dita o comportamento ondulatório de um elétron para um potencial periódico, essas equações (de Schrödinger e de Dirac) são apresentadas e deduzidas em (10). Pensando nisso que, em 1929, o físico suíço Felix Bloch, demonstrou que elétrons inseridos em potenciais periódicos obedecem as seguintes propriedades:

1. As autofunções do hamiltoniano podem ser indexadas pelos momentos cristalinos \vec{k} de modo que as autofunções são escritas como $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$;
2. As autofunções obedecem a relação $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Onde $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função periódica com a mesma periodicidade da rede direta. Esse resultado fornece um norte para determinar a solução de problemas em física do estado sólido.

2.2.1 Demonstração

Essa sessão seguirá com uma demonstração análoga a demonstração utilizada em (9). Seja o operador $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$, onde o potencial V é periódico, e seja $\mathcal{T}_{\vec{R}}$ operador translação, tal que $\mathcal{T}_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$, dessa forma, vê-se que,

$$\mathcal{T}_{\vec{R}}H(\vec{r})\psi(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{R})\psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.20)$$

Entretanto, devido a periodicidade do hamiltoniano a equação frente a translações de simetria a (2.20) resulta em,

$$\mathcal{T}_{\vec{R}}H(\vec{r})\psi(\vec{r}) = H(\vec{r})\psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.21)$$

entretanto, por definição $\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \mathcal{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r})$. Portanto, substituindo a identidade na equação (2.21), chega-se que,

$$\mathcal{T}_{\vec{R}}H(\vec{r})\psi(\vec{r}) = H(\vec{r})\mathcal{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) \quad (2.22)$$

onde \vec{R} é vetor da rede direta. Em outras palavras: H e $\mathcal{T}_{\vec{R}}$ comutam, logo compartilham o mesmo conjunto de autofunções. Não obstante, também é interessante observar o que acontece frente a aplicações consecutivas do operador de translação, ou seja,

$$\mathcal{T}_{\vec{R}_1}\mathcal{T}_{\vec{R}_2}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_1 + \vec{R}_2) = \mathcal{T}_{\vec{R}_2}\mathcal{T}_{\vec{R}_1}\psi(\vec{r}) = \mathcal{T}_{\vec{R}_1+\vec{R}_2}\psi(\vec{r}) \quad (2.23)$$

os operadores não apenas comutam, como também podem ser associados e combinados em um único operador. Portanto, analisando os autovalores do operador translação, fica claro que,

$$\mathcal{T}_{\vec{R}_1}\psi(\vec{r}) = c(\vec{R}_1)\psi(\vec{r}) \quad (2.24)$$

e, para uma combinação de operadores de translação,

$$\mathcal{T}_{\vec{R}_1}\mathcal{T}_{\vec{R}_2}\psi(\vec{r}) = c(\vec{R}_1 + \vec{R}_2)\psi(\vec{r}) \quad (2.25)$$

nesse sentido, se torna mais fácil procurar uma solução para os vetores primitivos e, em seguida, usar a combinação de operadores de translação para determinar um resultado mais geral. Seja \vec{a}_j um vetor primitivo, devido a propriedade apresentada na equação (2.25) um conjunto solução para os autovalores seriam funções exponenciais, sendo assim,

$$c(\vec{a}_j) = e^{i2\pi x_j} \quad (2.26)$$

portanto, para \vec{R} pertencente ao espaço direto, c será:

$$c(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (2.27)$$

sendo assim está provado que $\mathcal{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r})$, como queria-se demonstrar. O teorema de Bloch dá para a equação de Schrödinger condições de contorno, ele afirma que,

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r}) \quad (2.28)$$

Condições de contorno implicam em quantização, logo, $\psi \rightarrow \psi_n$, sendo n o número quântico principal, ou o número de banda. Portanto, de forma geral, pode-se escrever as soluções da equação de Bloch como sendo,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.29)$$

entretanto, o vetor de onda ainda não foi discretizado, para tal é necessário inserir artificialmente outra condição de contorno que será trabalhada na próxima sessão.

2.2.2 Condições contorno de Born-Von Karman

Como discutido na sessão anterior, o ultimo passo para construção de uma estrutura de bandas é justamente a inserção artificial de condições de contorno de Born-Von Karman, que são apresentadas nas referências (11) e (9). Em síntese, as condições de contorno mencionadas nada mais são do que impor que, após $N+1$ células unitárias, a função de onda na célula $N+1$ é igual a função de onda na célula 1, i.e., condições periódicas. Considerando um caso unidimensional, mas sem perda de generalidade, tem-se que:

$$\psi_{n,k}(x + N \cdot a) = \psi_{n,k}(x) = e^{ikNL} \psi_{n,k}(x) \quad (2.30)$$

isso quer dizer que $e^{ikNa} = 1$, ou, isolando k do lado esquerdo da equação:

$$k_n = \frac{2\pi n}{Na} \quad (2.31)$$

Portanto, os valores de k_n agora são discretizados. Essa discretização artificial é necessária para construir definições mais precisas para isolantes e condutores na teoria de bandas.

2.3 Teoria de Bandas e Densidade de Estados

Para interpretar a estrutura de bandas de redes cristalinas e seus estados ocupados, é necessário uma apresentação a estatística fermiônica e ao conceito de densidade de estados.

2.3.1 Estatística de Fermi-Dirac

A mecânica estatística, melhor discutida na referência (12), é uma ferramenta matemática para tratar fenômenos envolvendo muitos corpos. Considerando um sistema de partículas fermiônicas inseridas em um reservatório de energia e de partículas, o tratamento adequado para tal sistema é por meio do ensemble grande canônico que é exemplificado de maneira pictórica na figura (1).

O tratamento estatístico do ensemble grande canônico se baseia na função de partição

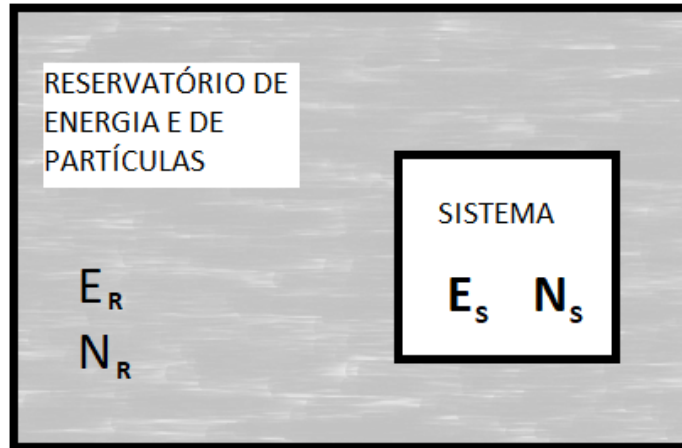


Figura 1 – Ilustração de um reservatório de energia e de partículas.

grande canônica que foi devidamente deduzida em (12), e que pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Xi = \sum_i e^{-\beta E_i} e^{\beta \mu N_i} \quad (2.32)$$

Onde $\beta = \frac{1}{K_B T}$, com K_B sendo a constante de Boltzmann, μ sendo o potencial químico e a soma i representando um somatório sobre todos os microestados do sistema. Não obstante, é necessário avaliar as energias do sistema, considerando partículas idênticas com energia quantizada, a função de partição grande canônica pode ser reescrita como sendo,

$$\Xi = \prod_i \sum_n e^{-\beta \epsilon_i n} e^{\beta \mu n} \quad (2.33)$$

Para o caso específico de férmions, é importante salientar o princípio da exclusão de Pauli, que diz que duas partículas fermiônicas não podem possuir os mesmos números quânticos, isso implica que $n = 0, 1$, ou há uma partícula ou não há nenhuma. Unido isso a equação (2.33), o somatório fica determinado do seguinte modo,

$$\Xi = \prod_i \{1 + \exp[-\beta(\epsilon_i - \mu)]\} \quad (2.34)$$

O número de ocupação para uma determinada energia, $f(\epsilon_i)$, é expresso em termos da função de partição grande canônica de tal modo que,

$$f(\epsilon_i) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \ln \Xi \quad (2.35)$$

Aplicando a equação (2.35) na equação (2.34), resulta que o número de ocupação de cada estado para um reservatório de férmions é expresso da seguinte maneira:

$$f(\epsilon_i) = \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} \quad (2.36)$$

Essa função fornece informação a respeito da distribuição energética dos elétrons para diferentes temperaturas, onde μ é definido como o potencial químico do ensemble grande canônico. A $0K$ o potencial químico coincide com a energia de Fermi(E_F), que nada mais é do que a energia do espaço ocupado mais energético quando $T = 0K$.

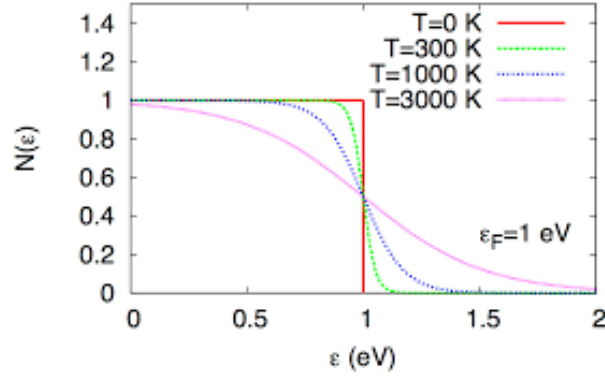


Figura 2 – Número de ocupação de um reservatório de férmions para diferentes temperaturas. Retirado de (1)

2.3.2 Densidade de estados

A densidade de estados é uma métrica para quantificar a densidade de estados disponíveis numa determinada faixa de energia sobre o volume dessa faixa. Matematicamente, pode-se escrever a densidade de estados, $D(E)$, como sendo,

$$D(E) = \frac{1}{V} \sum_i \delta[E - E(\vec{k}_i)] \quad (2.37)$$

onde $V = (\frac{2\pi}{\Delta k})^n$ é, por definição, o volume de uma célula unitária n-dimensional. Devido o pequeno tamanho do denominador, é possível escrever a equação (2.37) como uma integral, de modo que o problema se resume a resolver,

$$D(E) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int d^n k \cdot \delta[E - E(\vec{k})] \quad (2.38)$$

Onde a integral atua em toda a célula unitária do espaço recíproco. Há maneiras numéricas de se aproximar distribuições do tipo delta de Dirac, elas serão trabalhadas na sessão metodologia.

2.3.3 Condições de Born-Von Karman e estrutura de bandas

O objetivo final da teoria de bandas é determinar como os elétrons estão alocados na relação de dispersão, um sinônimo de estrutura de bandas no contexto da física do estado sólido, ou seja: quais bandas de energia estão preenchidas ou semi-preenchidas, e para determinar isso é necessário partir de um artifício matemático, e não físico, que é

assumir condições de contorno periódicas com a finalidade de quantizar os vetores de onda e, a partir daí, determinar valores como a energia de Fermi do sistema.

Considere que a função de onda de um elétron inserido em um potencial periódico seja, também, periódica, e que possua periodicidade $N \cdot L$, onde L é a periodicidade do potencial agindo sobre o elétron. Se há periodicidade na função de onda, então:

$$\psi(x + NL) = e^{ikNL}\psi(x) = \psi(x) \quad (2.39)$$

Resultando que $e^{ikNL} = 1$, ou ainda mais explicitamente, resulta na quantização do número de onda, onde,

$$k = \frac{2\pi}{NL}n, n \in \mathbb{Z} \quad (2.40)$$

dessa forma, fica confirmado que o número quântico k é discretizado frente as condições de contorno de Born-Von Karman. Não obstante, isso gera uma discretização na relação de dispersão(estrutura de bandas), onde k se limita a primeira zona de Brillouin, $k \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}[$, logo os valores de n se limitam a $n \in [-\frac{N}{2}, \frac{N}{2}[$, ou seja: há N valores de k possíveis, se considerar o número quântico de spin, haverão $2N$ valores possíveis para k . Isso quer dizer que cada banda de energia pode armazenar até, no máximo, $2N$ elétrons.

Devido à periodicidade do sistema, cada célula unitária vai contribuir com a mesma quantidade de elétrons para a estrutura de bandas, como foi sugerido que a função de onda se repetia após N células unitárias, o número de elétrons será um múltiplo de N . A forma da estrutura de bandas e a quantidade de elétrons dirá se o material é condutor ou isolante, será condutor se tiver a banda de valência semi-preenchida e será isolante caso a banda esteja completamente preenchida e exista um *gap* não nulo entre a banda de valência e a banda de condução.

2.4 A Segunda Quantização

A segunda quantização é um conjunto de técnicas utilizado para lidar com um sistema de muitas partículas. A princípio, esse formalismo carrega um ferramental teórico que permite trabalhar com sistemas em que o número de partículas não está fixado a priori. Para tal, a segunda quantização faz uso de operadores de criação e aniquilação, idênticos aos utilizados na solução do oscilador harmônico. Porém, nesse formalismo esses operadores criam e aniquilam partículas.

2.4.1 O modelo de *Tight-Binding*

O modelo de *Tight-Binding* é um *Toy model* muito utilizado em física da matéria condensada, um *Toy model* nada mais é do que um problema com alto grau de abstração e bastante simplificado. Uma vez que esse *Toy model* modela de maneira simples e bastante eficaz o comportamento de partículas confinadas em uma rede com a finalidade de obter

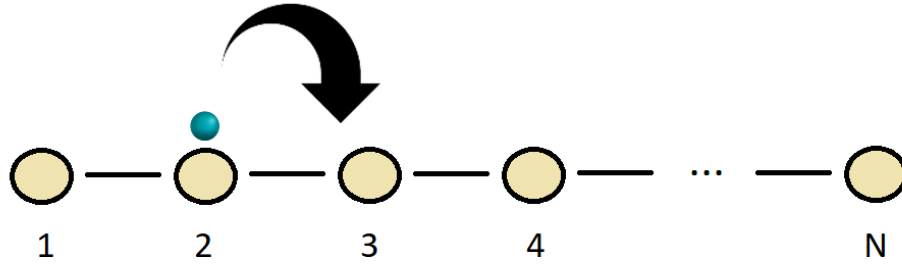


Figura 3 – Diagrama esquemático do funcionamento do modelo de *Tight-Binding*, onde o elétron só pode se movimentar para os átomos mais próximos.

características qualitativas a respeito do comportamento de uma estrutura cristalina. Nessa versão do modelo de *Tight-Binding*, melhor discutida em (13) e (11), o estado de uma única partícula está totalmente determinado ao se conhecer em qual átomo da rede a partícula se encontra. Se os átomos de uma rede unidimensional são idênticos e equidistantes o seu hamiltoniano, conforme apresentado em (13), tem a forma:

$$\mathcal{H} = -g \sum_n^N \{|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|\} \quad (2.41)$$

O hamiltoniano da equação (2.41) atua no estado do sistema trocando a partícula para os átomos vizinhos, como fica explícito na montagem do hamiltoniano. Ademais, é visível que o sistema é finito, i.e., o número de estados é N . Sendo assim, para onde vão os elétrons na borda $|N+1\rangle$?

Para resolver tal problema se assume condições de contorno de Born-Von Karman, ou condições de contorno periódicas, que nada mais é do que assumir a identidade:

$$|N+1\rangle = |1\rangle \quad (2.42)$$

Ou seja, levar uma partícula até o elemento $N+1$ é o equivalente a trazer a partícula de volta para o primeiro átomo da rede. Ademais, ao projetar o hamiltoniano apresentado em (2.41) para determinar sua representação matricial, cujas entradas podem ser escritas como:

$$\mathcal{H}_{nm} = \langle n | \mathcal{H} | m \rangle \quad (2.43)$$

Ao se tomar como exemplo o caso para $N = 4$, o hamiltoniano fica escrito como:

$$\mathcal{H} \doteq -g \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

Uma vez que o hamiltoniano do sistema está definido, basta determinar as autoenergias e autoestados desse sistema, o que descreveria completamente o sistema de interesse. Seja $|\phi\rangle$ o estado do sistema cujo hamiltoniano é modelado por *Tight-Binding*, pela relação de completude é evidente que:

$$|\phi\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle \quad (2.45)$$

Conseqüentemente, o problema de autovalores que representa o sistema é:

$$\mathcal{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (2.46)$$

Substituindo as equações (2.41) e (2.45) na equação (2.46), obtém-se:

$$E \sum_n \phi_n |n\rangle = -g \sum_n^N \{\phi_{n+1} |n\rangle + \phi_n |n+1\rangle\} \quad (2.47)$$

Dessa equação fica evidente uma relação de recorrência entre as componentes do estado $|\phi\rangle$, resultando então que ϕ_n pode ser reescrito como:

$$E\phi_n = -g(\phi_{n+1} + \phi_{n-1}) \quad (2.48)$$

Essa relação de recorrência pode ser facilmente resolvida introduzindo ondas planas como solução das entradas do estado, i.e.:

$$\phi_n^k = \frac{e^{ikx_n}}{\sqrt{N}} \quad (2.49)$$

Onde o fator $\frac{1}{\sqrt{N}}$ existe apenas para normalizar o sistema, i.e., tornar $\langle\phi|\phi\rangle = 1$. Agora, ao se substituir a equação (2.49) em (2.48) e assumindo que $x_n = na$ (átomos igualmente espaçados), resulta em:

$$-ge^{ikna}(e^{ik} + e^{-ik}) = Ee^{ikna} \quad (2.50)$$

O que implica que $E = -2g\cos(ka)$. Ademais, uma vez que as condições de Bohn-Von karman admitem que $\phi_{N+n}^k = \phi_n^k$, esse resultado implica na quantização dos k 's de tal modo que:

$$k = \frac{2\pi l}{aN}, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.51)$$

Uma consequência imediata do resultado (2.51) é que $k \rightarrow k + \frac{2\pi}{a}$, não adiciona novos valores de energia, sendo assim o espectro de energia está totalmente determinado ao limitar os valores de $k \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$, conhecida como primeira zona de Brillouin.

2.4.2 Operadores de criação e aniquilação

Agora sim se inicia a apresentação a respeito da segunda quantização, onde se assume que o número de partículas pode flutuar. Para que tal mecanismo funcione, é necessário introduzir a descrição atual do sistema um novo formalismo: os operadores de criação e aniquilação, apresentado na referência (11). Seja $\{|\alpha\rangle\}$ um conjunto completo ortonormal que descreva o sistema, pode-se definir o estado de vácuo, $|0\rangle$, que nada mais é do que a ausência de qualquer partícula. Seja a_α^\dagger o operador de criação, tem-se que:

$$a_\alpha^\dagger |0\rangle = |\alpha\rangle \equiv |1_\alpha\rangle \quad (2.52)$$

De forma resumida e direta, atuar o operador de criação em um sistema é o equivalente a criar ou adicionar uma nova partícula(ou quasipartícula) com o estado $|\alpha\rangle$ no sistema. Entretanto, uma coisa ainda não está definida, que é o que acontece ao se atuar um operador de criação de um estado $|\alpha\rangle$ duas vezes no mesmo sistema? Essa resposta dependerá do tipo de partículas que compõem o sistema, como foi discutido na subseção da estatística de Fermi-Dirac, férmions possuem natureza antissimétrica, isso quer dizer que:

$$a_\beta^\dagger a_\alpha^\dagger |0\rangle = -a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger |0\rangle \quad (2.53)$$

Sendo assim, pela equação (2.53) ao se criar ou adicionar duas partículas ao sistema com o mesmo estado, resulta que:

$$a_\alpha^\dagger a_\alpha^\dagger |0\rangle = -a_\alpha^\dagger a_\alpha^\dagger |0\rangle \rightarrow (a_\alpha^\dagger)^2 = 0 \quad (2.54)$$

Esse é o princípio da exclusão de Pauli, não há como existirem dois férmions com exatamente os mesmos números quânticos no mesmo sistema. Uma vez apresentado o formalismo do operador de criação, para completar a descrição com dois operadores, será definido o operador de aniquilação, a_α , que destrói ou remove partículas com o estado $|\alpha\rangle$, isto é:

$$a_\alpha |\alpha\rangle = |0\rangle \quad (2.55)$$

Uma vez compreendido como esses operadores agem, é válido definir um protocolo para levar um operador para sua versão no formalismo da segunda quantização. De forma idêntica ao que foi feito na referência (13), seja \mathcal{A} um operador genérico, tal que:

$$\mathcal{A} = \sum_{i,j} \mathcal{A}_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (2.56)$$

No formalismo da segunda quantização, basta trocar kets por operadores de criação e os bras por operadores de aniquilação, sendo assim:

$$\mathcal{A} = \sum_{i,j} \mathcal{A}_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (2.57)$$

2.4.3 O espaço de Fock e o operador número

Uma vez que os operadores de criação e aniquilação servem para criar/destruir partículas em um estado específico e há um conjunto de estados possíveis para uma única partícula, então o estado geral do sistema poderá ser descrito em termos do número de ocupação de cada estado acessível para uma única partícula, i.e., $|n_1, n_2, \dots\rangle$, onde n_i representa o número de partículas no i -ésimo estado possível. Devido ao princípio da exclusão de Pauli, para férmions $n_i = 0, 1$. Uma vez definido o número de ocupação de cada estado de uma única partícula, pode-se apresentar o operador número como sendo:

$$\mathcal{N} = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} \quad (2.58)$$

Para entender a utilidade do operador da equação (2.58), é interessante aplica-lo em alguns estados do sistema. Nesse sentido, começando pelo estado de vácuo tem-se que:

$$\mathcal{N} |0\rangle = 0 \quad (2.59)$$

Uma vez que não há nenhum estado ocupado no *ket* $|0\rangle$. Não obstante, aplicar o operador número ao estado $|1_{\alpha}, 1_{\beta}\rangle$, resulta em:

$$\mathcal{N} |1_{\alpha}, 1_{\beta}\rangle = a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} |1_{\alpha}, 1_{\beta}\rangle + a_{\beta}^{\dagger} a_{\beta} |1_{\alpha}, 1_{\beta}\rangle = a_{\alpha}^{\dagger} |1_{\beta}\rangle + a_{\beta}^{\dagger} |1_{\alpha}\rangle = 2 |1_{\alpha}, 1_{\beta}\rangle \quad (2.60)$$

Usando indução finita para um sistema com muitos estados possíveis, se verifica que:

$$\mathcal{N} |n_1, n_2, \dots\rangle = \sum_i n_i |n_1, n_2, \dots\rangle \quad (2.61)$$

Resumidamente, \mathcal{N} diagonaliza os estados $|n_1, n_2, \dots\rangle$ e os autovalores são a soma do número de ocupação de cada orbital.

2.4.4 O modelo de *Tight-Binding* no formalismo da segunda quantização

As equações (2.56) e (2.57) indicam o procedimento padrão para encontrar a equivalência entre operadores na passagem da primeira para a segunda quantização. Dito isto, e tendo em mente que no formalismo da primeira quantização o hamiltoniano do modelo de *Tight-Binding* tinha a forma da equação (2.41), tem-se que:

$$\mathcal{H} = -g \sum_n^N \{a_n^{\dagger} a_{n+1} + a_{n+1}^{\dagger} a_n\} \quad (2.62)$$

Entretanto, esse operador é unidimensional e desconsidera o spin como um número quântico. Ao tomar os estados para uma estrutura bidimensional e considerando o spin σ das partículas fermiônicas, o hamiltoniano toma a forma de um operador mais completo na forma:

$$\mathcal{H} = -g \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \{a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma}\} \quad (2.63)$$

Onde a soma em j são os vizinhos mais próximos do i -ésimo elemento da estrutura cristalina.

2.5 Os Férmions de Dirac no Grafeno

O grafeno é um material com propriedades formidáveis, devido a sua estrutura cristalina e a existência de sub-redes ele é um condutor bidimensional, devido as suas bandas de energia possuírem *gap* nulo, $E_{gap} = 0eV$. Essas propriedades, discutidas de forma mais detalhadamente em (2), serão deduzidas e explicadas a seguir.

2.5.1 A estrutura cristalina do grafeno

A figura(4) apresenta como os átomos de carbono estão arranjados na rede do grafeno com vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 definidos como:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \sqrt{3}a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \sqrt{3}a\left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y}\right) \end{cases} \quad (2.64)$$

Todavia, os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 não geram toda a rede por si só, a rede do grafeno não é uma rede cristalina. Para gerar toda a estrutura cristalina do grafeno, é necessário definir as sub-redes A e B que são representadas pelos átomos de cor azul e cinza, respectivamente.

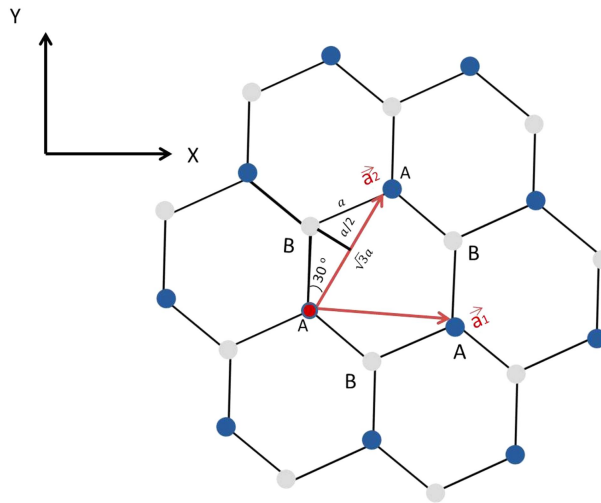


Figura 4 – Estrutura cristalina do grafeno, com os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e as sub-redes A e B. Retirado de (2).

Devido à natureza das ligações químicas presentes no carbono, apenas o elétron do orbital p_z deve ser afetado pela presença do potencial periódico, efetivamente é como se ele fosse o único elétron de valência. A razão para esse fenômeno se dá pelo fato do orbital p_z fazer ligações do tipo π , que são ligações fracas e por isso permitem que ele sinta a interação dos átomos vizinhos.

Não obstante, é objetivo desse texto encontrar a estrutura de bandas do sistema utilizando o modelo de *Tight-Binding*, e para tal será necessário conhecimento da distância entre os vizinhos mais próximos. No caso da rede hexagonal, para um átomo da rede A seus

vizinhos imediatos equidistantes pertencem a rede B e podem ser localizados pelos vetores relativos $\vec{\delta}_i$ representados na figura (5).

$$\begin{cases} \vec{\delta}_1 = a\hat{y} \\ \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}) \\ \vec{\delta}_3 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}) \end{cases} \quad (2.65)$$

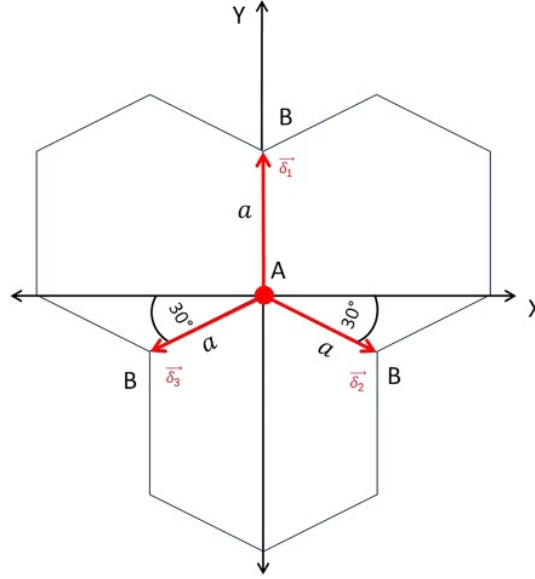


Figura 5 – Os vetores $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ conectando os três primeiros vizinhos de um átomo da sub-rede A, que pertencem à sub-rede B. Retirado de (2).

2.5.2 O modelo *Tight-Binding* aplicado na rede do grafeno

Essa sessão foi baseada no procedimento realizado em (2). Para uma rede de grafeno, por ser uma estrutura bidimensional com seus elementos, i e j , preenchidos ou não por elétrons, $\sigma = \pm\frac{1}{2}$, seu hamiltoniano será dado pela equação (2.63). Ademais, com o intuito de diagonalizar o operador \mathcal{H} , é necessário expandir os operadores de criação e aniquilação via transformação discreta de Fourier, como realizado em (2), fazendo com que:

$$\hat{a}_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \quad (2.66)$$

$$\hat{a}_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \quad (2.67)$$

Para os operadores da sub-rede B, as mesmas relações são válidas, bastando trocar o operador \mathbf{a} por \mathbf{b} . Antes de prosseguir, é necessário apresentar uma identidade matemática importante para a função delta de Dirac:

$$\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{N} \sum_i e^{\pm i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_i} \quad (2.68)$$

Essa identidade pode ser demonstrada através da soma de duas progressões geométricas. A partir da equação (2.68), por meio de manipulação algébrica, é possível chegar na seguinte identidade para o hamiltoniano do sistema:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \psi_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \mathcal{H}_N \psi_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2.69)$$

Onde os elementos \mathcal{H}_N podem ser obtidos através da seguinte expressão:

$$\mathcal{H}_N = \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix}; \quad \psi_{\mathbf{k}\sigma} = \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\sigma} \\ b_{\mathbf{k}\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

Sendo $f(\mathbf{k})$ expressa da seguinte forma:

$$f(\mathbf{k}) = -te^{ik_y a} \left[1 + 2e^{-3ik_y a/2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \right] \quad (2.71)$$

Com os resultados obtidos entre as equações (2.69-2.71), tudo necessário para diagonalizar o operador \mathcal{H}_N e, conseqüentemente, diagonalizar \mathcal{H} já está em mãos. Sendo assim, obtém-se os seguintes autovalores de energia:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm |f(\mathbf{k})| = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)} \quad (2.72)$$

Nesse sentido, devido a possibilidade de energias positivas e de energias negativas surgirão duas bandas de energia, anti-simétricas com relação ao plano $K_x K_y$. É previsto analiticamente a existência dos cones de Dirac e dos pontos de Dirac, pontos no espaço recíproco que fazem as bandas de energia se tocarem, tornando o grafeno um material com estrutura de bandas de *gap* nulo.

2.5.3 O surgimento de uma equação tipo Weyl-Dirac na rede de grafeno

Devido a estrutura de bandas apresentada na equação (2.72), a estrutura de bandas do grafeno apresentará pontos onde a energia se anula e, conseqüentemente, as duas bandas se "tocam". Em especial, nos pontos: $\mathbf{K} = \frac{4\pi}{(3\sqrt{3}a)}\hat{x}$ e $\mathbf{K}' = -\frac{4\pi}{(3\sqrt{3}a)}\hat{x}$. Ao se expandir em primeira ordem a função f em torno do ponto \mathbf{K} , tem-se que:

$$f(\mathbf{q}) = f(\mathbf{k} - \mathbf{K}) = \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} = \frac{3at}{2} [q_x - iq_y] \quad (2.73)$$

Substituindo a equação (2.73) na equação (2.70) e aplicando isso em (2.69), determina-se:

$$\mathcal{H} = \hbar v_F \sum_{\mathbf{q}\sigma} \psi_{\mathbf{q}\sigma}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix} \psi_{\mathbf{q}\sigma} \quad (2.74)$$

Observe que a matriz do lado direito da equação é uma combinação linear das matrizes de Pauli. Uma vez dito isto, e ao reescrever o hamiltoniano em termos das matrizes de Pauli, se obtém o resultado:

$$\mathcal{H} = \hbar v_F \sum_{\mathbf{q}\sigma} \psi_{\mathbf{q}\sigma}^\dagger \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{q} \psi_{\mathbf{q}\sigma} \quad (2.75)$$

É possível, ainda, combinar o resultado (2.75) com a identidade (2.68) e levar o somatório no limite do contínuo, chegando a seguinte integral:

$$\mathcal{H} = -i\hbar v_F \sum_{\sigma} \int d^2\mathbf{r} \psi_{\sigma}^{\dagger} \tau \nabla \psi_{\sigma} \quad (2.76)$$

Essa é a estrutura do valor esperado de um operador agindo em uma função de onda. Dito isto, conclui-se que:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\sigma}}{\partial t} = \mathcal{H}_D \psi_{\sigma} = -i v_F \tau \cdot \nabla \psi_{\sigma} \quad (2.77)$$

Dessa forma, fica explícito que os elétrons próximos aos pontos de Dirac se comportam efetivamente como férmions relativísticos, sem massa e com a velocidade de Fermi (v_F) fazendo o papel da velocidade da luz.

3 Metodologia

3.1 Descrição das Ferramentas de Simulação

Neste estudo, no que diz respeito as redes bidimensionais foi utilizado o pacote *Pybinding*, (14), uma biblioteca de código aberto em *Python* desenvolvida para simulações de estrutura de bandas e propriedades eletrônicas em sistemas cristalinos. O *Pybinding* oferece uma ampla gama de funcionalidades para modelagem de sistemas baseados em grafeno e outros materiais bidimensionais.

Não obstante, para fins puramente didáticos e com o objetivo de testar métodos *ab initio* para resolver a equação que rege o comportamento dos elétrons numa rede periódica e, como enfatizado no final da sessão (2.1), fora dos cones de Dirac esta equação nada mais é do que a equação de Schrödinger. Nesse sentido, as rotinas das simulações unidimensionais foram escritas para resolver a equação de Schrödinger em *MATLAB*, onde se desenvolveu um roteiro para o método *Shooting*, apresentado em (15), e o método da matriz, também foi utilizado o pacote *Matplotlib* para gerar a representação visual estruturas de bandas.

3.2 Modelagem dos sistemas

- Monocamada de grafeno: A estrutura do grafeno consiste em uma única camada de átomos de carbono organizados em uma estrutura hexagonal bidimensional. Foi utilizado o *Pybinding* para criar um modelo da rede de grafeno e definir os parâmetros do modelo, como o espaçamento entre átomos e o parâmetro de *hopping* entre os primeiros vizinhos de cada átomo. Foram utilizadas duas subredes, a subrede *A* e a subrede *B*, onde a posição relativa do átomo *A* foi definida em coordenadas cartesianas como $(0, 0)$ e do átomo *B* como $(0, a_{cc})$, onde $a_{cc} = 0.142nm$. Os vetores primitivos adotados foram $\vec{a}_1 = (a, 0)$ e $\vec{a}_2 = (\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a)$, com $a = 0.246nm$ e o parâmetro de *hopping* para os primeiros vizinhos $t = -2.8eV$.
- AGNR (*Armchair Graphene Nanoribbon*): Modelamos nanofitas de grafeno com bordas do tipo *armchair* utilizando o *Pybinding*. Para isso, criaram-se supercélulas do grafeno com 4 átomos(2 fitas), 8 átomos(4 fitas), 12 átomos(6 fitas), 16 átomos(8 fitas) e 20 átomos(10 fitas). Esse problema só apresenta periodicidade em uma direção, portanto, só se fala de um vetor primitivo que é $\vec{a}_y = (0, 3a)$, com $a = 0.246nm$.
- Potencial periódico triangular: Potencial unidimensional na forma de dente de serra utilizado para simular uma estrutura cristalina unidimensional, onde, por praticidade, x é adimensional e $V(x)$ está em u.a..

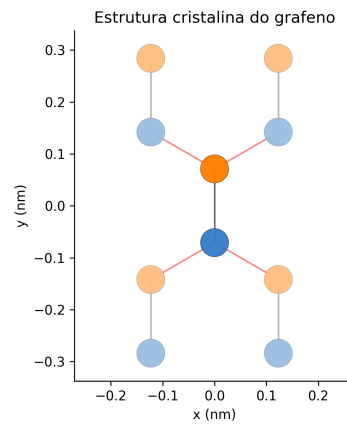


Figura 6 – Célula unitária e estrutura cristalina de uma monocamada de grafeno.

- Potencial Periódico Senoidal: Potencial unidimensional na forma de uma senoide utilizado para simular uma estrutura cristalina unidimensional, onde, por praticidade, x é adimensional e $V(x)$ está em u.a..
- Potencial de Kroning-Penney: Esse problema é muito conhecido na literatura, um dos poucos problemas envolvendo estrutura de bandas que possui solução analítica. Potencial unidimensional na forma de uma onda quadrada utilizado para simular uma estrutura cristalina unidimensional, onde, por praticidade, x é adimensional e $V(x)$ está em u.a..

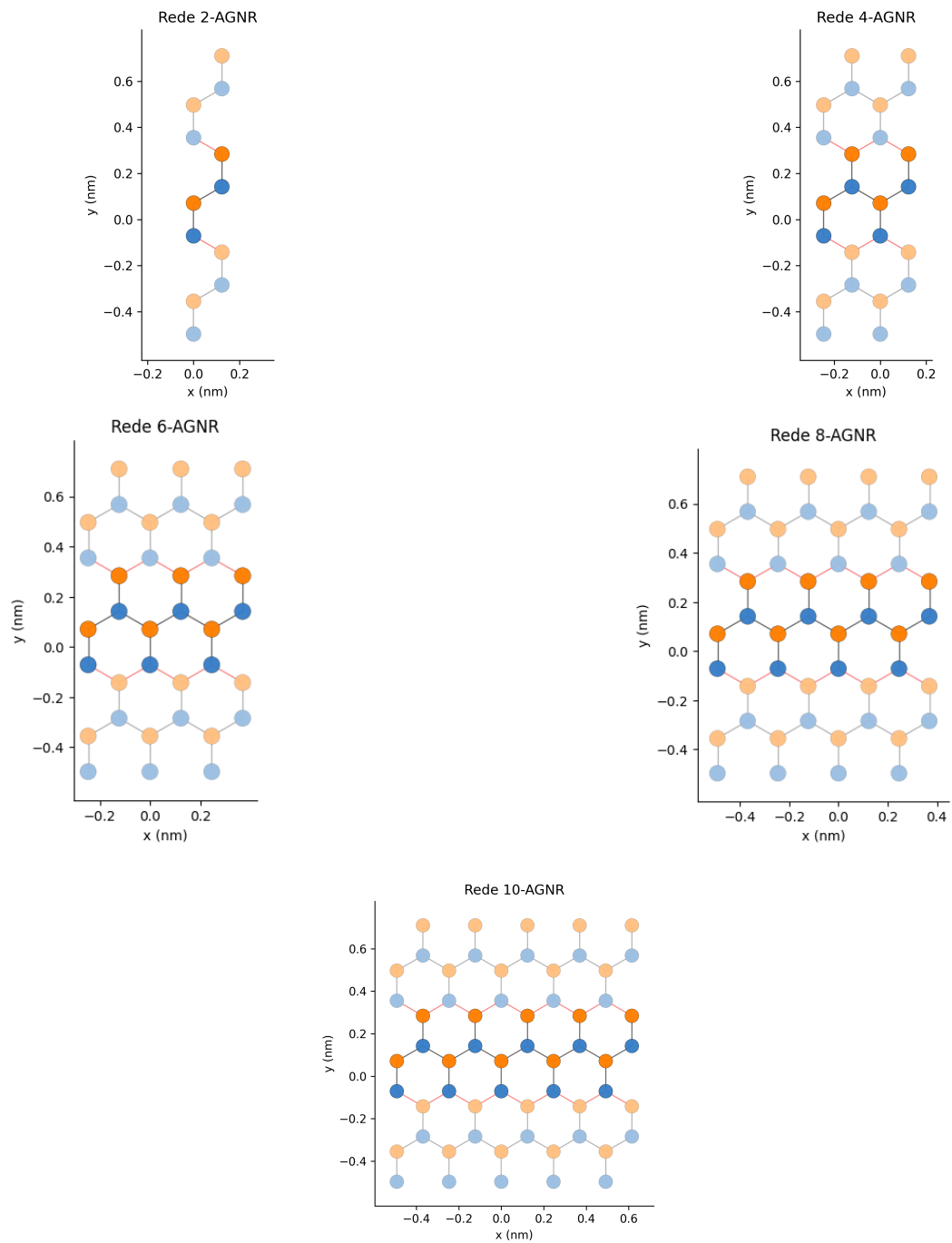


Figura 7 – Estrutura cristalina de nanofitas de carbono do tipo AGNR. A região em ênfase é a célula unitária da rede.

3.3 Cálculo da estrutura de bandas

3.3.1 Redes bidimensionais

Através do *Python* juntamente ao pacote *Pybinding*, as estruturas definidas na sub-sessão anterior para o grafeno, 2-AGNR, 4-AGNR e 10-AGNR foram modeladas e suas estruturas de bandas, célula de Wigner-Seitz, densidade de estados, densidade de

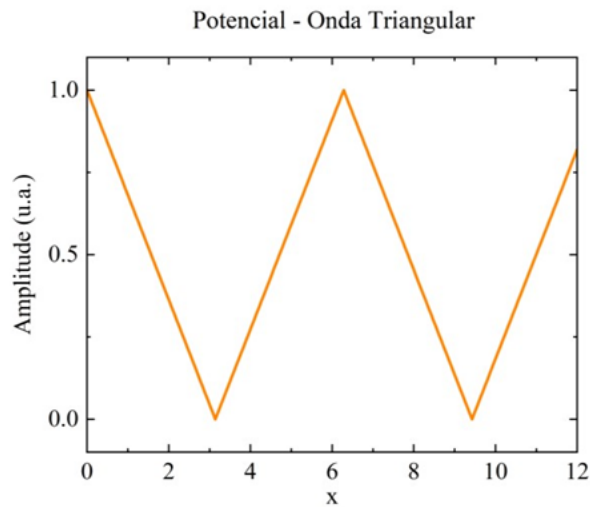


Figura 8 – Potencial periódico triangular.

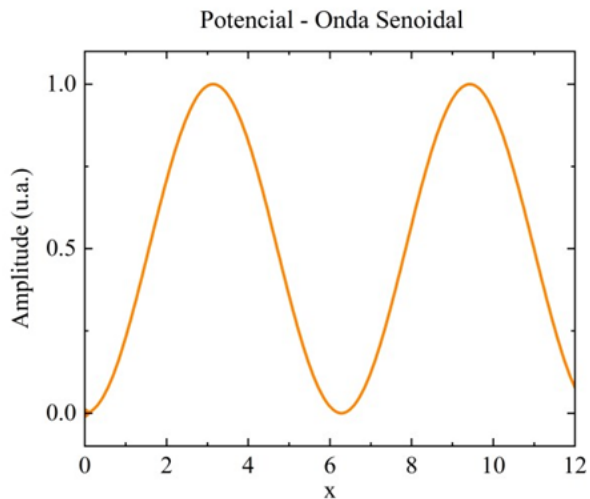


Figura 9 – Potencial periódico senoidal utilizado

probabilidade e densidade local de estados foram calculadas numericamente através do método de *Tight-Binding* descrito na revisão da literatura e dos *scripts* apresentados no APÊNDICE A.

3.3.2 Redes unidimensionais via método *Shooting*

Seguindo os passos descritos em [x], admite-se que a função de onda exista e seja a combinação linear de outras duas funções de onda, como em (3.1). Assumindo os valores em (3.2) para as funções C e S, simplifica-se o problema do valor de contorno (PVC) em dois problemas de valor inicial (PVI).

$$\psi(x) = AC(x) + BS(x) \quad (3.1)$$

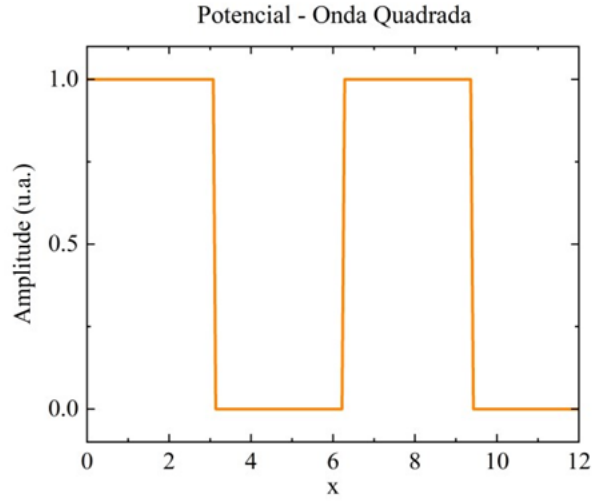


Figura 10 – Potencial periódico senoidal utilizado

$$\begin{cases} C(a/2) = 1, & C'(a/2) = 0 \\ S(a/2) = 0, & S'(a/2) = 1 \end{cases} \quad (3.2)$$

Como posteriormente no algoritmo as funções C e S serão normalizadas, essas escolhas de valores iniciais são arbitrárias, de forma que os acima são escolhidos por convenção. Definidas as ‘condições iniciais’ do problema, resolve-se para cada equação dois problemas do valor inicial distintos, um indo de $[a/2, 0]$ e outro indo de $[a/2, a]$. Pelo teorema de Bloch, tem-se:

$$\begin{aligned} \psi(a) &= e^{ika}\psi(0) \\ \psi'(a) &= e^{ika}\psi'(0) \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} AC(a) + BS(a) &= Ae^{ika}C(0) + Be^{ika}S(0) \\ AC'(a) + BS'(a) &= Ae^{ika}C'(0) + Be^{ika}S'(0) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Escrevendo $\psi(x)$ em termos das funções independentes C e S na equação (3.4) acima, obtém-se o sistema (3.5) abaixo, onde Δ_C e Δ'_C são definidos por (3.6).

$$\begin{aligned} \Delta_C A + \Delta_S B &= 0 \\ \Delta'_C A + \Delta'_S B &= 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{cases} \Delta_C = e^{-\frac{ika}{2}} C(a) - e^{\frac{ika}{2}} C(0) \\ \Delta'_C = e^{-\frac{ika}{2}} C'(a) - e^{\frac{ika}{2}} C'(0) \end{cases} \quad (3.6)$$

O mesmo vale para Δ_S , o que dá uma equação matricial, (3.7). Para que (3.5) seja satisfeita, temos que, por consequência, (3.8) deve ser satisfeita.

$$\det \begin{bmatrix} \Delta_C & \Delta_S \\ \Delta'_C & \Delta'_S \end{bmatrix} = 0 \quad (3.7)$$

$$G(E) = \Delta_C \Delta'_S - \Delta_S \Delta'_C = 0 \quad (3.8)$$

Procuram-se os valores de E que, para um dado k , satisfaçam a igualdade acima. Como discutido em [2], $G(E)$ é sempre real mesmo que existam exponenciais complexas na equação acima. Logo, basta aplicar um método para obtenção de valores aproximados para essas raízes que, por consequência, encontram-se os autovalores de energia da equação. Para escrita do código em *MATLAB*, seguiram-se os seguintes passos:

1. Divide-se a zona de Brillouin (valores possíveis de k) em N intervalos, o que dá um passo no número de onda $\Delta k = \frac{2\pi}{Na}$.
2. Define-se um intervalo $[E_{min}, E_{max}]$ e um passo $\Delta E = \frac{(E_{max} - E_{min})}{NE}$.
3. Para cada valor de $k_n = k_0 + n\Delta k$, varre-se em uma estrutura de repetição todos os valores $E_i = E_{min} + i\Delta E$ e integra-se C e S numericamente, através do Runge-Kutta 4ª ordem. Em seguida, calcula-se os valores de $G(E)$.
4. Identificam-se as possíveis raízes de $G(E)$, em seguida passa-se para o próximo valor de k_n .

Neste método, para todos os potenciais testados foi considerado uma energia $E_{max} = 5$, $E_{min} = 0$, $\Delta E = 0.0251$, um período de 2π e o passo do número de onda $\Delta k = 0.0345$. Em seguida, foi utilizado um método para interpolar os valores numéricos da função $G(E)$ através do comando *spline()* do *MATLAB*, e então utilizado o comando *fnzeros()* no *spline* para determinar valores aproximados para as raízes de $G(E)$. Estes valores são a solução numérica do problema.

3.3.3 Método da Matriz

O segundo método a ser apresentado baseia-se na ideia de que a função de onda é uma combinação linear da soma das autofunções de base, como expresso em (3.9) abaixo. Aplicando na equação de Schrödinger, obtém-se (3.10).

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (3.9)$$

$$\sum_n -c_n \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \frac{d^2}{dx^2} |\psi_n\rangle + c_n V(x) |\psi_n\rangle = E \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (3.10)$$

Aplicando o m -ésimo autovalor de $\langle \psi_m |$, temos a relação (3.11) abaixo. Utilizando álgebra simples, chega-se em (3.12), de forma que o método da matriz nos permite aproximar o Hamiltoniano que, por via de regra, é uma matriz de ordem infinita em uma matriz finita cujas entradas são dadas na equação (3.12).

$$\sum_n -c_n \langle \psi_m | \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \frac{d^2}{dx^2} | \psi_n \rangle + c_n \langle \psi_m | V(x) | \psi_n \rangle = E c_m \quad (3.11)$$

$$H_{mn} = E_n \delta_{mn} + \langle \psi_m | V(x) | \psi_n \rangle \quad (3.12)$$

Usando as condições de contorno periódicas, as autofunções de base e nossos valores de energia desconsiderando o potencial serão como (3.13).

$$\begin{cases} \langle x | \psi_n \rangle = \sqrt{\frac{1}{a}} e^{ikx} e^{\frac{i2\pi nx}{a}} \\ E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left(2n + \frac{ka}{\pi} \right)^2 \end{cases} \quad (3.13)$$

Aplicando esses valores no funcional H_{mn} , tem-se a matriz hamiltoniana aproximada dada pela expressão (3.14). Em todas as expressões deste trabalho, adota-se por convenção que $\hbar = 1$ e $m_e = 1$.

$$H_{mn} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left(2n + \frac{ka}{\pi} \right)^2 \delta_{mn} + \frac{1}{a} \int_0^a V(x) e^{\frac{i2\pi(n-m)x}{a}} dx \quad (3.14)$$

Para escrita do código em *MATLAB*, seguiram-se os seguintes passos:

1. Dividir a zona de Brillouin em N intervalos, o que nos dará um passo no número de onda $\Delta k = \frac{2\pi}{Na}$.
2. Define-se um número de entradas NE para a matriz e distribuem-se os índices n de forma simétrica em relação ao zero.
3. Para cada valor de $k_n = k_0 + n\Delta k$, calculam-se todas as entradas H_{mn} seguindo a relação acima.
4. Após montar a matriz H , calculam-se todos os autovalores através do polinômio característico que, em seguida, serão ordenados em ordem crescente. Estes autovalores são os NE primeiros níveis de energia possíveis para um determinado valor de k_n .

Para este método, todas as matrizes geradas têm dimensão 60×60 , o período foi definido em 2π e o passo do número de onda foi escolhido como $\Delta k = 0.0345$. Foram calculados os autovalores de energia da matriz com ajuda da função nativa do *MATLAB* $\text{eig}(H)$,

que recebe o hamiltoniano(H) como entrada. Vale notar que os programas de ambos os métodos foram desenvolvidos na versão *MATLAB* 2020a.

4 Resultados e Discussões

Os resultados de todas as simulações dos modelos apresentados na sessão Metodologia são apresentados nessa sessão, iniciando com potenciais periódicos unidimensionais e sucedendo com os resultados para problemas reais, como redes derivadas do grafeno.

4.1 Potenciais Periódicos Unidimensionais

Empregando-se os métodos *Shooting* e Método da Matriz, foram analisados três potenciais periódicos unidimensionais distintos (triangular, senoidal e quadrado). A figura (8) representa a forma do potencial triangular utilizado na equação de Schrödinger independente do tempo. Esta onda foi modelada analiticamente por dois polinômios de ordem 1. A Figura (11) por sua vez representa a estrutura de bandas de uma rede cristalina obtida numericamente cujo potencial periódico é o representado na Figura (8). É evidente a formação da estrutura de bandas prevista teoricamente para potenciais periódicos. Caso uma estrutura cristalina apresente tal potencial, ela seria isolante caso tivesse o número de elétrons de valência igual $2N$, uma vez que todas as bandas apresentam *gap* de energia não nulo, e seria condutora caso contrário. A Figura (9) representa a forma do potencial

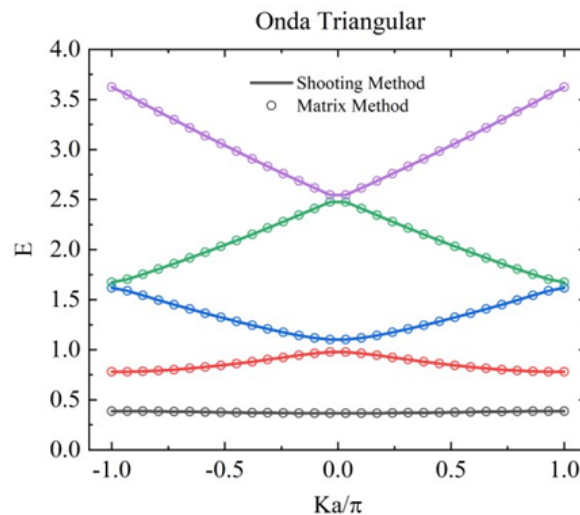


Figura 11 – Gráfico das bandas de energia obtidas pelo Método *Shooting* (linha contínua) e Método da Matriz (círculos) para o potencial triangular

senoidal utilizado na equação de Schrödinger independente do tempo, modelado de forma que os valores assumidos estivessem no intervalo entre 0 e V_0 . A estrutura de bandas para um elétron submetido a um potencial periódico do tipo senoidal foi obtido numericamente e representado na figura (12), com a formação das bandas de energia. Mais uma vez, devido a existência dos *gaps* de energia, esse material hipotético seria considerado isolante

caso o número de elétrons de valência fosse $2N$, e condutor caso contrário. O potencial de

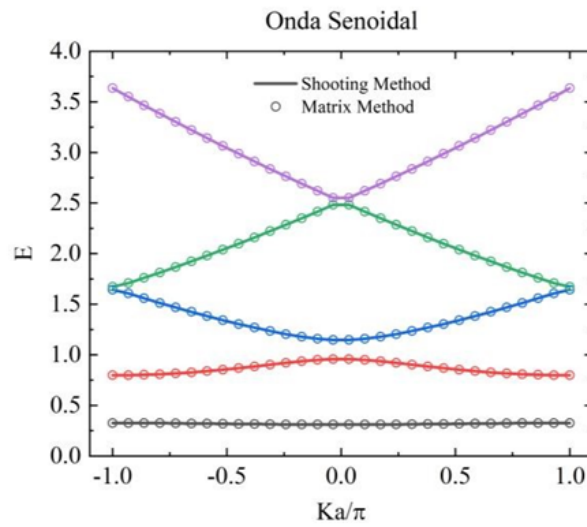


Figura 12 – Gráfico das bandas de energia obtidas pelo Método *Shooting* (linha contínua) e Método da Matriz (círculos) para o potencial senoidal

Kronig-Penney, ou onda quadrada é representado na Figura (10), tem solução analítica conhecida através do modelo de Kronig-Penney, aqui ela foi obtida numericamente através dos algoritmos apresentados na sessão 3.3.2 e 3.3.3 da metodologia. A estrutura de bandas, por sua vez, é apresentada na Figura (13). Novamente há a formação dos *gaps* de energia que faz com que, assim como os outros dois potenciais anteriores, esse possa ser considerado tanto isolante quanto condutor em função do número de elétrons de valência, já que as bandas de energia não se cruzam. Em suma, todas as estruturas de bandas obtidas para os

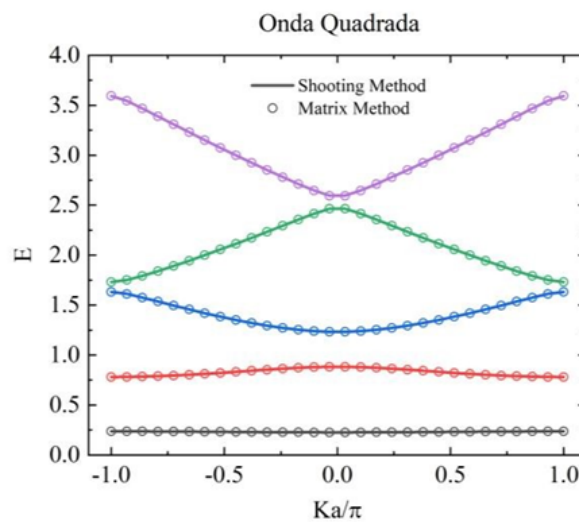


Figura 13 – Gráfico das bandas de energia obtidas pelo Método *Shooting* (linha contínua) e Método da Matriz (círculos) para o potencial quadrado

potenciais unidimensionais pelo método *Shooting* sobrepuseram os resultados apresentados pelo método da matriz. Esses resultados indicam uma convergência numérica entre os

métodos, que, pela lei dos grandes números, permite afirmar que as bandas de energia obtidas são precisas para possíveis aplicações dos métodos.

4.2 Redes Cristalinas de Átomos de Carbono

Nessa subseção serão apresentados os resultados para simulação de redes oriundas do grafeno, no que diz respeito a estrutura de bandas do grafeno e de nanofitas do tipo AGNR.

4.2.1 Estrutura de bandas do grafeno

A estrutura cristalina do grafeno está representada na Figura (6), foi utilizado o código descrito no Apêndice A para obter a estrutura de bandas do grafeno, apresentada na Figura (14), onde nota-se a formação da banda de valência e da banda de condução. É visível que o grafeno possui uma estrutura de bandas de *gap* nulo, onde os pontos K são conhecidos como cones de Dirac, que foram resgatados numericamente assim como foi previsto na equação (2.72). Também se usou do algoritmo de Wigner-Seitz para obter a rede recíproca, apresentada na Figura (15), bem como o caminho percorrido pelo algoritmo no cálculo da estrutura de bandas.



Figura 14 – Estrutura de bandas do grafeno.

4.2.2 Estrutura de bandas do 2-AGNR

A estrutura cristalina do 2-AGNR foi representada na Figura (7a), o código para obtenção da estrutura de bandas está exibido na sessão metodologia, resultando na estrutura apresentada na Figura (16), veja que a estrutura 2-AGNR preserva a característica de condução presente no grafeno, uma vez que o *gap* de energia entre a banda de condução e a banda de valência, $E_{gap} = 0$. Diferente da monocamada de grafeno, para o 2-AGNR lida-se com um problema efetivamente unidimensional, uma vez que a periodicidade só

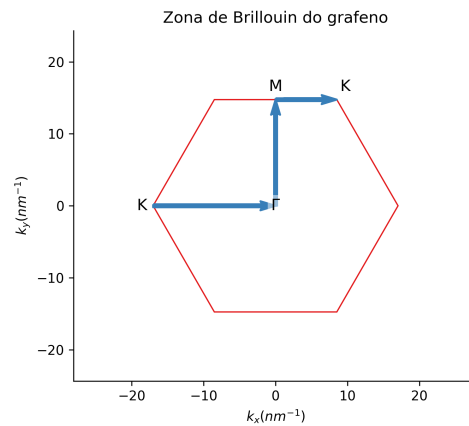


Figura 15 – Célula de Wigner-Seitz do grafeno

existe no eixo y . Na Figura (17) é exibida a célula de Wigner-Seitz de uma nanofita do tipo AGNR genérica, uma vez que, por possuírem os mesmos vetores primitivos, possuem a mesma célula primitiva no espaço recíproco.

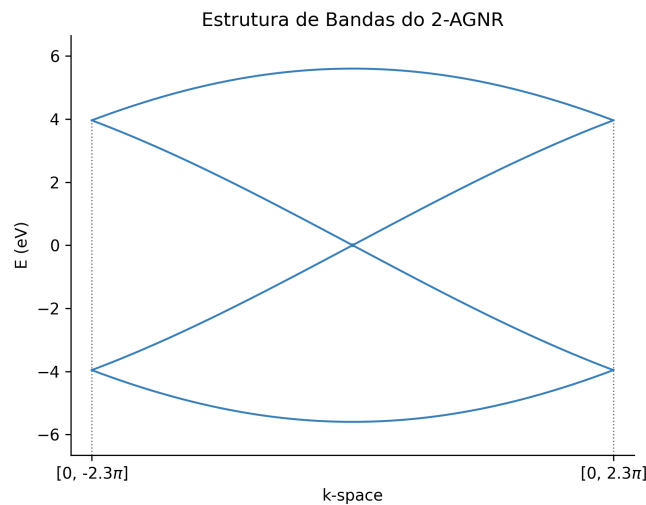


Figura 16 – Estrutura de bandas 2-AGNR.

A figura (18) exibe a densidade de estados da estrutura 2-AGNR, onde os picos são simétricos com relação ao eixo $E = 0$, uma vez que a banda superior é a imagem espelhada da banda inferior, era esperado que isso acontecesse. Os máximos se encontram em $E = \pm 4eV$, isso quer dizer que há mais estados para serem ocupados por elétrons nas regiões de energia próximas a $E = \pm 4eV$. Ademais, a figura (19) representa a densidade de probabilidade da função de onda de um elétron no estado fundamental da rede para o estado fundamental, $n = 1$, que mostra que os elétrons desse nível tendem a estar mais próximos dos átomos da subrede a_1 e a_2 .

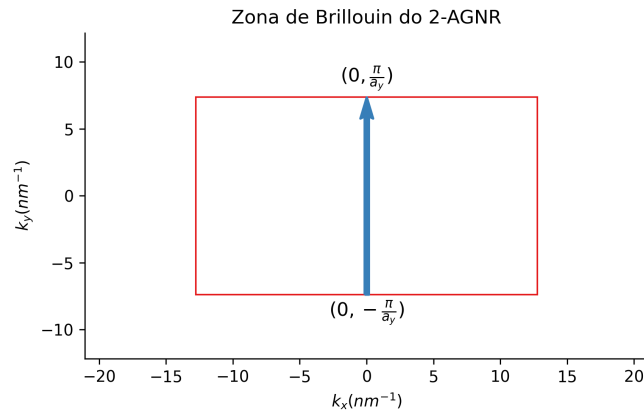


Figura 17 – Célula de Wigner-Seitz genérica do AGNR.

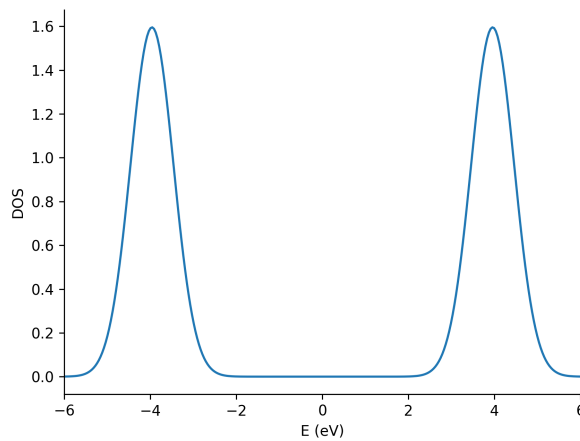


Figura 18 – Densidade de estados em função da energia para uma rede 2-AGNR.

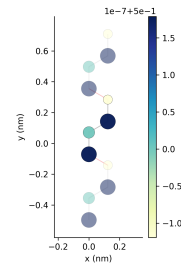


Figura 19 – Densidade de probabilidade de um elétron no nível $n=1$ para a rede 2-AGNR.

4.2.3 Estrutura de bandas do 4-AGNR

A estrutura cristalina do 4-AGNR foi representada na Figura (7b), cuja estrutura de bandas está representada na Figura (20). Para esse caso, há uma sobreposição de bandas, fazendo com que elas se misturem em uma banda mais larga, tanto para as bandas com energia positiva, quanto para as com energia negativa. Nesse caso, há a formação de um *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução com a energia de *gap*, $E_{gap} = 2.14\text{eV}$. Isso implica que a nanofita 4-AGNR apresenta caráter semicondutor por possuir um *gap* não-nulo (6), embora seja relativamente pequeno.

A figura (21) exibe a densidade de estados da estrutura 4-AGNR, onde, mais uma vez, há uma simetria em relação ao eixo $E = 0$. Além disso, agora há 4 máximos locais, que representam a região ao redor de onde as bandas se misturam. Ademais, a figura

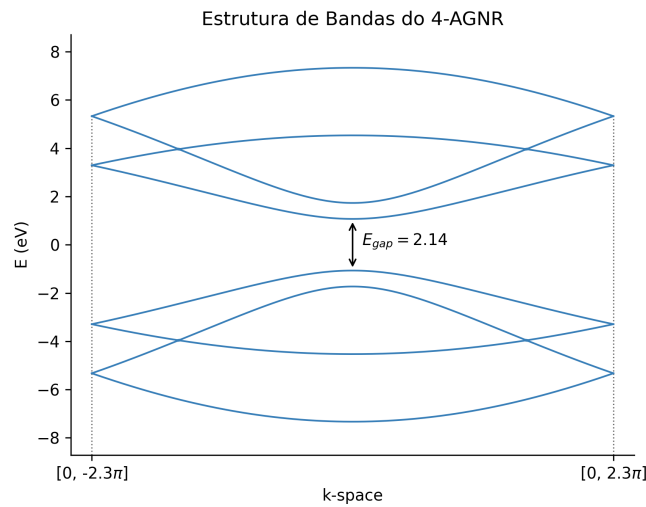


Figura 20 – Estrutura de bandas 4-AGNR.

(22) representa a densidade de probabilidade da função de onda de um elétron no estado fundamental da rede 4-AGNR.

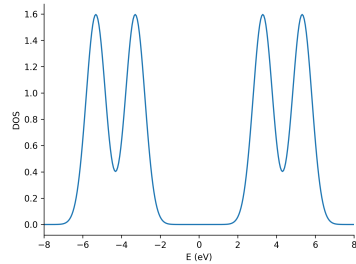
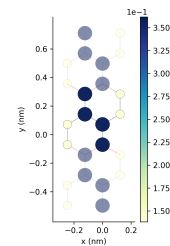


Figura 21 – Densidade de estados em função da energia para uma rede 4-AGNR.

Figura 22 – Densidade de probabilidade de um elétron no nível $n=1$ para a rede 4-AGNR.

4.2.4 Estrutura de bandas do 6-AGNR

A estrutura cristalina do 6-AGNR, que foi apresentada na figura (7c), tem sua estrutura de bandas exibida na figura (23). Há novamente a formação de um *gap* de energia entre a banda de condução e a banda de valência cujo valor é $E_{gap} = 1.38eV$. Uma vez que a banda de valência está totalmente preenchida a temperatura nula, a estrutura cristalina unidimensional 4-AGNR vai apresentar características semicondutoras, se caracterizando como um semicondutor intrínseco.

Ademais, as figuras (24) e (25) comportam mais informações. A figura (24) apresenta a densidade de estados em função da energia para a estrutura cristalina 6-AGNR, onde é visível 6 picos distintos, que ficam nas regiões de cruzamento entre as bandas de energia e a figura (25) apresenta a densidade de probabilidade de um elétron no estado fundamental,

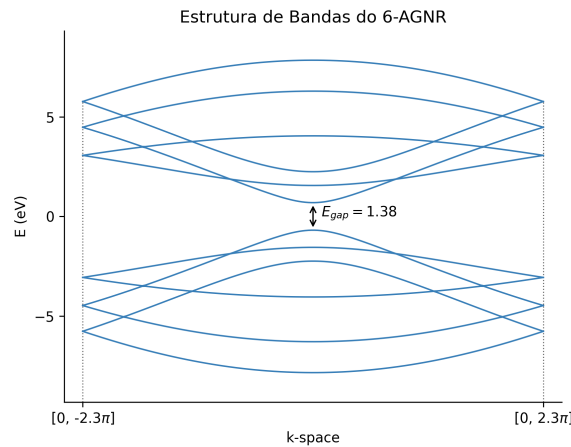


Figura 23 – Estrutura de bandas 6-AGNR.

$n = 1$, onde é evidente uma tendência sutil do elétron a se alojar nos átomos mais próximos do eixo central da rede.

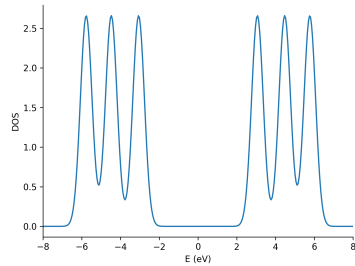


Figura 24 – Densidade de estados em função da energia para uma rede 6-AGNR.

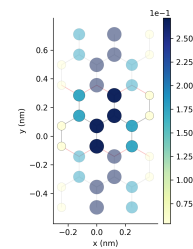


Figura 25 – Densidade de probabilidade de um elétron no nível $n=1$ para a rede 6-AGNR.

4.2.5 Estrutura de bandas do 8-AGNR

A estrutura cristalina do 8-AGNR, modelada na figura (7d), tem sua estrutura de bandas exibida na figura (26). O 8-AGNR, assim como o 2-AGNR e o próprio grafeno, possui uma estrutura de bandas de *gap* nulo, $E_{gap} = 0$, essa característica acarreta no fato da rede 8-AGNR se comportar efetivamente como um condutor unidimensional.

Entretanto, diferente do 2-AGNR cujas bandas de energia não se cruzam, as bandas de valência e de condução do 8-AGNR são um produto de uma sobreposição de bandas mais simples, resultando em muitos estados disponíveis na banda de condução que são visíveis no gráfico apresentado na figura (27).

Além disso, a figura (28) apresenta a densidade de probabilidade de um elétron no nível fundamental. É evidente em todas as redes apresentadas até então que os elétrons menos energéticos tendem a ficar próximos ao centro.

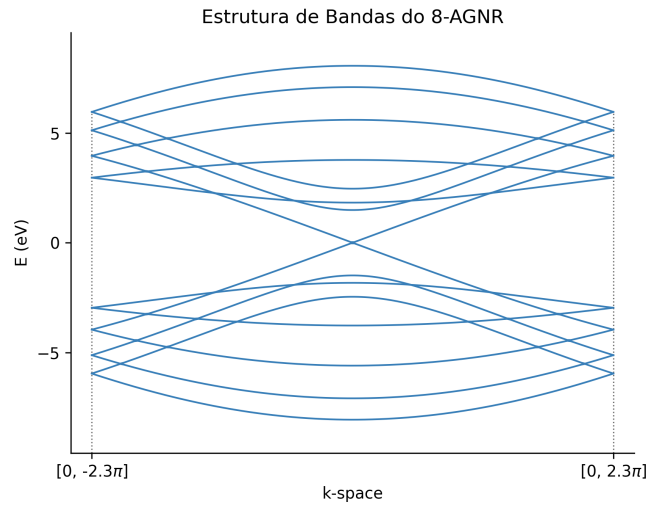


Figura 26 – Estrutura de bandas 8-AGNR.

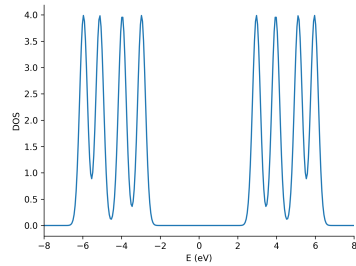


Figura 27 – Densidade de estados em função da energia para uma rede 8-AGNR.

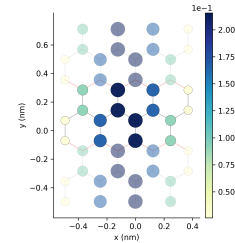


Figura 28 – Densidade de probabilidade de um elétron no nível $n=1$ para a rede 8-AGNR.

4.2.6 Estrutura de bandas do 10-AGNR

A estrutura cristalina do 10-AGNR foi representada na Figura (7e), cuja estrutura de bandas está representada na Figura (29). Para o 10-AGNR as bandas de valência e de condução apresentam um *gap* não nulo, $E_{gap} = 0.95eV$. Nesse sentido, essa rede irá se comportar como um semiconductor intrínseco. Todavia, nesse caso as bandas de energia estão mais próximas, o *gap* entre as bandas diminuiu. O que é esperado pelo princípio da correspondência, uma vez que uma rede N-AGNR, com $N \rightarrow \infty$ nada mais é do que uma monocamada de grafeno.

A figura (30) exibe a densidade de estados da estrutura 10-AGNR, onde, mais uma vez, há uma simetria em relação ao eixo $E = 0$. O número de máximos aumentou, uma vez que aumentou o número de misturas entre as bandas. Ademais, a figura (31) representa a densidade de probabilidade da função de onda de um elétron no estado fundamental da rede 10-AGNR, que mais uma vez torna evidente a preferência dos elétrons menos energéticos em ocupar os átomos mais ao centro.

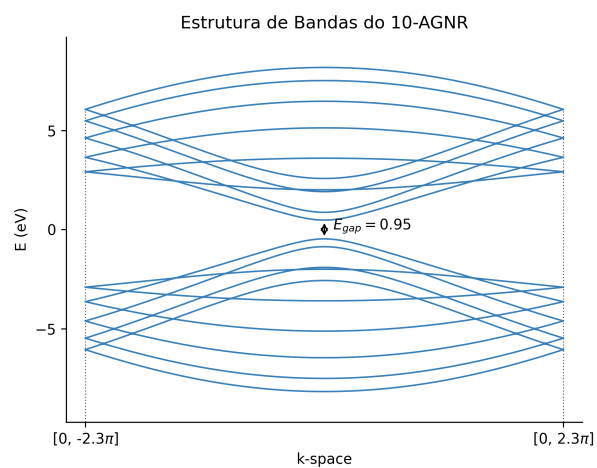


Figura 29 – Estrutura de bandas 10-AGNR.

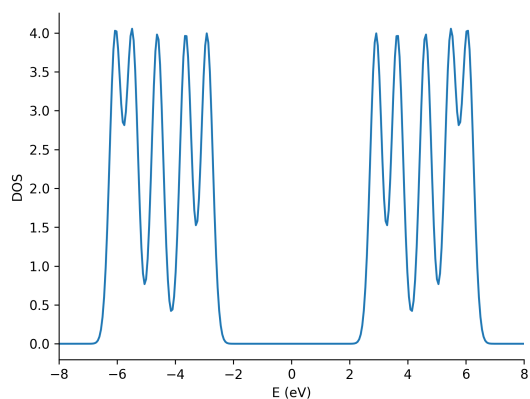


Figura 30 – Densidade de estados em função da energia para uma rede 10-AGNR.

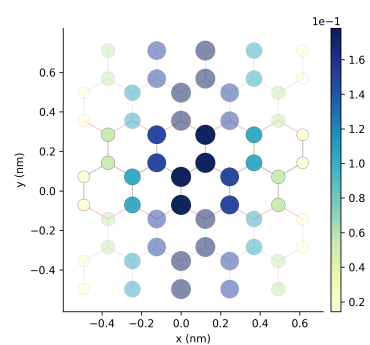


Figura 31 – Densidade de probabilidade de um elétron no nível $n=1$ para a rede 10-AGNR.

5 Considerações finais

Nesse trabalho foram analisadas algumas propriedades eletrônicas do grafeno e de algumas nanofitas de grafeno do tipo AGNR, propriedades fundamentais para entender algumas das aplicações desses materiais emergentes. O foco proposto foi a análise e compreensão dessas propriedades eletrônicas a partir do formalismo de *Tight-Binding*, bem como obtenção numérica destas mesmas propriedades.

A início foi apresentada uma breve introdução aos objetivos do estudo de estruturas cristalinas baseadas em grafeno, e foram apresentadas também algumas aplicações tecnológicas do grafeno. Em seguida, foi realizada uma breve apresentação de conceitos fundamentais para se trabalhar com os materiais de Dirac, apresentando a equação de Dirac, o teorema de Bloch, uma introdução a teoria de bandas e mecânica estatística fermiônica, a segunda quantização e, por fim, aplicando todos esses conceitos ao grafeno, culminando na obtenção da formação dos cones de Dirac no espaço recíproco da rede do grafeno.

Além disso, foram apresentados, de maneira técnica, os problemas que esse trabalho se propõe a resolver, também foram apresentadas as técnicas e ferramentas que seriam utilizadas para resolver os problemas, que é o caso do pacote *Pybinding* pertencente a linguagem *Python* e outros métodos numéricos unidimensionais, como o método *Shooting* e o método da matriz.

Por fim, foram obtidos numericamente gráficos da estrutura de bandas para os 3 potenciais periódicos unidimensionais tratados a início e, em seguida, foram obtidas as estruturas de bandas, densidade de estados e densidade de probabilidade do elétron no nível fundamental dos materiais baseados em grafeno. Com isso, foi concluído que as redes de grafeno, 2-AGNR e 8-AGNR, por não apresentarem *gap* entre a banda de condução e a banda de valência, se comportam como condutores, enquanto que a rede 4-AGNR, 6-AGNR e 10-AGNR, que apresentaram *gaps* energia não nulos mas da ordem de unidades de elétron-volt, possuem caráter intrinsecamente semiconductor, possuindo aplicações práticas para dispositivos eletrônicos modernos.

Espera-se como perspectiva futura que esse trabalho sirva de base para estudos envolvendo propriedades de transporte, que é a área onde o grafeno tem mais aplicações, servindo como base para construção de terminais e de pontos quânticos, onde acontecem fenômenos de espalhamento.

Referências

- 1 ESTATÍSTICA Quântica. <https://fma.if.usp.br/~mlima/teaching/4320293_2012/Cap8.pdf> [Acessado em: 28 de março de 2024].
- 2 DARTORA, C.; JIMENEZ, M. J. S.; ZANELLA, F. Os fundamentos da física dos férmions de dirac sem massa em $(1+2)$ -d e o grafeno. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 37, p. 3301–1, 2015.
- 3 ZHANG, Y. *Electronic transport in graphene*. Tese (Doutorado) — Columbia University, 2006.
- 4 PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in materials science*, Elsevier, v. 90, p. 75–127, 2017.
- 5 SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *Density functional theory: a practical introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2022.
- 6 SIMON, S. H. *The Oxford solid state basics*. [S.l.]: OUP Oxford, 2013.
- 7 SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical review*, APS, v. 94, n. 6, p. 1498, 1954.
- 8 GREINER, W. et al. *Relativistic quantum mechanics*. [S.l.]: Springer, 2000. v. 2.
- 9 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do estado sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- 10 TOWNSEND, J. S. *A modern approach to quantum mechanics*. [S.l.]: University Science Books, 2000.
- 11 ALTLAND, A.; SIMONS, B. D. *Condensed matter field theory*. [S.l.]: Cambridge university press, 2010.
- 12 SALINAS, S. R. *Introdução à física estatística*. [S.l.]: Edusp, 1999.
- 13 LANDI, G. T. *Second quantization*. <<http://www.fmt.if.usp.br/~gtlandi/courses/second-quantization.pdf>> [Acessado em: 28 de março de 2024].
- 14 MOLDOVAN, D.; ANđELKOVIć, M.; PEETERS, F. *pybinding v0.9.5: a Python package for tight-binding calculations*. Zenodo, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.4010216>>.
- 15 IZAAC, J.; WANG, J. *Computational quantum mechanics*. [S.l.]: Springer, 2018.

APÊNDICE A – Códigos utilizados em python com o pacote pybinding

Aqui são exibidos alguns dos códigos usados para obter as propriedades eletrônicas das redes baseadas em grafeno. Começando pelo código da rede de grafeno citado abaixo:

```
#codigo python para obtencao das bandas do grafeno
import pybinding as pb
import numpy as np
from pybinding.repository import graphene

#gerando o modelo
modelo = pb.Model(graphene.monolayer(), pb.translational_symmetry())
sol = pb.solver.lapack(modelo)

#definindo os pontos especiais da rede reciproca
a_cc = graphene.a_cc
gamma = [0, 0]
k1 = [-4*np.pi / (3*np.sqrt(3)*a_cc), 0]
k2 = [2*np.pi / (3*np.sqrt(3)*a_cc), 2*np.pi / (3*a_cc)]
m = [0, 2*np.pi / (3*a_cc)]

#obtendo as bandas de energia
bandas_de_energia = solver.calc_bands(K1, Gamma, M, K2)
```

Ademais, também é apresentado o script para uma rede do tipo 2N-AGNR, onde a variável N determina o tipo do AGNR:

```
#codigo python para obtencao das bandas das estruturas AGNR
import pybinding as pb
import numpy as np
from pybinding.repository import graphene

#gerando o modelo
N = 1 #0 numero de nanofitas se torna 2N
modelo = pb.Model(graphene.monolayer_4atom(),
                  pb.primitive(N),pb.translational_symmetry(a1=False, a2=True))
sol = pb.solver.lapack(modelo)
```

```
#definindo os pontos especiais da rede reciproca
ki, kf = [0,-np.pi/(3*graphene.a_cc)], [0,np.pi/(3*graphene.a_cc)]

#obtendo as bandas de energia
bandas_de_energia = solver.calc_bands(ki,kf)

#obtendo a densidade de estados
Emin = -8.0    #eV
Es = np.linspace(Emin,-Emin,300)
dos = solver.calc_dos(Es,sigma)

#obtendo a densidade de probabilidade
density = solver.calc_probability(0)
```
