



Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí
Campus Parnaíba
Curso de Licenciatura em Física

João Batista Pereira da Silva Junior

*Cálculo da estrutura de bandas usando o
método tight-binding*

Parnaíba – PI
2018

João Batista Pereira da Silva Junior

Cálculo da estrutura de bandas usando o método tight-binding

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como exigência parcial para a obtenção do diploma do Curso de Física do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí. Campus Parnaíba.

Orientador: Prof. M^e. Jeová Calisto dos Santos.

Coorientador: Prof. M^e. Francisco Ronan Viana Araújo.

Parnaíba – PI

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Silva Júnior , João Batista Pereira da
S586c Cálculo da estrutura de bandas usando o método tight-binding / João
Batista Pereira da Silva Júnior . - 2018.
53 f.: il. color.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Parnaíba Licenciatura em
Física, 2018.

Orientador : Prof Me. Jeová Calisto dos Santos .
Coorientador : Prof Me. Francisco Ronan Viana Araújo.

1. Mecânica quântica . 2. Física do estado sólido. 3. Estrutura de bandas.
4. Método tight - binding. I.Título.

CDD - 530

Elaborado por Micheline Angélica Aragão Gouveia CRB 3/1244

Cálculo da estrutura de bandas usando o método tight-binding

João Batista Pereira da Silva Junior

Aprovado em 19 / 12 / 2018

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado junto ao Curso de Licenciatura em Física do IFPI/Campus Parnaíba, aprovado pela Banca Examinadora:

Jeová Calisto dos Santos

Prof. Me. Jeová Calisto dos Santos - (Orientador) - Presidente

IFPI/Campus Parnaíba-PI

Alexandro das Chagas de Sousa Nascimento

Prof. Me. Alexandro das Chagas de Sousa Nascimento – Examinador

IFPI/Campus Parnaíba-PI

Fabício Moraes de Vasconcelos

Me. Fabrício Moraes de Vasconcelos – Examinador

UFC/Universidade Federal do Ceará

Parnaíba PI

2018

À minha família.

Agradecimentos

Sou grato aos meus pais, João Batista Pereira da Silva e Silvia Aparecida Fernandes da Silva, por me darem apoio desde quando nasci. Agradeço por tudo, inclusive por terem se dedicado tanto para que eu concluísse a graduação com o melhor desempenho possível.

Aos meus irmãos, Jonatas Pereira da Silva e Ana Clara Fernandes da Silva, pelos bons momentos e constante motivação.

Ao professor M^e. Jeová Calisto dos Santos pela orientação, paciência e contribuição durante a execução do trabalho.

Agradeço aos amigos de graduação, com os quais compartilhei momentos únicos, em especial a Sandro, Gabriel, Jefferson, Heully, Vitória e Alberto.

Aos professores M^e. Itamar Vieira, M^e. Alexandro Nascimento, M^e. Marcos Sousa, M^e. Bruno Sombra, que sempre estiveram presentes para me orientar e responder as minhas dúvidas.

Ao professor M^e. Francisco Ronan Viana Araújo pela orientação, paciência e pelas incríveis discussões realizadas ao longo deste trabalho.

Agradeço a minha cunhada, Safira Souza, pelos momentos de descontração e risadas.

*"A imaginação é mais importante que a ciência, porque
a ciência é limitada, ao passo que a imaginação
abrange o mundo inteiro."*

– Albert Einstein –

Resumo

Nesse trabalho, usamos a aproximação *tight-binding* para obter as bandas de energia de três estruturas cristalinas: grafeno, *trans*-poliacetileno e da rede quadrada, onde consideramos apenas a aproximação para primeiros vizinhos. Foi feito um breve estudo sobre os fundamentos da mecânica quântica e da física do estado sólido, a fim de darmos todo o suporte matemático e físico para a análise de estrutura de bandas. Em seguida, apresentamos o método *tight-binding*, explicando-o detalhadamente e elaborando sequencialmente um manual de aplicação. O trabalho ganha forma com uma análise sobre as características do carbono e o processo de hibridização de seus orbitais. Visando o cálculo da estrutura de bandas, aplicamos o método *tight-binding*, e obtemos as expressões que descrevem a dispersão de energia do grafeno, *trans*-poliacetileno e da rede quadrada. Usamos a linguagem de programação Fortran e GNU Octave, para plotar os gráficos das relações de dispersão encontradas. Concluimos que, apesar de ser um modelo simples, a aproximação *tight-binding* é eficiente no estudo de estrutura de bandas dos cristais estudados, sendo útil para a obtenção de propriedades básicas importantes.

Palavras-chave: Método *tight-binding*. Estrutura de bandas. Física do estado sólido.

Abstract

In this work, we use the tight-binding approach to obtain the energy bands of three crystalline structures: graphene, trans-polyacetylene and the square lattice, where we consider only the approximation for first neighbors. A brief study was made on the fundamentals of quantum mechanics and solid state physics in order to give all the mathematical and physical support for the analysis of band structure. Next, we introduce the tight-binding method, explaining it in detail and developing an application manual sequentially. The work takes shape with an analysis of the carbon characteristics and the hybridization process of its orbitals. In order to calculate the band structure, we apply the tight-binding procedure, and we obtain the expressions that describe the energy dispersion of graphene, trans-polyacetylene and the square lattice. We use the Fortran programming language and GNU Octave, to plot the graphs of the dispersion relations found. We conclude that, despite being a simple model, the tight-binding approach is efficient in the study of the band structure of the studied crystals, being useful to obtain important basic properties.

Keywords: Tight-binding method. Bands structure. Solid state physics.

Lista de Figuras

1.1	Representação do poço de potencial quadrado infinito (Equação 1.21). Fonte: adaptado de (GRIFFITHS, 2011).	7
2.1	<i>Célula de Wigner-Seitz</i> em uma rede de Bravais bidimensional.	11
2.2	(a) A primeira <i>zona de Brillouin</i> vista como uma <i>célula de Wigner-Seitz</i> no espaço recíproco de uma rede quadrada; (b) A primeira <i>zona de Brillouin</i> vista em uma rede hexagonal.	13
4.1	Alótropos do Carbono. Fonte: (CORREA, 2014).	19
4.2	Representação da distribuição dos elétrons nos orbitais do átomo de carbono: (a) estado fundamental, (b) estado excitado.	20
4.3	Configuração eletrônica dos elétrons no estado excitado com a hibridização sp	21
4.4	Configuração eletrônica dos elétrons no estado excitado com a hibridização sp^2	21
4.5	Representação da molécula do <i>trans</i> -poliacetileno.	22
4.6	Configuração eletrônica dos elétrons no estado excitado com a hibridização sp^3	22
4.7	Célula unitária do diamante.	22
5.1	Representação da rede hexagonal do grafeno, mostrando os sítios A e B, formando a célula unitária (linha tracejada). Os vetores $\vec{R}_{B1}$, $\vec{R}_{B2}$ e $\vec{R}_{B3}$, indicam os primeiros vizinhos.	23
5.2	Representação da rede recíproca do grafeno.	24
5.3	Representação da molécula do poliacetileno em sua forma isômera <i>trans</i>	29
5.4	Representação da rede quadrada na primeira <i>zona de Brillouin</i> , com seus respectivos pontos de alta simetria.	33
6.1	Dispersão de energia do grafeno na direção $\overrightarrow{K\Gamma}$	37
6.2	Dispersão de energia do grafeno na direção $\overrightarrow{\Gamma M}$	37
6.3	Dispersão de energia do grafeno na direção $\overrightarrow{MK}$	37
6.4	Representação das bandas de energia do grafeno.	38
6.5	Representação da dispersão de energia do <i>trans</i> -poliacetileno.	39
6.6	Dispersão de energia da rede quadrada nas direções $\overrightarrow{M\Gamma}$ e $\overrightarrow{\Gamma Z}$	40

Sumário

Prólogo	1
1 Fundamentos de Mecânica Quântica	2
1.1 Antiga Teoria Quântica	2
1.2 Função de Onda e Teoria Quântica de Schrödinger	4
1.2.1 Valores esperados e Operadores	4
1.2.2 Equação de Schrödinger independente do tempo	5
1.2.3 Poço quadrado infinito	7
2 Princípios Básicos da Física do Estado Sólido	10
2.1 Rede de Bravais	10
2.2 Rede Recíproca	11
2.3 Teorema de Bloch	13
3 Método <i>tight-binding</i>	15
3.1 Combinação linear de orbitais atômicos	15
3.2 Procedimentos utilizados para obtenção de estruturas de bandas	18
4 Carbono	19
4.1 Hibridizações	20
4.1.1 Hibridização sp	20
4.1.2 Hibridização sp^2	21
4.1.3 Hibridização sp^3	22
5 Cálculo da estrutura de bandas	23
5.1 Grafeno	23
5.1.1 Dispersão de energia do grafeno	25
5.2 <i>Trans</i> -Poliacetileno	29
5.2.1 Dispersão de energia do <i>trans</i> -poliacetileno	30
5.3 Rede Quadrada	32
5.3.1 Dispersão de energia da rede quadrada	33

6	Resultados e Discussões	36
6.1	Direções de alta simetria do grafeno	36
6.2	Estrutura de bandas do <i>trans</i> -poliacetileno	38
6.3	Direções de alta simetria da rede quadrada	39
7	Conclusões	41
	Referências	42

Prólogo

A compreensão de sólidos cristalinos e suas respectivas propriedades eletrônicas e de transporte, está diretamente associada ao estudo da teoria de bandas. Em física do estado sólido, o estudo desta teoria se resume em explicitar a relação entre os momentos e energias permitidos e os momentos e energias não permitidos aos elétrons em um cristal. A relação precisa entre momento e energia para os elétrons na matéria condensada é descrita por uma relação de dispersão. Em consequência deste estudo, foram descobertas novas propriedades dos sólidos, um bom exemplo são os semicondutores que estão presentes nos dispositivos eletrônicos atuais (OLIVEIRA; JESUS, 2011).

Essas propriedades, por sua vez, são oriundas do estudo da relação de dispersão analisado pelo cálculo da estrutura de bandas. As estruturas de bandas podem ser obtidas por diversos métodos, entre eles temos a aproximação de elétron livre ou quase-livre, que consiste em considerar o potencial cristalino como sendo fraco (KITTEL, 2013), e o método que adotaremos no trabalho conhecido por aproximação *tight-binding*, que do inglês significa ligação forte.

Como o próprio nome sugere, a ideia principal adotada pelo método *tight-binding* é considerar que os elétrons no cristal são descritos por uma função de onda que leva em conta a contribuição dos orbitais atômicos dos átomos que constituem o cristal.

Este trabalho possui a seguinte estrutura: No capítulo 1, é dedicado ao estudo da teoria quântica. No capítulo 2, é dada uma breve introdução ao formalismo usado pela Física do Estado Sólido, para analisar a estrutura de um cristal. No capítulo 3, apresentaremos o método *tight-binding*, apontando as propriedades gerais e essenciais desse modelo, onde desenvolveremos um manual de aplicação para a obtenção da estrutura de bandas dos cristais. O capítulo 4 é dedicado ao estudo do carbono e as suas hibridizações que ocorrem nos orbitais atômicos. No capítulo 5, calcularemos a estrutura de bandas do grafeno, *trans*-poliacetileno e da rede quadrada, usando a aproximação *tight-binding* e considerando apenas os primeiros vizinhos. Os resultados e discussões são apresentados no capítulo 6 e o trabalho se encerra no capítulo 7 com as conclusões.

1 Fundamentos de Mecânica Quântica

Neste capítulo apresentaremos conceitos importantes e que se fazem necessários para a execução do trabalho. Começamos com uma abordagem teórica sobre a antiga teoria quântica, onde a ideia principal está no modelo apresentado por Bohr. Posteriormente, iremos apresentar a teoria de Schrödinger, base para o estudo de fenômenos quânticos e que o seu formalismo matemático é indispensável.

1.1 Antiga Teoria Quântica

Em 1913, o físico dinamarquês Niels H. E. Bohr propôs um modelo para o átomo de hidrogênio que combinava os trabalhos de Planck, Einstein e Rutherford e que permitia prever, com notável precisão, o espectro do hidrogênio (LLEWELLYN; TIPLER, 2014). Bohr buscou uma maneira de conciliar a imagem de um átomo de hidrogênio com o espectro atômico observado, e sua proposta era justificar a estabilidade do átomo, já que experimentalmente se mostrava estável.

Sua ideia inicial era de um núcleo central (carregado positivamente) e um elétron circundando o núcleo (carregado negativamente). Essa imagem planetária é incompatível com o eletromagnetismo clássico, pois uma partícula carregada e acelerada, necessariamente emite radiação eletromagnética. Portanto, se o elétron perde energia por radiação, o raio da sua órbita diminui, a frequência do movimento circular aumenta, terminando na colisão do elétron com núcleo (LLEWELLYN; TIPLER, 2014). À conclusão, o seu espectro deveria ser com frequência contínua e nessas condições não haveria átomo de hidrogênio na natureza. Analisando o raio da órbita da partícula, Bohr chegou a conclusão de que esta grandeza não poderia ser uma variável contínua e sim discreta, consistente com os resultados experimentais sobre a sua estabilidade.

Para descobrir os raios possíveis, Bohr postula a quantização do momento angular do elétron, sem justificativa. O momento angular do elétron na sua trajetória circular em torno do núcleo só pode ter valores múltiplos de um certo valor fundamental, seguindo a

equação:

$$L = n\hbar, \quad (1.1)$$

onde n é um número inteiro e $\hbar$ é a constante de Planck(h) dividida por 2π . Com a equação (1.1) e a mecânica clássica do movimento planetário, Bohr conseguiu chegar em uma expressão que determina os raios das órbitas admissíveis e posteriormente descobriu as energias para o átomo de hidrogênio.

Este modelo serviu para a explicação da fórmula de Rydberg (fórmula que calcula o espectro do átomo de hidrogênio), mas não teve outros grandes sucessos, pois não conseguiu explicar o espectro de átomos mais complicados e com isso o avanço na teoria microscópica da matéria começou a apresentar dificuldades (EISBERG; RESNICK, 1979).

Em sua tese de doutorado no ano de 1923, Louis de Broglie propôs o dualismo de onda-partícula na matéria. Ao estudar a radiação eletromagnética, sabia que ela nos apresenta aspectos como se fosse partícula, mas isso cria uma assimetria entre a radiação e matéria, pois a radiação as vezes aparece justamente como matéria, já o inverso não ocorria. Foi então que de Broglie teve uma ideia revolucionária, onde propôs o comportamento dual da matéria baseado na sua concepção a respeito da simetria que a natureza deve ter (LLEWELLYN; TIPLER, 2014). De acordo com de Broglie, podemos expressar a frequência e o comprimento de onda das “ondas de matéria” através das seguintes equações:

$$E = hf \quad (1.2)$$

e

$$p = h/\lambda. \quad (1.3)$$

Estas equações são conhecidas como relações de de Broglie, onde E é a energia total, p o momento linear, λ o comprimento de onda de de Broglie e f é a frequência de oscilação da onda.

Aceitando essa imposição, a condição de quantização de Bohr passa a ser explicável por de Broglie e esse foi um dos seus grandes feitos. O fato de não terem descoberto isso antes, provinha de que não se conseguia ver nenhuma interferência com partículas devido ao pequeno comprimento de onda das mesmas. Essa ideia revolucionária de de Broglie marca o início da moderna mecânica quântica.

1.2 Função de Onda e Teoria Quântica de Schrödinger

Em 1926 Erwin Schrödinger procurou, após ter acesso à tese de de Broglie, por uma equação de movimento que descrevesse a natureza ondulatória de partículas subatômicas (PIRES, 2011). Portanto, em mecânica quântica, as informações sobre o estado de uma partícula são descritas por uma função de onda. Esta, geralmente é denotada por $\Psi(\vec{r}, t)$ e determinada ao resolvermos a equação de Schrödinger;

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.4)$$

onde ∇^2 é o laplaciano e V é o potencial em que a partícula está sujeita. Para o caso unidimensional temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t}. \quad (1.5)$$

$\Psi(x, t)$ é uma função complexa e por este motivo não possui significado físico. A conexão entre esse “objeto” puramente matemático e a realidade concreta, está associado a interpretação estatística de Max Born sobre a função de onda $\Psi(x, t)$ e a densidade de probabilidade $\rho(x, t)$ (GRIFFITHS, 2011). A probabilidade de encontrar certa partícula em uma dada região entre x e $x + dx$, no instante t , é dada por:

$$\int_x^{x+dx} |\Psi(x, t)|^2 dx, \quad (1.6)$$

em que o módulo da função de onda ao quadrado $|\Psi(x, t)|^2$ é a densidade de probabilidade.

Como a função de onda está associada à probabilidade, precisamos fazer uma exigência sobre essa função. A condição sobre $\Psi(x, t)$ tem a ver com o fato de que a probabilidade de encontrar uma partícula em alguma região do espaço nunca pode ser um número maior que 1 (100%). Isso nos trás justamente a condição de normalização:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (1.7)$$

1.2.1 Valores esperados e Operadores

Em mecânica quântica não podemos fazer previsões determinísticas a respeito do resultado de uma medida da posição da partícula, pois toda medida da posição está associada a sua incerteza (princípio de Heisenberg). Essa teoria é diferente se comparada à mecânica clássica, pois só nos permite fazer previsões probabilísticas e isso é verdade

para a posição e também para outras quantidades físicas (GRIFFITHS, 2011).

Para uma partícula no estado $\Psi(x, t)$ ¹, o valor esperado da posição é definido pela equação:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx, \quad (1.8)$$

onde $\langle x \rangle$ é o valor esperado da partícula e x é o operador posição. Conforme o tempo passa, $\langle x \rangle$ mudará e daí em diante poderemos calcular as variáveis dinâmicas do sistema. Já o valor esperado do momento linear pode ser obtido pela equação:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p |\Psi(x, t)|^2 dx, \quad (1.9)$$

e como $|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t)$ ², então podemos reescrever a equação (1.9) da seguinte forma:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x, t) dx, \quad (1.10)$$

em que $\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)$ corresponde ao operador momento linear. Como todas as variáveis dinâmicas clássicas podem ser expressas em termos da energia e momento, para obter qualquer quantidade basta representar em função das grandezas mencionadas (GRIFFITHS, 2011);

$$\langle Q(x, p) \rangle = \int \Psi(x, t)^* Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x, t) dx. \quad (1.11)$$

1.2.2 Equação de Schrödinger independente do tempo

Para obter a função de onda quântica é necessário que se resolva a equação (1.5). Dado um potencial V que não dependa explicitamente do tempo, de forma que possa ser escrito como $V(x)$, a equação de Schrödinger pode ser resolvida usando o método de separação de variáveis (EISBERG; RESNICK, 1979). Logo, a solução da equação (1.5) é uma função de onda quântica que pode ser escrita como produto de funções desse tipo:

$$\Psi(x, t) = \varphi(x)\chi(t). \quad (1.12)$$

Desta maneira, iremos utilizar o método de separação de variáveis, aplicando a equação (1.12) na (1.5):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \chi(t) \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + V(x) \varphi(x) \chi(t) = i\hbar \varphi(x) \frac{d\chi(t)}{dt}, \quad (1.13)$$

¹ $\Psi(x, t)$ é um estado quântico.

² $\Psi^*(x, t)$ é o complexo conjugado de $\Psi(x, t)$.

e ao dividirmos ambos os membros por $\varphi(x)\chi(t)$, temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt}. \quad (1.14)$$

O lado esquerdo da equação (1.14) tem dependência apenas da variável x e o seu lado direito é função somente de t . Essa igualdade é válida quando ambos forem iguais, a menos de uma constante. E (Energia) é a constante de separação adotada, pois não tem dependência com as variáveis da equação (1.14) (GRIFFITHS, 2011). Logo:

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} = E \quad (1.15)$$

ou

$$\frac{1}{\chi(t)} d\chi(t) = -\frac{i}{\hbar} E dt. \quad (1.16)$$

já a equação com dependência espacial:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x) = E, \quad (1.17)$$

Multiplicando tudo por $\varphi(x)$, temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x). \quad (1.18)$$

O método que foi utilizado para resolver a equação de Schrödinger transformou uma equação diferencial parcial, envolvendo duas variáveis independentes x e t , em um par de equações diferenciais ordinárias (1.16) e (1.18), uma envolvendo x e a outra em função de t . A solução da equação (1.16) é justamente a parte temporal da função de onda quântica, dada por:

$$\chi(t) = Ce^{-iEt/\hbar}, \quad (1.19)$$

onde C é uma constante e E é a energia total da partícula. Já a equação (1.18) é chamada de equação de Schrödinger independente do tempo, sendo a sua solução a parte espacial da função de onda quântica. Logo, o estado quântico $\Psi(x, t)$, de acordo com a equação (1.12), é dado pela expressão:

$$\Psi(x, t) = \varphi(x)e^{-iEt/\hbar}. \quad (1.20)$$

Embora $\Psi(x, t)$ dependa de t , a densidade de probabilidade depende apenas da parte espacial $\varphi(x)$ (GRIFFITHS, 2011).

1.2.3 Poço quadrado infinito

Para determinar a solução da equação (1.18), precisamos especificar $V(x)$. O potencial mais simples e que permite o cálculo de estados estacionários é o poço quadrado infinito. Este potencial é dado por:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } 0 < x < a, \\ \infty, & \text{se } 0 \geq x \geq a. \end{cases} \quad (1.21)$$

Neste potencial, temos uma partícula que se move em uma dimensão, livre e entre duas barreiras infinitas (ou seja, uma força infinita impede que a partícula escape do poço) (GRIFFITHS, 2011).

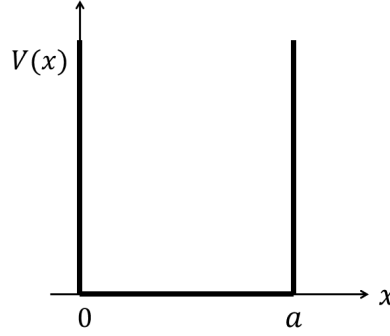


Figura 1.1: Representação do poço de potencial quadrado infinito (Equação 1.21). Fonte: adaptado de (GRIFFITHS, 2011).

A função $\varphi(x)$ está ligada a densidade de probabilidade de encontrar uma partícula na vizinhança de uma certa posição. Fora do poço, o potencial é infinito, portanto não esperamos ter solução nesta região. Já dentro do poço, como $V(x) = 0$, a função $\varphi(x)$ é encontrada resolvendo a equação (1.18):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = E\varphi(x), \quad (1.22)$$

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -k^2\varphi(x), \quad (1.23)$$

onde:

$$k^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (1.24)$$

Portanto, a equação (1.23) pode ser escrita como:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -k^2\varphi(x). \quad (1.25)$$

Dentro do poço, a solução geral da equação (1.25) para o potencial quadrado infinito, pode ser escrita como uma onda estacionária, desta forma:

$$\varphi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx), \quad (1.26)$$

onde A e B são constantes arbitrárias. Logo a onda estacionária é descrita por uma equação diferencial, mas para $\varphi(x)$ ser derivável, a mesma deve ser contínua e nos extremos do poço ela vale zero (devido ao potencial infinito). Então a condição de contorno (exigida pela continuidade de $\varphi(x)$) é:

$$\varphi(0) = \varphi(a) = 0. \quad (1.27)$$

Aplicando a primeira condição:

$$\varphi(0) = A \sin(0) + B \cos(0) = 0 = B, \quad (1.28)$$

com isso, tem-se:

$$\varphi(x) = A \sin(kx). \quad (1.29)$$

Aplicando a segunda condição na equação (1.29):

$$\varphi(a) = A \sin(ka) = 0. \quad (1.30)$$

Portanto, não queremos satisfazer as equações (1.28) e (1.30) zerando tanto A quanto B , pois a consequência disso é que $\varphi(x) = 0$ em todos os pontos e a partícula não estaria no poço. No entanto, podemos satisfazer essas equações, fazendo:

$$ka = 0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi, \dots \quad (1.31)$$

Logo, se os valores de k forem negativos ou até mesmo zero, suas soluções não serão de grande interesse. Assim, as soluções distintas são:

$$k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.32)$$

Substituindo a equação (1.32) na (1.24), obtemos os possíveis valores de E da partícula:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (1.33)$$

Podemos concluir então que uma partícula que encontra-se entre duas barreiras infinitas e sujeito a forças que impedem que ela escape, não pode ter qualquer valor de energia, podendo ter somente valores discretos (EISBERG; RESNICK, 1979). Para encontrarmos

A , é necessário que a equação (1.29) seja normalizável:

$$\int_0^a |A|^2 \sin^2(kx) dx = 1, \quad (1.34)$$

resolvendo a integral, temos que:

$$|A|^2 = \frac{2}{a} \quad \text{ou} \quad A = \pm \sqrt{\frac{2}{a}}. \quad (1.35)$$

Logo, escolhendo o valor de A (onde a raiz real é positiva) e substituindo as equações (1.32) e (1.35) na expressão (1.29), as soluções para dentro do poço são:

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right). \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.36)$$

Desta maneira, para cada valor de n da equação (1.36), temos um estado estacionário associado à partícula que está dentro do poço. O estado de menor energia (estado fundamental) é quando n for igual um. Já para os demais valores de n , temos os chamados estados excitados (GRIFFITHS, 2011).

Estes estados estacionários na mecânica quântica moderna, são análogos as órbitas de Bohr, ou seja, são estados que tem energia bem definida (EISBERG; RESNICK, 1979). Porém, quando temos um grupo de átomos próximos, como em uma estrutura cristalina, as funções de onda dos elétrons se superpõem, resultando em um conjunto de energias possíveis (onde comumente chamamos de bandas de energia).

2 *Princípios Básicos da Física do Estado Sólido*

Historicamente os estudos em Física do Estado Sólido iniciaram-se com a descoberta da difração de raios X em sólidos cristalinos. Através destes estudos, obtemos uma forma de identificar como os átomos estão dispostos em um dado material. Os materiais cristalinos são os mais estudados na Física do Estado Sólido, pois possuem uma grande quantidade de propriedades físicas que dependem da simetria do cristal (KITTEL, 2013).

2.1 Rede de Bravais

Um cristal consiste em uma estrutura regular que se repete periodicamente. Para analisá-lo é necessário observar a disposição da estrutura. Em vista disso, é criado um conceito de **base**, que representa um grupo de átomos que gera um padrão, e o de **rede cristalina**, que representa os sítios aos quais a base está associada (KITTEL, 2013). Uma rede cristalina tridimensional pode ser definida através de três vetores de translação, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, que geram toda a rede:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (2.1)$$

onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros. Se todos os pontos da rede satisfazem a equação (2.1), ela é dita uma **rede primitiva** ou **rede de Bravais**¹, e os vetores $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são os vetores primitivos. Esses tipos de vetores são usados para definir eixos cristalinos, de modo que a disposição dos eixos define a geometria de uma célula primitiva. Portanto, a célula primitiva é a estrutura de menor volume possível contida em uma rede cristalina.

Existe uma forma geométrica para se construir uma célula primitiva de forma geral Figura 2.1, e este tipo de célula é dado o nome de *célula de Wigner-Seitz*. Ela é uma célula unitária primitiva, e sua região de espaço é limitada, contendo apenas um único ponto qualquer da rede Bravais. Essa região é a mais próxima daquele ponto do que qualquer outro ponto da rede (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

¹ Note que uma rede de Bravais é um conceito matemático, pois possui dimensão infinita, e que qualquer de seus pontos é equivalente a qualquer outro. A rede de Bravais é invariante sob operações de simetria.

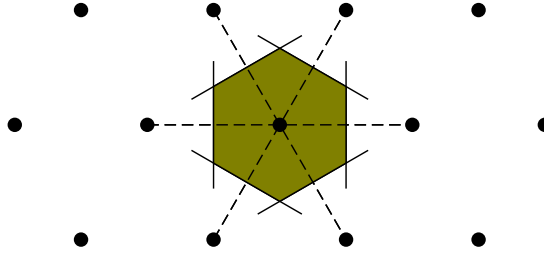


Figura 2.1: *Célula de Wigner-Seitz* em uma rede de Bravais bidimensional.

Podemos encontrar a *célula de Wigner-Seitz* usando a seguinte técnica: primeira-mente ligamos todos os pontos da rede aos pontos vizinhos por segmento de reta; depois traçamos retas (ou planos, caso a rede for tridimensional) passando pelo ponto médio dos segmentos de reta, de forma perpendicular. Então a superfície (ou volume, se o sistema for tridimensional) que encontramos é *célula primitiva de Wigner-Seitz* (KITTEL, 2013).

2.2 Rede Recíproca

Vimos neste capítulo que o estudo dos cristais evoluiu através do processo de difração, que acontece quando raios X incidem sobre um determinado cristal. Logo, a difração não ocorre de qualquer maneira, pois depende da estrutura do material e do comprimento de onda utilizado. No ano de 1913, o físico australiano W. L. Bragg explicou este fenômeno usando a ideia de que as ondas incidentes nos planos cristalográficos¹ sofriam reflexão, fazendo com que houvesse uma diferença de caminho óptico que provocava a interferência na radiação. Porém, a ideia de Bragg não explicava porque a intensidade do feixe difratado mudava de acordo com o ângulo θ . Então, para determinar a intensidade relativa dos feixes difratados, é necessário conhecer o espalhamento provocado pelos elétrons dos átomos (KITTEL, 2013).

Como as propriedades físicas dos cristais são invariantes em relação a qualquer operação de translação, a determinação do espalhamento é adquirida através da análise de Fourier da concentração de elétrons na rede direta². Os coeficientes permitidos pela série de Fourier estão associados a certos pontos. Estes pontos são definidos como pontos da **rede recíproca** do cristal.

O conceito de rede recíproca pode ser compreendido ao considerarmos um conjunto de pontos $\vec{R}$ formando uma rede de Bravais, e uma onda plana, $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$. Para determinados vetores $\vec{K}$, a onda associada não terá a periodicidade da rede de Bravais. Porém, existe um grupo de vetores de onda, onde denominamos $\vec{K} = \vec{G}$, que além de terem a periodicidade da rede de Bravais, os mesmos são definidos como rede recíproca da rede de Bravais

¹Planos cristalográficos são planos paralelos compostos de átomos do cristal.

²Iremos chamar a rede de Bravais no espaço real, como rede direta.

(ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Para obtermos qualquer ponto da rede recíproca é necessário definir o conjunto de vetores;

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3, \quad (2.2)$$

sendo v_1 , v_2 e v_3 números inteiros e $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ os vetores primitivos da rede recíproca. Estes vetores podem ser obtidos da seguinte forma:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \quad (2.3)$$

Cada um dos vetores definidos na expressão (2.3) é perpendicular a dois eixos da rede cristalina. Logo, $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ possuem a seguinte propriedade:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.4)$$

onde $\delta_{ij} = 1$ para $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$.

Portanto, uma onda plana $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ também é invariante em relação às operações de simetria de translação, de forma que:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})}, \quad (2.5)$$

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}}, \quad (2.6)$$

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1, \quad (2.7)$$

para todos os pontos $\vec{R}$ da rede direta. Da expressão (2.7), temos que:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.8)$$

A todo cristal podem ser associadas duas redes, uma rede de Bravais¹ e uma rede recíproca², onde a primeira tem dimensão de comprimento e a segunda de inverso de comprimento (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

O vetor $\vec{G}$ é útil para identificar todas as reflexões possíveis para a radiação incidente. A definição usual da condição de difração foi dada pelo físico francês Léon de Brillouin. Ele construiu o conceito de *zonas de Brillouin* através do conjunto de vetores criados por

¹Rede de Bravais representa um conjunto de pontos no espaço real.

²Rede Recíproca representa um conjunto de pontos no espaço dos vetores de onda, onde a cada ponto está associado uma onda correspondente.

$\vec{G}$, que define os valores dos vetores de onda $\vec{K}$, que podem ser difratados pelo cristal. As *zonas de Brillouin* são planos que dividem a rede recíproca. A menor região neste espaço corresponde a uma célula primitiva conhecida como a primeira *zona de Brillouin*, e pode ser vista como uma *célula de Wigner-Seitz* no espaço recíproco.

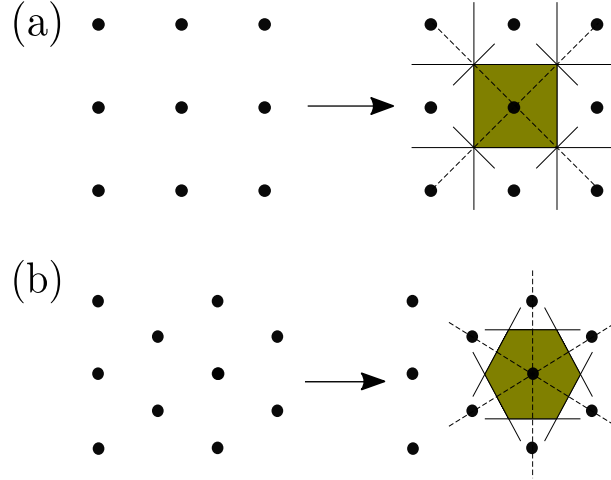


Figura 2.2: (a) A primeira *zona de Brillouin* vista como uma *célula de Wigner-Seitz* no espaço recíproco de uma rede quadrada; (b) A primeira *zona de Brillouin* vista em uma rede hexagonal.

Portanto, o estudo da *zona de Brillouin* é importante na física do estado sólido, pois ela é usada para compreender a estrutura de banda de energia nos sólidos associado aos elétrons do cristal.

2.3 Teorema de Bloch

No Capítulo anterior, vimos que uma partícula pode assumir determinados estados estacionários dentro de uma região bem definida. Logo, a equação de Schrödinger que descreve um elétron sujeito a um potencial cristalino (periódico), é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}). \quad (2.9)$$

O físico suíço Félix Bloch demonstrou um teorema que envolve as soluções da equação (2.9) com a periodicidade da rede cristalina (KITTEL, 2013). Este teorema diz que as autofunções da equação de onda para um potencial periódico podem ser representadas na forma de uma onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ multiplicada por uma função $u_k(\vec{r})$ que possua a periodicidade da rede cristalina, isto é:

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r}). \quad (2.10)$$

A periodicidade da rede garante que, para qualquer $\vec{R}$ da rede direta, temos:

$$u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r}), \quad (2.11)$$

onde $\vec{R}$ é um vetor associado a rede de Bravais. Relacionando as equações (2.10) e (2.11), concluímos que:

$$\varphi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} u_k(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.12)$$

$$\varphi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} u_k(\vec{r} + \vec{R}), \quad (2.13)$$

$$\varphi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi(\vec{r}). \quad (2.14)$$

Portanto, essa função é denominada de função de Bloch dos elétrons (conhecidos também por elétrons de Bloch) e como vimos acima, obedece a relação de simetria translacional das células unitárias (proposta por Bloch) (KITTEL, 2013).

3 Método *tight-binding*

No presente capítulo, introduziremos e desenvolveremos o método *tight-binding*. Inicialmente, iremos destacar as características gerais do método, a fim de obtermos uma equação que nos dê a estrutura de bandas de determinadas redes cristalinas. Em seguida, iremos ressaltar o procedimento padrão utilizado para obter estrutura de bandas.

3.1 Combinação linear de orbitais atômicos

Quando trabalhamos com sólidos metálicos é comum tomarmos a função de onda do cristal como uma combinação linear de ondas planas (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Porém, este método gera certa dificuldade em relacionar a função de onda com os orbitais atômicos no sólido (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). Existe um outro método para o cálculo de estrutura eletrônica, conhecido por método de aproximação *tight-binding*¹. Este método permite descrever a estrutura de bandas ao longo de toda a *zona de Brillouin*, fornecendo bons resultados (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

O método de *tight-binding*, proposto inicialmente por Bloch em 1928, consiste em fazer uma combinação linear de orbitais atômicos localizados sobre os vários átomos do cristal. Com este método, ficamos com um número de funções de base pequeno, comparado a combinação de ondas planas.

Na aproximação *tight-binding*, os estados eletrônicos em um cristal são calculados a partir de orbitais dos átomos isolados. Portanto, a função de Bloch requisitada é dada em termos do j -ésimo orbital atômico,

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, \dots, n), \quad (3.1)$$

onde o termo $1/\sqrt{N}$ corresponde a normalização da função de Bloch e ϕ_j é a função de onda atômica. Para cada um dos n orbitais atômicos, tomamos a contribuição dos N

¹Do inglês, significa método da ligação forte.

átomos correspondentes, localizados pelo vetor $\vec{R}$ e distribuídos no cristal por um fator de fase $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$.

Vale lembrar, que para a equação (3.1) descrever o estado do elétron em um cristal, a mesma deve satisfazer o teorema de Bloch, ou seja:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_j(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}'), \quad (3.2)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}')} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R})} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{R})} \phi_j(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})), \quad (3.3)$$

$$= \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'-\vec{R}}^N e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}'-\vec{R})} \phi_j(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})), \quad (3.4)$$

$$= \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}''), \quad (3.5)$$

$$= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3.6)$$

onde $\vec{R}$, $\vec{R}'$ e $\vec{R}''$ são vetores da rede de Bravais.

Portanto, em um sólido, as autofunções φ_j , são definidas como uma combinação linear de funções de Bloch,

$$\varphi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (3.7)$$

onde $C_{jj'}(\vec{k})$ são coeficientes a serem determinados e $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ é a função de Bloch *tight-binding*.

Visto que encontramos uma expressão para os autoestados φ_j de um sólido e obtemos a função de Bloch *tight-binding* associada aos orbitais atômicos de uma estrutura cristalina, podemos agora representar o i -ésimo autovalor dos elétrons em um cristal. Então, temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle \varphi_i | \mathcal{H} | \varphi_i \rangle}{\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle} = \frac{\int \varphi_i^* \mathcal{H} \varphi_i d\vec{r}}{\int \varphi_i^* \varphi_i d\vec{r}}, \quad (3.8)$$

onde $\mathcal{H}$ é o Hamiltoniano dos elétrons no sólido. Substituindo a equação (3.7) na equação (3.8), temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{j,j'=1}^n \mathcal{H}_{j,j'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n \mathcal{S}_{j,j'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}, \quad (3.9)$$

onde $\mathcal{H}_{jj'}(\vec{k})$ e $\mathcal{S}_{jj'}(\vec{k})$ são matrizes quadradas hermitianas, comumente chamadas de matriz de transferência e matriz de *overlap*², respectivamente. Essas matrizes são definidas, de forma que (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998):

$$\mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle \quad ; \quad (j, j' = 1, \dots, n), \quad (3.10)$$

$$\mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad ; \quad (j, j' = 1, \dots, n). \quad (3.11)$$

Ao fixarmos os valores das matrizes $(n \times n)$ $\mathcal{H}_{jj'}(\vec{k})$ e $\mathcal{S}_{jj'}(\vec{k})$ para um dado valor $\vec{k}$, os coeficiente da equação (3.7) serão otimizados quando as energias $E_i(\vec{k})$ forem minimizadas³ (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). Tomando C_{ij}^* , $C_{ij'}$, $C_{ij'}^*$ e C_{ij} como fixos, podemos expressar esse fato matematicamente em relação ao coeficiente C_{ij}^* ,

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j'=1}^n \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}} - \frac{\sum_{j,j'=1}^n \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{jj'}}{(\sum_{j,j'=1}^n \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'})^2} \sum_{j'=1}^n \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = 0. \quad (3.12)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (3.12) por $\sum_{j,j'=1}^n \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}$ e substituindo a expressão correspondente a $E_i(\vec{k})$ no segundo termo da equação (3.12), temos:

$$\sum_{j'=1}^n \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (3.13)$$

Definindo um vetor coluna,

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

a equação (3.13) pode ser escrita como:

$$\mathcal{H}C_i = E_i(\vec{k}) \mathcal{S}C_i. \quad (3.15)$$

²Do inglês, significa sobreposição.

³Esse discurso é decorrente do método variacional da Mecânica Quântica

A relação acima nos fornece,

$$[\mathcal{H} - E_i(\vec{k})\mathcal{S}]C_i = 0. \quad (3.16)$$

Agora, se a matriz inversa $[\mathcal{H} - E_i(\vec{k})\mathcal{S}]^{-1}$ existir, ao multiplicarmos ambos os lados da equação (3.16) por $[\mathcal{H} - E_i(\vec{k})\mathcal{S}]^{-1}$, obtemos $C_i = 0$. Isso significa que nenhuma função de onda é obtida. Portanto, estamos interessados no caso onde a matriz inversa não existe, ou seja:

$$\det[\mathcal{H} - E\mathcal{S}] = 0. \quad (3.17)$$

Esta é a **equação secular**. Como a equação (3.17) é de grau n , sua solução nos fornece os n autovalores de $E_i(\vec{k})$ ($i = 1, \dots, n$) para um dado $\vec{k}$ pretendido. Portanto, para obter as relações de dispersão de energia $E_i(\vec{k})$, resolveremos a equação secular para um número de pontos $\vec{k}$ de alta simetria (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

3.2 Procedimentos utilizados para obtenção de estruturas de bandas

Na seção anterior, abordamos toda a parte conceitual e introdutória do método *tight-binding*, afim de chegarmos na equação secular, que posteriormente será utilizada para encontrarmos a estrutura de bandas de redes cristalinas. No modelo *tight-binding*, os autovalores E_i são encontrados seguindo as seguintes etapas (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998):

1 - Primeiramente, buscamos saber em qual estrutura os átomos estão distribuídos no cristal. Em seguida, identificamos a célula unitária e os vetores primitivos da rede real, $\vec{a}_i$. Feito isso, determinamos as coordenadas dos átomos na célula unitária, em função dos vetores primitivos, e selecionam-se os n orbitais que serão considerados nos cálculos.

2 - Nesse momento, construímos a rede recíproca, estabelecendo a primeira *zona de Brillouin* a partir da rede real determinada no item anterior. Depois, selecionamos as direções e os pontos de alta simetria na *zona de Brillouin*.

3 - Determinamos as matrizes de transferência e de *overlap*.

4 - Por fim, obtemos os autovalores via equação secular.

Com o método apresentado, o mesmo será aplicado no capítulo 5, com o propósito de obtermos a dispersão de energia do grafeno, do *trans*-poliacetileno e da rede quadrada.

4 *Carbono*

O carbono é o sexto elemento da tabela periódica de elementos, tendo quatro elétrons em sua camada de valência. A característica mais importante deste elemento químico é sua capacidade de compartilhar elétrons com os outros átomos de carbono, a fim de formar diferentes configurações de ligações carbono-carbono.

Este elemento químico é bastante notável, base da química orgânica¹ e encontra-se na maioria dos compostos de consumo humano. No entanto, o carbono, mesmo com a sua capacidade de formar tanta variedade de compostos, é um elemento pouco reativo sob condições normais de temperatura e pressão (KITTEL, 2013).

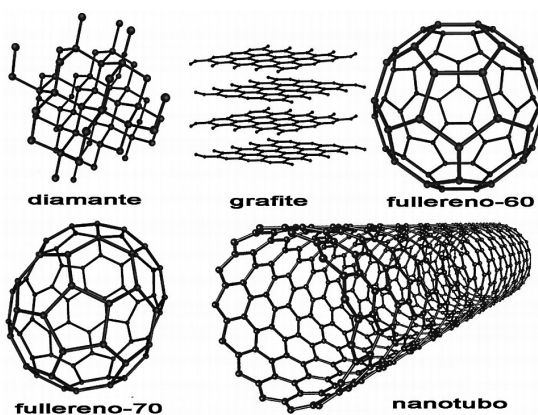


Figura 4.1: Alótropos do Carbono. Fonte: (CORREA, 2014).

Os átomos de carbono podem se unir de várias formas diferentes, formando inúmeras substâncias. O diamante, o grafite e o fullereno são alótropos do carbono e se diferem pelo arranjo geométrico, como mostra a Figura 4.1. Já as propriedades físicas do carbono variam de acordo com a sua forma alotrópica. Sob altas temperaturas e pressões, o carbono pode adotar a forma do diamante, uma estrutura muito dura e bastante transparente. Sob pressão normal, o carbono adota a forma de grafite, um material muito opaco, preto e bom condutor elétrico. Os fullerenos têm uma estrutura similar a do grafite, porém o empacotamento hexagonal combina-se com pentágonos, o que curva os planos e permite o aparecimento de estruturas de forma esférica, cilíndrica e elipsoidal.

¹Vale lembrar que o carbono também forma estruturas inorgânicas.

Em função dessa ampla gama de formas que o carbono pode se arranjar é que esse elemento é considerado hoje um dos materiais de maior interesse pela comunidade científica (CORREA, 2014).

4.1 Hibridizações

Os átomos de carbono possuem seis elétrons que obedecem, no estado fundamental (Figura 4.2a), a seguinte configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Os dois elétrons que constituem o orbital $1s^2$ do carbono, estão fortemente ligados ao núcleo devido a forte atração coulombiana. Os outros 4 elétrons da segunda camada que não estão fortemente presos ao núcleo, são chamados elétrons de valência. Na fase cristalina, a diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ é pequena comparada a sua energia de ligação química, o qual pode fazer com que a função de onda desses 4 elétrons se sobreponha umas as outras. Isso ocorre quando um dos dois elétrons do orbital $2s$ ganha energia e vai para o orbital $2p_z$ vazio (Figura 4.2b), gerando assim orbitais híbridos (RAMOS; IZOLANI et al., 2008). Esse processo é chamado hibridização. Para o carbono há três principais hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 .

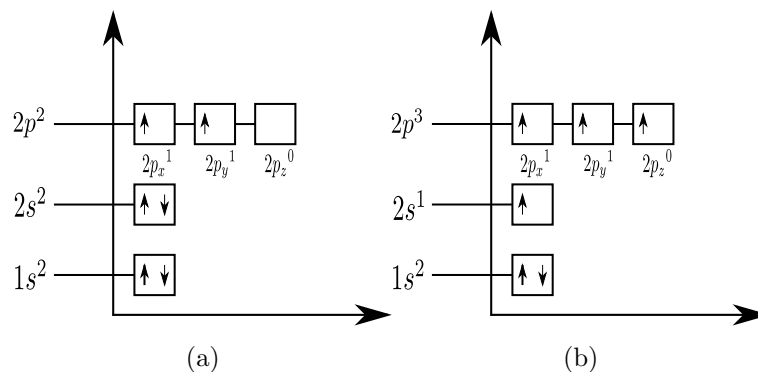


Figura 4.2: Representação da distribuição dos elétrons nos orbitais do átomo de carbono: (a) estado fundamental, (b) estado excitado.

4.1.1 Hibridização sp

A hibridização do tipo sp ocorre quando o elétron hibridizado do orbital $2s$ combina-se com um orbital $2p$ (Figura 4.3). Neste caso, os átomos de carbono formam duas ligações do tipo π (pi)², que ocorrem com orbitais p puros, enquanto os outros dois orbitais que são híbridos do tipo sp , realizarão as outras duas ligações do tipo σ (sigma)³. Isto significa

²A ligação π é uma ligação química covalente, onde sua característica é a interação lateral entre dois orbitais p puros.

³A ligação σ é a ligação onde dois orbitais atômicos incompletos no mesmo eixo, penetram-se frontalmente.

que existem duas possibilidades de ocorrerem essas ligações, quando o átomo de carbono realiza duas ligações duplas ou quando realiza uma ligação simples e uma tripla. Nesta hibridização, o carbono possui uma geometria linear, onde ângulo entre os ligantes é de 180° . Este tipo de hibridização ocorre, por exemplo, no acetileno ($HC \equiv CH$).

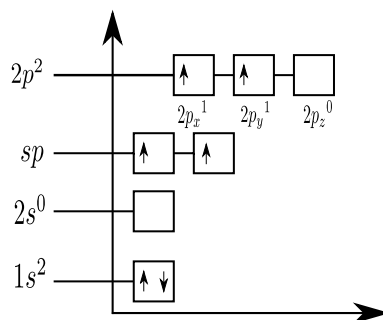


Figura 4.3: Configuração eletrônica dos elétrons no estado excitado com a hibridização sp .

4.1.2 Hibridização sp^2

A hibridização sp^2 ocorre entre um orbital s e dois orbitais p (Figura 4.4), formando-se 3 orbitais chamados de híbridos, os quais se mantêm no plano, formando ligações σ com os elétrons do átomo vizinho.

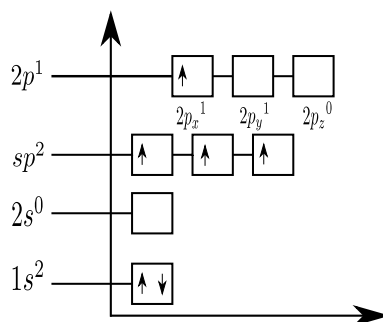


Figura 4.4: Configuração eletrônica dos elétrons no estado excitado com a hibridização sp^2 .

Esta ligação é responsável pela robustez das estruturas nos derivados do carbono. O orbital p que não é afetado, fica responsável pela formação da ligação π . Nesta hibridização, o carbono possui uma geometria trigonal plana, onde ângulo entre os ligantes é de 120° . Este tipo de hibridização ocorre, por exemplo, no *trans*-poliacetileno (Figura 4.5) e no grafeno.

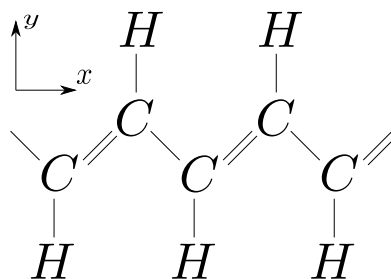


Figura 4.5: Representação da molécula do *trans*-poliacetileno.

4.1.3 Hibridização sp^3

Por outro lado, a hibridização sp^3 , ocorre com um orbital s e três orbitais p (Figura 4.6), formando 4 orbitais híbridos sp^3 e levando a ter somente ligações σ . A geometria do arranjo dos quatro orbitais é do tipo tetraédrica, e o ângulo entre os orbitais é de $109^\circ 28'$.

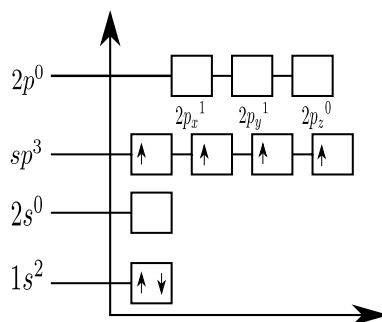


Figura 4.6: Configuração eletrônica dos elétrons no estado excitado com a hibridização sp^3 .

A rede cristalina do diamante é composta de átomos de carbono com hibridização sp^3 , formando quatro ligações que definem um ângulo de $109,5^\circ$ entre si, como temos na Figura 4.7.

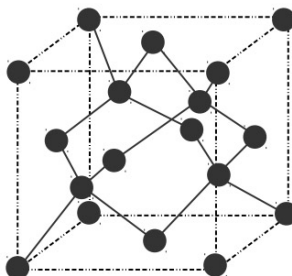


Figura 4.7: Célula unitária do diamante.

Dentre as redes cristalinas discutidas no presente capítulo, o grafeno e o *trans*-poliacetileno serão as estruturas a serem abordadas nos próximos capítulos.

5 Cálculo da estrutura de bandas

Neste capítulo, voltaremos nossa atenção no estudo de estrutura de bandas. Primeiramente, encontraremos a estrutura de bandas do grafeno via método *tight-binding*, considerando somente a contribuição de primeiros vizinhos. Logo após, iremos novamente aplicar modelo *tight-binding* nas estruturas do *trans*-poliacetileno e numa rede quadrada, considerando somente a contribuição de primeiros vizinhos.

5.1 Grafeno

O grafeno é uma estrutura formada por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal, denominada *honeycomb* (favo de mel). Tal rede cristalina não é uma rede de Bravais, entretanto, podemos representá-la por uma rede triangular com dois átomos de carbono na base, ou de forma equivalente, por duas redes triangulares entrelaçadas (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Portanto, a célula unitária primitiva do grafeno possui dois átomos, um em cada sub-rede triangular, representados por A e B (Figura 5.1) de onde originamos dois vetores que caracterizam a rede direta (rede que descreve todo o sistema).

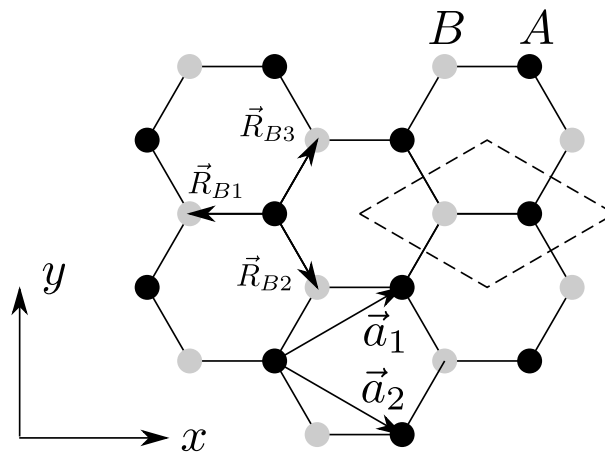


Figura 5.1: Representação da rede hexagonal do grafeno, mostrando os sítios A e B, formando a célula unitária (linha tracejada). Os vetores $\vec{R}_{B1}$, $\vec{R}_{B2}$ e $\vec{R}_{B3}$, indicam os primeiros vizinhos.

Na estrutura do grafeno, cada átomo de carbono faz três ligações covalentes do tipo

σ , e o orbital $2p_z$, perpendicular ao plano do grafeno, faz ligações do tipo π . Os elétrons dos orbitais $2p_z$ são, por esta razão, denominados elétrons π (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). O elétron π é o responsável pela maior parte das propriedades eletrônicas e de transporte do grafeno. Já as ligações do tipo σ , estão associadas com as propriedades mecânicas da estrutura cristalina do grafeno.

Como o grafeno é uma estrutura bidimensional, temos dois vetores unitários no espaço real ($\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$) que podem ser definidos, de acordo com a orientação dos eixos da Figura 5.1, como:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad e \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right). \quad (5.1)$$

A constante de rede da rede real, $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{cc}\sqrt{3}$, pode ser encontrada em termos da distância de separação $a_{cc} \approx 1.42\text{\AA}$ entre os átomos de carbono mais próximos (KITTEL, 2013).

A rede recíproca do grafeno também é uma rede hexagonal (Figura 5.2), semelhante a rede direta, porém, rotacionada 90° em relação a mesma. Dados os vetores da rede no espaço real, podemos determinar os vetores primitivos de rede no espaço recíproco (A base deste novo espaço está baseada nos vetores de onda $\vec{k}$) ou, simplesmente, vetores da rede recíproca usando a equação (2.3). Logo, temos:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \quad e \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right). \quad (5.2)$$

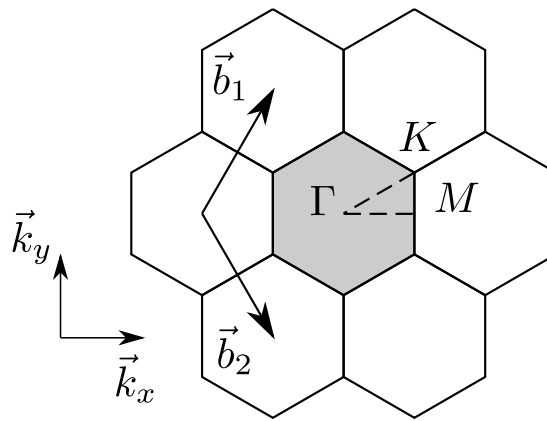


Figura 5.2: Representação da rede recíproca do grafeno.

O hexágono hachurado da Figura 5.2, representa a primeira *zona de Brillouin*. Os pontos Γ, K, M representam pontos de alta simetria da *zona de Brillouin* do grafeno.

5.1.1 Dispersão de energia do grafeno

Na seção (4.1), vimos que o orbital p_z , que se encontra perpendicularmente ao plano, é responsável pelas propriedades eletrônicas e de transporte do grafeno. Na célula unitária do grafeno, iremos considerar somente os orbitais p_z , logo a matriz de transferência será uma matriz 2×2 , das sub-redes A e B correspondentes. Ou seja,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{AA} & \mathcal{H}_{AB} \\ \mathcal{H}_{BA} & \mathcal{H}_{BB} \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

onde o elemento $\mathcal{H}_{AA}$ corresponde a contribuição de todos orbitais p_z dos átomos do tipo A, localizados por $\vec{R}_A$. Dessa forma, ao substituirmos a equação (3.1) na (3.10), obtemos:

$$\mathcal{H}_{AA}(\vec{r}) = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \mathcal{H} \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_{A'}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A'}} \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_{A'}) \right\rangle \quad (5.4)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_{A'}}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{A'} - \vec{R}_A)} \left\langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \mathcal{H} \middle| \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_{A'}) \right\rangle. \quad (5.5)$$

Então, considerando somente a interação entre os primeiros vizinhos (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998), temos que a contribuição para $\mathcal{H}_{AA}$ ocorre quando $\vec{R}_{A'} = \vec{R}_A$. Logo, a equação acima se reduz à:

$$\mathcal{H}_{AA}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A}^N \left\langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \mathcal{H} \middle| \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \right\rangle \quad (5.6)$$

$$\mathcal{H}_{AA}(\vec{r}) = \epsilon_{2p}, \quad (5.7)$$

com ϵ_{2p} sendo a energia de sítio. De forma análoga, pode-se mostrar que $\mathcal{H}_{BB}(\vec{r}) = \epsilon_{2p}$.

O mesmo procedimento pode ser aplicado para $\mathcal{H}_{AB}$, de modo que este elemento está associado a contribuição dos átomos da sub-rede B em relação a um átomo da sub-rede A, Figura 5.1. Substituindo a equação (3.1) na (3.10), temos:

$$\mathcal{H}_{AB}(\vec{r}) = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \mathcal{H} \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_B}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} \phi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right\rangle \quad (5.8)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \left\langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \mathcal{H} \middle| \phi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right\rangle. \quad (5.9)$$

Ao fazermos a aproximação *tight-binding* para os primeiros vizinhos, percebemos que

somente 3 átomos da sub-rede B (próximos do átomo da sub-rede A) serão considerados na aproximação *tight-binding* (Figura 5.1). Esses três átomos da sub-rede B são localizados pelos vetores $\vec{R}_{B1}$, $\vec{R}_{B2}$ e $\vec{R}_{B3}$, de modo que a equação acima pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{AB}(\vec{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A}^N \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B1}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B2}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B3}} \right) \left\langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \left| \mathcal{H} \right| \phi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right\rangle \\ &= t \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B1}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B2}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B3}} \right),\end{aligned}\quad (5.10)$$

onde definimos t como parâmetro de *hopping* (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998),

$$t \equiv \left\langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \left| \mathcal{H} \right| \phi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right\rangle. \quad (5.11)$$

Por conveniência, podemos definir a soma dos fatores de fase (equação (5.10)) como o fator geométrico $f(\vec{k})$,

$$f(\vec{k}) = \sum_{\beta=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B\beta}}, \quad (5.12)$$

o qual pode ser explícito em termos das coordenadas dos vetores $\vec{R}_{B1}$, $\vec{R}_{B2}$ e $\vec{R}_{B3}$. Da Figura 5.1, podemos obter a distância dos vizinhos próximos do átomo da sub-rede A;

$$\vec{R}_{B1} = \frac{a}{\sqrt{3}} \hat{i}, \quad \vec{R}_{B2} = -\frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{i} - \frac{a}{2} \hat{j}, \quad \vec{R}_{B3} = -\frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j}. \quad (5.13)$$

Substituindo os vetores da equação (5.13) na (5.12), e considerando que o vetor da rede recíproca é dado por $\vec{k} = k_x \hat{i} + k_y \hat{j}$, obtemos:

$$f(\vec{k}) = e^{iak_x/\sqrt{3}} + 2e^{-iak_x/2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right). \quad (5.14)$$

Com as equações (5.14) e (5.12), a equação (5.10) nos fornece:

$$\mathcal{H}_{AB}(\vec{k}) = tf(\vec{k}). \quad (5.15)$$

Como a matriz (5.3) é hermitiana (WONG; AKINWANDE, 2011), é válida a relação: $\mathcal{H}_{AB}^* = \mathcal{H}_{BA} = tf^*(\vec{k})$. Finalmente, a matriz (5.3) é expressa por:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}. \quad (5.16)$$

Para encontrarmos a matriz de *overlap*,

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{AA} & \mathcal{S}_{AB} \\ \mathcal{S}_{BA} & \mathcal{S}_{BB} \end{pmatrix}, \quad (5.17)$$

usaremos o mesmo método anterior.

Ao substituírmos a equação (3.1) na (3.11), temos:

$$\mathcal{S}_{AA}(\vec{r}) = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_{A'}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A'}} \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_{A'}) \right. \right\rangle \quad (5.18)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_{A'}}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{A'} - \vec{R}_A)} \left\langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \left| \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_{A'}) \right. \right\rangle. \quad (5.19)$$

Como a aproximação *tight-binding* considera somente o *overlap* entre os primeiros vizinhos, temos que a contribuição para $\mathcal{S}_{AA}$ ocorre quando $\vec{R}_{A'} = \vec{R}_A$. Logo, a equação acima torna-se:

$$\mathcal{S}_{AA}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A}^N \left\langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \left| \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \right. \right\rangle \quad (5.20)$$

$$= 1, \quad (5.21)$$

já que a função de onda $\phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A)$ é normalizada. De forma análoga, pode-se mostrar que $\mathcal{S}_{BB} = 1$. Usando o mesmo raciocínio, podemos encontrar o elemento $\mathcal{S}_{AB}$, substituindo a equação (3.1) na (3.11),

$$\mathcal{S}_{AB}(\vec{r}) = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_B}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} \phi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right. \right\rangle \quad (5.22)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \left\langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \left| \phi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right. \right\rangle. \quad (5.23)$$

Novamente, considerando somente a contribuição dos 3 átomos da sub-rede B vizinhos mais próximos de A, a equação acima pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{AB}(\vec{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A}^N \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B1}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B2}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B3}} \right) \left\langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \left| \phi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right. \right\rangle \\ &= sf(\vec{k}), \end{aligned} \quad (5.24)$$

onde $f(\vec{k})$ é o fator geométrico e definimos s como a integral de *overlap* (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998),

$$s \equiv \left\langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \left| \phi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right. \right\rangle. \quad (5.25)$$

Como a matriz (5.17) também é hermitiana (WONG; AKINWANDE, 2011), é válida a relação: $\mathcal{S}_{AB}^* = \mathcal{S}_{BA} = sf^*(\vec{k})$. Finalmente, a matriz (5.17) é expressa por:

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} 1 & sf(\vec{k}) \\ sf^*(\vec{k}) & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.26)$$

Até o momento, determinamos os elementos da matriz de transferência e os elementos da matriz de *overlap*. Iremos agora resolver a equação secular (3.17), a fim de encontrarmos uma relação de dispersão eletrônica do grafeno. Com as matrizes expressas por (5.16) e (5.26), a equação secular torna-se,

$$\det[\mathcal{H} - E\mathcal{S}] = \begin{vmatrix} \epsilon_{2p} - E & (t - Es)f(\vec{k}) \\ (t - Es)f^*(\vec{k}) & \epsilon_{2p} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (5.27)$$

Calculando o determinante acima e definindo $\sqrt{|f(\vec{k})|^2} \equiv \omega(\vec{k})$, finalmente encontraremos uma expressão que nos dê a dispersão eletrônica via primeiros vizinhos,

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})}, \quad (5.28)$$

onde E_- representa a banda de valência e E_+ a banda de condução (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). É interessante observar que a relação que encontramos para a dispersão eletrônica admite duas soluções para as bandas de energia ($\pm$). Isso ocorre pelo fato de termos dois orbitais na célula unitária do grafeno.

A função $\omega(\vec{k})$ para o grafeno, é obtida a partir da equação (5.14),

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{3 + 4 \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 2 \cos(k_y a)}. \quad (5.29)$$

Podemos simplificar a relação (5.29) fazendo uma substituição trigonométrica da forma $[2 \cos(k_y a) = 4 \cos^2(k_y a/2) - 2]$, onde obtemos:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (5.30)$$

Logo, a relação que oferece a dispersão de energia do grafeno, é de fato encontrada, ao substituímos a função $\omega(\vec{k})$ (5.30) na equação (5.28),

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}}{1 \pm s \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}}. \quad (5.31)$$

Para reduzirmos os cálculos analíticos, podemos definir $\epsilon_{2p} = 0$ (equação (5.31)), pois a energia é definida dentro de um potencial de referência (WONG; AKINWANDE, 2011). Isso se aplica justamente ao grafeno, pois $\epsilon_{2p} = 0$ é o nível de Fermi.

5.2 *Trans*-Poliacetileno

O poliacetileno é uma polímero orgânico formado por uma sequência numerosa de átomos de carbono, que estão unidos entre si por ligações simples e duplas (ou seja, ligações do tipo π e σ). As ligações π advêm da hibridização sp^2 que o *trans*-poliacetileno possui, com um dos elétrons do orbital $2s^2$ do carbono se desemparelhando para ocupar o orbital $2p_z$. Este orbital situa-se perpendicularmente ao plano formado pelas demais ligações σ .

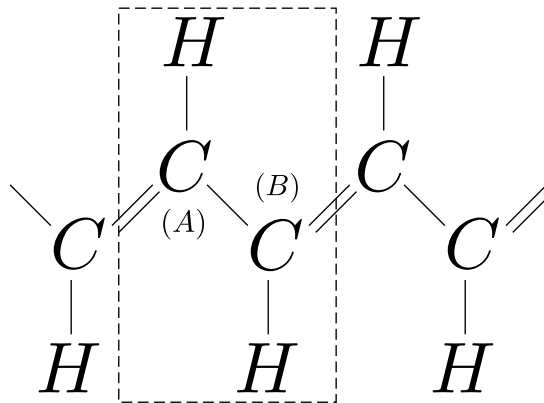


Figura 5.3: Representação da molécula do poliacetileno em sua forma isômera *trans*.

Na Figura 5.3, dentro da caixa definida por linhas pontilhadas, temos a célula unitária do *trans*-poliacetileno $(CH)_x$, que contém dois átomos de carbono não-equivalentes, A e B. O vetor unitário de rede e o vetor de rede recíproca desta molécula unidimensional são

dados por:

$$\vec{a}_1 = (a, 0, 0) \quad e \quad \vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0 \right). \quad (5.32)$$

A *zona de Brillouin* desta molécula é um segmento de reta que vai de $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$. Desta forma, para encontrarmos a dispersão de energia do *trans*-poliacetileno, iremos usar a aproximação *tight-binding*. Os orbitais de Bloch, consistindo de átomos A e B, são dados por:

$$\Phi_j(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_\alpha}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (5.33)$$

onde a soma é tomada sobre a coordenada $\vec{R}_\alpha$, para os átomos A ou B de carbono no sólido. Como estamos procurando uma expressão que nos dê a dispersão de energia, precisaremos encontrar os elementos da matriz transferência (Hamiltoniana) e os elementos da matriz de *overlap*.

5.2.1 Dispersão de energia do *trans*-poliacetileno

Considerando apenas a contribuição de dois orbitais na célula unitária do *trans*-poliacetileno, a matriz Hamiltoniana 2×2 , $\mathcal{H}_{\alpha\beta}$ para $(\alpha, \beta = A, B)$, é obtida ao substituímos a equação (5.33) em (3.10). Como $\alpha = \beta = A$, temos:

$$\mathcal{H}_{AA}(r) = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_A}^N e^{ik \cdot R_A} \phi_A(r - R_A) \left| \mathcal{H} \right| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R'_A}^N e^{ik \cdot R'_A} \phi_A(r - R'_A) \right\rangle \quad (5.34)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{R_A, R'_A}^N e^{ik \cdot (R'_A - R_A)} \langle \phi_A(r - R_A) | \mathcal{H} | \phi_A(r - R'_A) \rangle. \quad (5.35)$$

Então, considerando somente a interação entre os primeiros vizinhos (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998), temos que a contribuição para $\mathcal{H}_{AA}$ ocorre quando $R'_A = R_A$. Logo, a equação acima se reduz,

$$\mathcal{H}_{AA}(r) = \frac{1}{N} \sum_{R_A}^N \langle \phi_A(r - R_A) | \mathcal{H} | \phi_A(r - R_A) \rangle \quad (5.36)$$

$$\mathcal{H}_{AA}(r) = \epsilon_{2p}, \quad (5.37)$$

com ϵ_{2p} sendo a energia que o elétron teria em um orbital isolado, chamado de energia de sítio. Da mesma forma, $\mathcal{H}_{BB}$ também fornece ϵ_{2p} para a mesma ordem de aproximação.

Como vimos na seção passada, a maior contribuição para $\mathcal{H}_{AB}$ surge quando os átomos A e B são vizinhos mais próximos. Assim, no somatório em R_B , consideramos apenas os casos $R_B = R_A \pm a/2$ (primeiros vizinhos) e negligenciamos os termos mais distantes para obtermos,

$$\mathcal{H}_{AB}(r) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{R_A}^N e^{ik \cdot R_A} \phi_A(r - R_A) \left| \mathcal{H} \right| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_B}^N e^{ik \cdot R_B} \phi_B(r - R_B) \right\rangle \quad (5.38)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{R_A, R_B}^N e^{ik \cdot (R_B - R_A)} \langle \phi_A(r - R_A) | \mathcal{H} | \phi_B(r - R_B) \rangle. \quad (5.39)$$

Ao fazermos a aproximação *tight-binding* para os primeiros vizinhos (ou seja, $R_B = R_A \pm a/2$), equação acima pode ser reescrita como:

$$\mathcal{H}_{AB}(r) = \frac{1}{N} \sum_{R_A}^N e^{ik \cdot \frac{a}{2}} \langle \phi_A(r - R_A) | \mathcal{H} | \phi_B(r - R_A - a/2) \rangle + \quad (5.40)$$

$$+ \frac{1}{N} \sum_{R_A}^N e^{-ik \cdot \frac{a}{2}} \langle \phi_A(r - R_A) | \mathcal{H} | \phi_B(r - R_A + a/2) \rangle$$

$$= 2t \cos(ka/2), \quad (5.41)$$

onde t é o parâmetro de *hopping* que aparece na equação (5.11) e denotado por:

$$t = \langle \phi_A(r - R_A) | \mathcal{H} | \phi_B(r - R_A \pm a/2) \rangle. \quad (5.42)$$

Como a matriz (5.3) é hermitiana (WONG; AKINWANDE, 2011), é válida a relação: $\mathcal{H}_{AB}^* = \mathcal{H}_{BA} = 2t \cos(ka/2)$. Essa relação é válida, pois $\mathcal{H}_{AB}$ é real. Enfim, a matriz de transferência para o *trans*-poliacetileno é expressa por:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & 2t \cos(ka/2) \\ 2t \cos(ka/2) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}. \quad (5.43)$$

As matriz de *overlap* $\mathcal{S}_{AB}$ e $\mathcal{S}_{BA}$ pode ser calculada por um método similar ao usado para $\mathcal{H}_{AB}$ e $\mathcal{H}_{BA}$. Se assumirmos que a a função de onda atômica é normalizada, $\mathcal{S}_{AA} = \mathcal{S}_{BB} = 1$ e $\mathcal{S}_{AB} = \mathcal{S}_{BA} = 2s \cos(ka/2)$, onde s é a integral de *overlap* entre os átomos A e B mais próximos (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

Portanto, a equação secular para o orbital $2p_z$ do *trans*-poliacetileno é dada por:

$$\det[\mathcal{H} - E\mathcal{S}] = \begin{vmatrix} \epsilon_{2p} - E & 2(t - Es) \cos(ka/2) \\ 2(t - Es) \cos(ka/2) & \epsilon_{2p} - E \end{vmatrix}, \quad (5.44)$$

$$= (\epsilon_{2p} - E)^2 - 4(t - Es)^2 \cos^2(ka/2) = 0, \quad (5.45)$$

onde os autovalores de dispersão energia do *trans*-poliacetileno, são da forma:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm 2t \cos(ka/2)}{1 \pm 2s \cos(ka/2)}, \quad (-\pi/a < k < \pi/a). \quad (5.46)$$

E_+ e E_- da equação acima, são chamados de bandas de energia ligante π e anti-ligante π^* , respectivamente (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

5.3 Rede Quadrada

Até o momento, aplicamos o método *tight-binding* na rede cristalina do grafeno e do *trans*-poliacetileno. No decorrer deste capítulo, ficou claro que para encontrarmos a dispersão de energia de uma determinada estrutura, precisamos encontrar os elementos da matriz de transferência e da matriz de *overlap*, e posteriormente resolvermos a equação secular. Entretanto, é interessante observar que as relações de dispersão de energia obtidas anteriormente, tanto do grafeno quanto para o *trans*-poliacetileno, são relações que se diferem por fatores geométricos. O termo que tem dependência geométrica da estrutura, foi definido como $\omega(\vec{k})$ (subseção 5.1.1).

As estruturas cristalinas que abordamos até aqui, em suma eram compostas por dois átomos na célula unitária, ou seja, sempre tínhamos uma relação de dispersão de energia que nos dava duas bandas de energia. Já na rede quadrada, nosso caso atual e mais simples, envolve somente uma banda, isto é, temos somente um átomo por célula unitária e um orbital (j) por sítio (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

Os vetores unitários dessa rede são dados por:

$$\vec{a}_1 = a\hat{i} + 0\hat{j} \quad e \quad \vec{a}_2 = 0\hat{i} + a\hat{j}. \quad (5.47)$$

Com os vetores unitários da rede real acima e a relação (2.4), obtemos os vetores da rede recíproca,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{i} + 0\hat{j} \quad e \quad \vec{b}_2 = 0\hat{i} + \frac{2\pi}{a}\hat{j}. \quad (5.48)$$

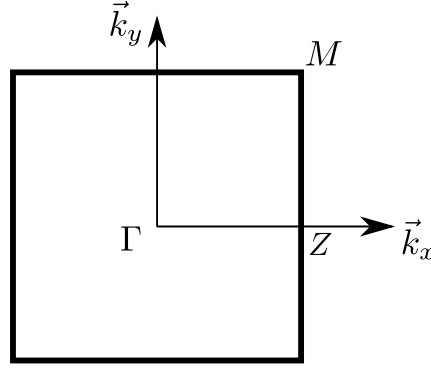


Figura 5.4: Representação da rede quadrada na primeira *zona de Brillouin*, com seus respectivos pontos de alta simetria.

5.3.1 Dispersão de energia da rede quadrada

Para encontrarmos a relação de dispersão de energia da rede quadrada, devemos resolver a equação geral de autovalores, equação (3.12). Considerando somente um orbital na célula unitária da rede quadrada, usando (3.12) obtemos:

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\mathcal{H}_{jj}(\vec{k})}{\mathcal{S}_{jj}(\vec{k})} = \frac{\langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_j \rangle}{\langle \Phi_j | \Phi_j \rangle}. \quad (5.49)$$

Ao substituírmos a equação (3.1) na relação acima, obtemos os autovalores de energia, levando em conta somente a contribuição de um orbital na célula unitária. Logo, o numerador da equação (5.49) é dado por:

$$\langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \left\langle \phi_R(\vec{r} - \vec{R}) \left| \mathcal{H} \right| \phi_{R'}(\vec{r} - \vec{R}') \right\rangle. \quad (5.50)$$

Como o elemento da matriz deve depender apenas de $(\vec{R}' - \vec{R})$, podemos simplificar o somatório duplo considerando $\vec{R}' = 0$:

$$\langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left\langle \phi_R(\vec{r} - \vec{R}) \left| \mathcal{H} \right| \phi_0(\vec{r}) \right\rangle. \quad (5.51)$$

Se o *overlap* entre os orbitais atômicos é pequeno, podemos fazer a aproximação *tight-binding* de primeiros vizinhos, que consiste em supor que a matriz $\left\langle \phi_R(\vec{r} - \vec{R}) \left| \mathcal{H} \right| \phi_0(\vec{r}) \right\rangle$ é não-nula apenas se $\vec{R} = 0$ ou se $\vec{R} = \vec{R}_n$, onde $\vec{R}_n$ é o conjunto de vetores da rede que ligam os vizinhos mais próximos. Como estamos considerando somente um orbital na célula unitária da rede quadrada, lidamos apenas com dois elementos de matrizes,

$$\langle \phi_0(\vec{r}) | \mathcal{H} | \phi_0(\vec{r}) \rangle = -\epsilon_0 \quad (5.52)$$

e

$$\left\langle \phi_{R_n}(\vec{r} - \vec{R}_n) \left| \mathcal{H} \right| \phi_0(\vec{r}) \right\rangle = -t', \quad (5.53)$$

sendo $(-\epsilon_0)$ a energia de sítio e $(-t')$ a energia de *hopping*. Logo, a expressão para o numerador torna-se:

$$\langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_j \rangle = -\epsilon_0 - t' \sum_{\vec{R}_n} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}. \quad (5.54)$$

O cálculo do denominador da equação (5.49) é feito de forma análoga, ou seja:

$$\langle \Phi_j | \Phi_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \left\langle \phi_R(\vec{r} - \vec{R}) \left| \phi_{R'}(\vec{r} - \vec{R}') \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left\langle \phi_R(\vec{r} - \vec{R}) \left| \phi_0(\vec{r}) \right\rangle. \quad (5.55)$$

Novamente, considerando somente a aproximação para primeiros vizinhos e, usando $\langle \phi_0(\vec{r}) | \phi_0(\vec{r}) \rangle = 1$ (normalização) e $\langle \phi_{R_n}(\vec{r} - \vec{R}_n) | \phi_0(\vec{r}) \rangle = S$ (*overlap*), temos que:

$$\langle \Phi_j | \Phi_j \rangle = 1 + S \sum_{\vec{R}_n} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}. \quad (5.56)$$

Portanto, a relação de dispersão de energia pode ser escrita da forma,

$$E_j(\vec{k}) = \frac{-\epsilon_0 - t' \sum_{\vec{R}_n} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}}{1 + S \sum_{\vec{R}_n} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}}. \quad (5.57)$$

Para simplificarmos a equação acima, podemos tomar a condição de *overlap* pequeno ($S \ll 1$), de modo que:

$$E_j(\vec{k}) \approx \left(-\epsilon_0 - t' \sum_{\vec{R}_n} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \right) \left(1 - S \sum_{\vec{R}_n} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \right) \approx \left(-\epsilon_0 - t \sum_{\vec{R}_n} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \right), \quad (5.58)$$

onde $t = t' - \epsilon_0 S$. Como estamos em busca da relação de dispersão de energia da rede quadrada, aplicaremos a aproximação *tight-binding* para os 4 primeiros vizinhos da rede. Logo, os vetores que determinam as posições dos primeiros vizinhos ($\vec{R}_n$), são dados por:

$$\vec{R}_1 = a\hat{i}, \quad \vec{R}_2 = -a\hat{i}, \quad \vec{R}_3 = a\hat{j}, \quad \vec{R}_4 = -a\hat{j}. \quad (5.59)$$

Desta maneira, a relação de dispersão de energia da rede quadrada é encontrada ao substituírmos a equação (5.59) na (5.58),

$$E_j(\vec{k}) = -\epsilon_0 - t \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} \right) \quad (5.60)$$

$$= -\epsilon_0 - 2t \left(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) \right). \quad (5.61)$$

Com as relações de dispersão de energia encontradas, o próximo capítulo será dedicado a discussões e resultados obtidos.

6 Resultados e Discussões

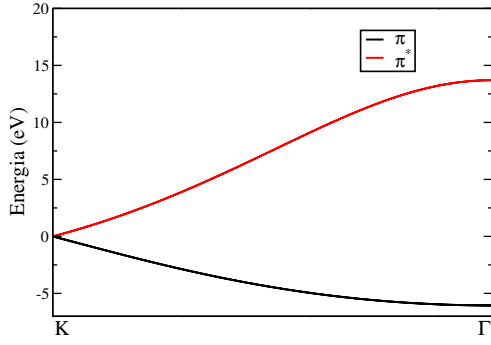
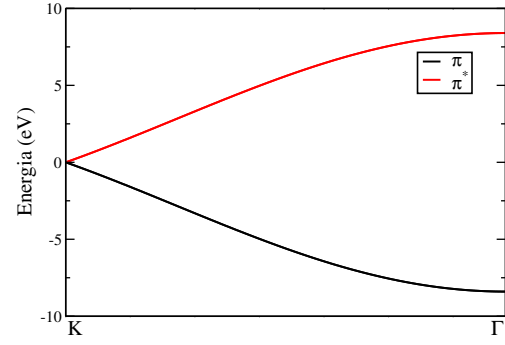
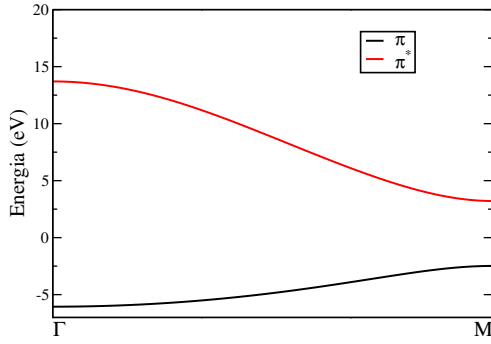
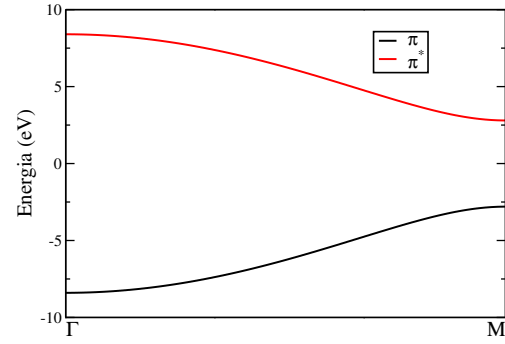
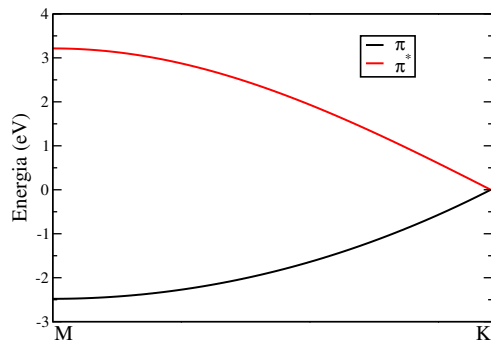
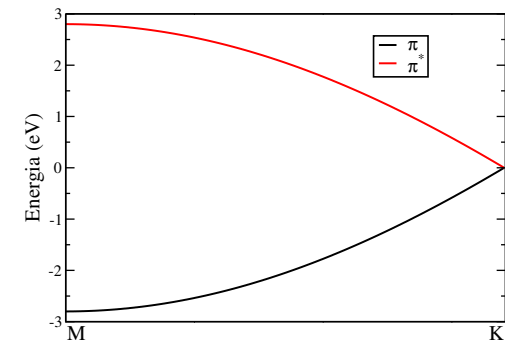
Uma das formas de descrever estados em um cristal é supor a existência de um conjunto de funções-base localizadas sobre os sítios atômicos. Tal método, conhecido por *tight-binding*, consiste em fazermos uma combinação linear de orbitais atômicos localizados sobre os vários sítios do cristal. Embora o processo analítico seja simples, este método permite encontrarmos resultados qualitativamente corretos no que diz respeito as propriedades eletrônicas de um modo geral (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). Entretanto, em alguns casos onde o número de orbitais é muito grande, é conveniente desenvolver modelos matemáticos através de códigos computacionais.

No presente capítulo usamos as linguagens de programação Fortran e GNU Octave, para obtermos a estrutura de bandas do grafeno, *trans*-poliacetileno e da rede quadrada.

6.1 Direções de alta simetria do grafeno

Esta seção tem por objetivo, mostrar a dispersão de energia do grafeno nas direções de alta simetria ($\overrightarrow{K\Gamma}$, $\overrightarrow{\Gamma M}$, $\overrightarrow{MK}$), que se encontram na primeira *zona de Brillouin* (Figura 5.2). Vale ressaltar que, usamos a linguagem de programação Fortran, onde fizemos uma comparação entre as dispersões de energia (equação (5.31)), considerando os casos de *overlap*: $s = 0$ e $s = 0.129$, e adotando o parâmetro de *hopping*: $t = -2.8 \text{ eV}$ (NETO et al., 2009). Este parâmetro foi utilizado a fim de nos aproximarmos dos cálculos da literatura.

As figuras (6.1, 6.2 e 6.3) representam a dispersão de energia nas direções de alta simetria do grafeno, utilizando o método *tight-binding*. Analisando os gráficos e comparando-os, podemos observar que quando consideramos o *overlap* igual a zero, as curvas (bandas) são simétricas, diferentemente do caso em que tomamos o *overlap* diferente de zero. As curvas superiores descrevem as bandas de condução π^* , enquanto que as curvas inferiores descrevem as bandas de valência π .

(a) Overlap: $s = 0.129$ (b) Overlap: $s = 0$ Figura 6.1: Dispersão de energia do grafeno na direção $\overrightarrow{K\Gamma}$.(a) Overlap: $s = 0.129$ (b) Overlap: $s = 0$ Figura 6.2: Dispersão de energia do grafeno na direção $\overrightarrow{\Gamma M}$.(a) Overlap: $s = 0.129$ (b) Overlap: $s = 0$ Figura 6.3: Dispersão de energia do grafeno na direção $\overrightarrow{MK}$.

Podemos observar também que, em ambos os casos ($s = 0$ e $s = 0.129$) a banda de valência toca a banda de condução em apenas um ponto (ponto de alta simetria, K). Este fato caracteriza o grafeno como um semicondutor de *gap* zero (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Como em todos os outros pontos da *zona de Brillouin* a distância em energia entre a banda de condução e a de valência é muito grande, a região de maior interesse para a maioria dos fenômenos físicos é a região em torno do ponto K.

A ausência de curvatura na dispersão eletrônica próxima do nível de Fermi, nos trás consequências físicas bem relevantes. Uma das consequências é que, em torno do ponto K, os elétrons obedecem ao hamiltoniano de Dirac para fermions sem massa (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Em outras palavras, próximo do ponto K os elétrons se comportam como se não tivessem massa. Usando a linguagem computacional GNU Octave, podemos representar as bandas de energia do grafeno considerando somente as interações entre átomos de carbono que são primeiros vizinhos (Figura 6.4).

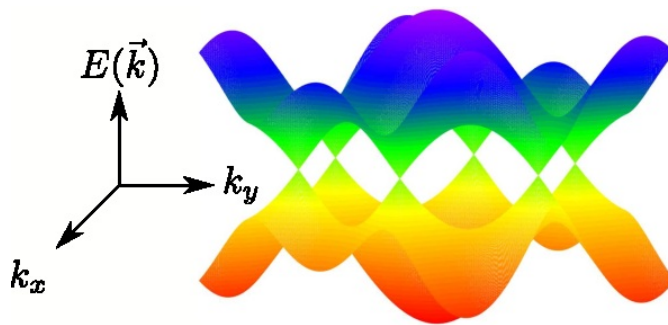


Figura 6.4: Representação das bandas de energia do grafeno.

6.2 Estrutura de bandas do *trans*-poliacetileno

Nesta seção, de posse da equação (5.46), usamos a linguagem de programação Fortran para obter o gráfico das bandas de energia do *trans*-poliacetileno. Considerando o caso de *overlap*: $s = 0.2$, e fazendo o parâmetro de *hopping*: $t = -1 \text{ eV}$ (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998), obtemos a Figura 6.5.

A Figura (6.5) representa a dispersão de energia do *trans*-poliacetileno, utilizando o método *tight-binding*. A curva superior (E_-) descreve a banda de energia anti-ligante π^* , enquanto que a curva inferior (E_+) descreve a banda de energia ligante π . Vale lembrar que a molécula do poliacetileno é uma cadeia linear. A justificativa para este fato, está na compreensão de que esta molécula é um polímero (BRITO, 2014).

Em particular, o poliacetileno em sua forma isômera *trans*, é um polímero orgânico condutor que, apesar de sua simplicidade, tem grande destaque.

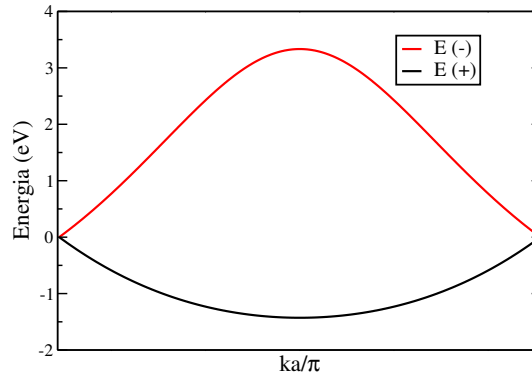


Figura 6.5: Representação da dispersão de energia do *trans*-poliacetileno.

6.3 Direções de alta simetria da rede quadrada

Da mesma forma que fizemos nas seções anteriores, usamos a linguagem de programação Fortran para obter graficamente a dispersão de energia da rede quadrada nas suas direções de alta simetria. Cabe destacar, que as estruturas anteriores eram compostas de dois orbitais em sua célula unitária, de modo que tínhamos duas bandas de energia correspondente. Na rede quadrada que abordamos, a célula primitiva da estrutura era formada por apenas um orbital, de maneira que encontramos apenas uma banda para a dispersão de energia (equação (5.60)). Fazendo o parâmetro de *hopping*: $t = 1 \text{ eV}$ e considerando a energia de sítio: $\epsilon_0 = 1 \text{ eV}$, conseguimos plotar o gráfico da energia em função das direções de alta simetria ($\overrightarrow{M\Gamma}, \overrightarrow{\Gamma Z}$) Figura 6.6.

A Figura (6.6) representa a dispersão de energia nas direções de alta simetria da rede quadrada, utilizando o método *tight-binding*. Portanto, observamos que a única curva que temos está associada a banda de valência. Este modelo de rede não é apenas importante na compreensão do método *tight-binding* para estruturas cristalinas, pois sua simplicidade se estende a abordagem do modelo *Ising* ferromagnético via simulação monte carlo, modelo de percolação por sítios, etc.

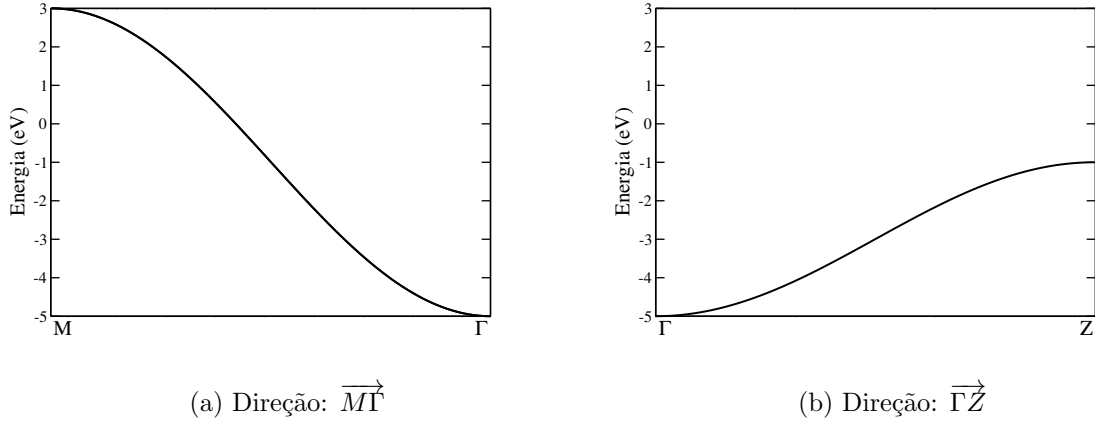


Figura 6.6: Dispersão de energia da rede quadrada nas direções $\overrightarrow{M\Gamma}$ e $\overrightarrow{\Gamma Z}$.

Neste ponto podemos corroborar que ao utilizar o modelo *tight-binding*, temos como primeiro desafio construir uma função de onda adequada que satisfaça o teorema de Bloch. O passo seguinte é construir a função de onda em termos de combinações lineares de orbitais atômicos. A partir desta função de onda, o cálculo subsequente das bandas de energia é obtido. Vimos que para duas das redes estudadas, a função de onda *tight-binding* é uma combinação linear de duas funções de onda que representam os dois átomos da célula unitária.

A obtenção de expressões analíticas (mesmo que aproximadas) para os autovalores do hamiltoniano, e com isso, uma previsão de propriedades da estrutura cristalina, mostra a grande utilidade do método *tight-binding*. Neste capítulo foi possível analisar e prever algumas propriedades das redes estudadas através de sua estrutura de bandas.

É importante notar que apesar da função de onda *tight-binding* ser escrita como uma combinação linear de orbitais localizados, um elétron descrito por esta função de onda tem igual probabilidade de ser encontrado em qualquer sítio da rede, sendo portanto um elétron de Bloch.

7 Conclusões

Nesse trabalho foi possível encontrar a estrutura de bandas do grafeno, do *trans*-poliacetileno e para uma rede quadrada por meio do método *tight-binding*.

Inicialmente, derivamos a aproximação *tight-binding* de tal forma que conseguimos desenvolver um manual para o cálculo da estrutura de bandas.

Além disso, quando aplicamos o método *tight-binding* no grafeno, vimos que nas proximidades do nível de Fermi, ou seja, na vizinhança do ponto K, os elétrons do grafeno se comportam como férmions de Dirac sem massa.

Quando calculamos a estrutura de bandas do *trans*-poliacetileno, verificamos que ele é um polímero condutor, que apresenta propriedades físicas bastante interessantes quando dopados. Em seguida, aplicamos o método *tight-binding* na rede quadrada. Foi possível ver que, diferentemente das estruturas estudadas, a rede quadrada possui uma única banda de energia.

Desta maneira, foi visto que a aproximação *tight-binding* é útil para o entendimento das propriedades eletrônicas do grafeno, do *trans*-poliacetileno, da rede quadrada e qualquer outro material que possui rede cristalina.

Acreditamos que utilizando o mesmo método, este trabalho possa contribuir para pesquisas futuras, tais como um estudo sobre as propriedades de transporte eletrônico das estruturas abordadas e uma análise sobre as propriedades das nanofitas de grafeno.

Referências

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Holt-Saunders, 1976.
- BRITO, S. S. *Influência da densidade de portadores e de efeitos térmicos no transporte de carga em semicondutores orgânicos*. 2014. 88 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- CORREA, J. L. H. *Estrutura eletrônica e propriedades de transporte quântico em nanoestruturas de grafeno e siliceno*. 2014. 92 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183, 2007.
- GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica; tradução Lara Freitas; revisão técnica Marcelo Mulato*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.
- KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido; tradução Ronaldo Sérgio de Biasi*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- LLEWELLYN, R. A.; TIPLER, P. A. *Física Moderna*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 112, 2009.
- OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2011.
- PIRES, A. S. T. *Evolução das Idéias da Física*. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2011.
- RAMOS, J. M.; IZOLANI, A. O. et al. O conceito de hibridização. *Química Nova na Escola*, 2008.
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.
- VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- WONG, H. S. P.; AKINWANDE, D. *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*. New York: Cambridge University Press, 2011.