

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
PIAUÍ CAMPUS PARNAÍBA

COORDENAÇÃO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

NILSON MARCOS CARVALHO SILVA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO GRAFENO

Parnaíba

2018

NILSON MARCOS CARVALHO SILVA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO GRAFENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação de Física do Campus Parnaíba do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Física.

Orientador: Msc. Jeová Calisto dos Santos

Parnaíba

2018

*Este trabalho é dedicado à minha família e amigos,
que sempre estiveram ao meu lado nessa longa jornada.*

FICHA CATALOGRÁFICA

Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586 Silva, Nilson Marcos Carvalho
e Estudo das propriedades eletrônicas do Grafeno / Nilson Marcos Carvalho Silva -
2018.
64 p. : 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.

1. Carbono. 2. Grafeno. 3. Dispersão. 4. Propriedades. I.Título.

CDD 530

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida, saúde e força para superar os obstáculos desta jornada acadêmica.

Ao professor Msc. Jeová Calisto dos Santos pela orientação, ensinamentos e disposição em orientar-me neste trabalho. A minha família, especialmente a minha mãe Maria Nilza Alves de Carvalho, e ao meu pai Manoel Pereira da Silva, minhas tias Erenice Carvalho, Antonhietta, Francisca e aos meus primos Janiel Carvalho e Daiana Carvalho.

Aos meus professores Msc. Bruno Sombra, Msc. Diego Prudêncio, Msc. Marcos Antonio, Msc. Alex Nascimento, Esp. Janet Cesar, Msc. Vilma Dias, Msc. Itamar Junior, que contribuíram com experiência, conhecimento e em minha formação.

Aos meus amigos de curso Ângelo Neto, João Vitor, Everton Lins, Gabriel Gaspar, Gabriela de Assis, Edmilson Junior, Thaynara Brena, Elienário Duarte, Stefânia Ferreira, Vinicius Serejo, Charliane Melo, Renata Yarima, Rafael Magalhães, Bruna Reis, Tayla Johana, Alberto Senna, obrigado a todos pelo companheirismo e ajuda nos momentos difíceis.

Obrigado a todos!

“O importante não é vencer todos os dias, mas lutar sempre”.
-Waldemar Valle Martins

Resumo

Grafeno, uma das formas cristalinas do carbono cuja rede possui um formato hexagonal, vêm cada vez mais, atraindo a atenção de diversos pesquisadores desde sua descoberta em 2004, tanto na exploração experimental quanto no estudo teórico. Principalmente por apresentar propriedades interessantes e diversas aplicações na nanoeletrônica e em muitos outros campos. Neste contexto, o presente trabalho tem como propósito, estudar de forma teórica as características básicas do grafeno, especificamente sua dispersão de energia. Deste modo, o trabalho ganha forma com uma análise bibliográfica sobre as características básicas do átomo de carbono e o processo de hibridização de seus orbitais. Tendo em vista a forma estrutural do grafeno e suas dimensões, tornou-se necessário um estudo sobre sua estrutura cristalina e das ideias básicas da mecânica quântica para determinação de uma expressão que descreva a dispersão de energia e algumas de suas propriedades. Usamos a linguagem de programação Fortran e outros programas adequados para construção de folhas de grafeno de tamanhos diferentes para obter o espectro de energia relacionado a cada tamanho. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, onde verificamos que o espectro de energia varia com as dimensões do grafeno, se aproximando com os resultados da literatura.

Palavras-chave: Carbono. Grafeno. Dispersão. Propriedades.

Abstract

Graphene, one of the crystalline forms of carbon, a hexagonal-shaped dimension since its discovery in 2004, has increasingly attracted the attention of several researchers, both in experimental exploration and in theoretical study. Mainly for presenting interesting properties and diverse applications in nanoelectronics and in many other fields. In this context, the present work aims to study in a theoretical way as basic characteristics of graphene, specifically its energy dispersion. In this way, the work takes shape with a bibliographical analysis about the basic characteristics of the carbon atom and the hybridization process of its orbitals. Considering a structural form of graphene and its dimensions, it became necessary to study its crystalline structure and the basic ideas of quantum mechanics for the determination of an expression that describes a dispersion of energy and some of its properties. We use the Fortran programming language and other programs suitable for the construction of graphene sheets of different formats and to obtain the spectrum of energy related to each size. The results obtained were quite satisfactory, where we verified that the energy spectrum varies as graphene dimensions, approaching with the results of the literature.

Keywords: Carbon. Graphene. Dispersal. Properties.

Lista de ilustrações

Figura 1 – O grafeno é a base para a formação da maioria das estruturas gráficas. Ele pode ser cortado para gerar os fulerenos (0-D), enrolados para formar os nanotubos (1-D) e empilhados para formar o grafite (3-D). Fonte: (GEIM; NOVOSELOV, 2007).	14
Figura 2 – Representação do poço potencial quadrado infinito. Fonte: adaptado de (GRIFFITHS, 2011).	20
Figura 3 – Redes de Bravais bidimensionais. (a) Qualquer ponto da rede pode ser combinação linear de $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, por exemplo, os pontos: $P = \vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$ e $Q = -\vec{a}_1 + \vec{a}_2$. (b) Possíveis escolhas de pares de vetores primitivos para uma rede bidimensional. Fonte: Adaptado de (ASHCROFT; MERMIN., 2005).	23
Figura 4 – Exemplos de células unitárias em uma rede bidimensional, regiões: A , B , C , D e E , e um não exemplo de célula unitária, região: F . Fonte: Adaptado (ASHCROFT; MERMIN., 2005).	23
Figura 5 – Ilustrações da <i>célula de Wigner-Seitz</i> para: (a) uma rede de Bravais bidimensional; (b) uma rede de Bravais tridimensional. Fonte: (ASHCROFT; MERMIN., 2005).	24
Figura 6 – Ilustrações de células unitárias: (a) cúbica de face centrada (<i>CFC</i>) da rede de Bravais ; (b) cúbica de corpo centrado (<i>CCC</i>) da rede recíproca. Fonte: (ASHCROFT; MERMIN., 2005).	26
Figura 7 – Representação da distribuição dos elétrons nos orbitais, no estado normal do carbono. Fonte: autoria própria.	28
Figura 8 – Formas geométricas dos orbitais s e p . Fonte: autoria própria.	29
Figura 9 – Representação da configuração eletrônica dos elétrons nos orbitais do átomo de carbono: (a) no seu estado excitado, (b) no estado excitado com a hibridização sp^3 . Fonte: autoria própria.	30
Figura 10 – (a) Formação dos orbitais do tipo sp , (b) configuração eletrônica dos elétrons no estado excitado com a hibridização sp . Fonte: autoria própria.	31
Figura 11 – Forma estrutural da molécula de gás Cianídrico.	31
Figura 12 – (a) Formação dos orbitais do tipo sp^2 , (b) configuração eletrônica dos elétrons no estado excitado com a hibridização sp^2 . Fonte: autoria própria.	32
Figura 13 – Representação estrutural do formol (CH_2O), em que os átomos se alinham de maneira planar formando ângulos de 120° . Fonte: autoria própria.	32
Figura 14 – Representação esquemática da formação dos orbitais sp^3 . Fonte: autoria própria.	33

Figura 15 – Representação geométrica do metano (CH_4).	33
Figura 16 – Estrutura cristalina do grafeno, formato “favo de mel”. Fonte: (ANDREW, 2014).	35
Figura 17 – Rede cristalina hexagonal do grafeno, formada a partir de dois átomos A (azul) e B (amarelo), delimitada pelos vetores unitários $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ e R_m , $m = 1, 2, 3$ são os vetores que apontam para os primeiros vizinhos. Fonte: (NETO et al., 2009).	36
Figura 18 – Representação do espaço recíproco da rede direta: $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ são os vetores unitários da base nessa rede. A primeira zona de Brillouin é representado pelo hexágono central, onde Γ , K , M são os pontos de alta simetria. Fonte: (NASCIMENTO, 2012).	37
Figura 19 – Representação da estrutura de banda do grafeno, incluindo as bandas σ e π . Fonte: (WONG; AKINWANDE, 2011).	39
Figura 20 – A estrutura de banda do grafeno em 3D para primeiros vizinhos, separada por duas regiões. A primeira representada pela banda de condução (π^*) parte positiva, a outra representada pela banda de valência (π) parte negativa. Fonte: (NASCIMENTO, 2012).	45
Figura 21 – Gráfico da primeira solução do poço e da probabilidade de encontrar a partícula ($n = 1$). Fonte: autoria própria.	46
Figura 22 – Gráfico da segunda solução do poço e da probabilidade de encontrar a partícula ($n = 2$). Fonte: autoria própria.	47
Figura 23 – Gráfico da terceira solução do poço e da probabilidade de encontrar a partícula ($n = 3$). Fonte: autoria própria.	47
Figura 24 – Dispersão de energia utilizando o método <i>tight-binding</i> na direção ΓM . Fonte: autoria própria.	48
Figura 25 – Dispersão de energia utilizando o método <i>tight-binding</i> na direção MK . Fonte: autoria própria.	48
Figura 26 – Dispersão de energia utilizando o método <i>tight-binding</i> na direção $K\Gamma$. Fonte: autoria própria.	49
Figura 27 – Lado esquerdo: Ilustração de uma folha de grafeno-33. Lado direito: Um cinto corresponde a uma fileira de hexágonos interligados. Fonte: autoria própria.	50
Figura 28 – Molécula de benzeno com seus respectivos orbitais $2p_z$. Fonte: autoria própria.	51
Figura 29 – (a) Rede do grafeno-11; (b) Espectro de energia para o grafeno-11. Fonte: autoria própria.	52
Figura 30 – (a) Rede do grafeno-22; (b) Espectro de energia para o grafeno-22. Fonte: autoria própria.	52

Figura 31 – (a) Rede do grafeno-33; (b) Espectro de energia para o grafeno-33. Fonte: autoria própria.	53
Figura 32 – (a) Rede do grafeno-44; (b) Espectro de energia para o grafeno-44. Fonte: autoria própria.	53

Sumário

	Prólogo	13
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
1.1	Mecânica Quântica	15
1.1.1	Operadores e valores esperados	17
1.1.2	Equação de Schrödinger independente do tempo	18
1.1.3	Poço quadrado infinito	19
1.2	Elementos básicos da estrutura cristalina	22
1.2.1	Rede de Bravais	22
1.2.2	Rede Recíproca	24
2	ÁTOMO DE CARBONO	28
2.1	Hibridização do carbono	28
2.1.1	Hibridização sp	30
2.1.2	Hibridização sp^2	31
2.1.3	Hibridização sp^3	33
3	PROPRIEDADES DO GRAFENO	35
3.1	Propriedades geométricas	35
3.2	Propriedades eletrônicas	38
3.2.1	Estrutura de bandas	38
3.2.2	Modelo <i>tight-binding</i> para o grafeno	40
3.2.2.1	Energia de Fermi	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	Funções de onda e probabilidade	46
4.2	Direções de alta simetria	48
4.3	Espectro de energia	50
5	CONCLUSÕES	55
	REFERÊNCIAS	56

APÊNDICES	58
APÊNDICE A – PROGRAMA EM FORTRAN PARA FUNÇÃO DE ONDA	59
APÊNDICE B – PROGRAMA EM FORTRAN PARA DENSIDADE DE PROBABILIDADE DA FUNÇÃO DE ONDA .	60
APÊNDICE C – PROGRAMA EM FORTRAN PARA DISPERSÃO DE ENERGIA NA DIREÇÃO ΓM	62
APÊNDICE D – PROGRAMA EM FORTRAN PARA ESPECTRO DE ENERGIA	64

Prólogo

Descoberto desde a antiguidade, o carbono é um dos elementos químicos mais importantes da natureza. Devido a sua grande capacidade de formar ligações com outros átomos e ele mesmo, é o elemento base de toda a vida orgânica. Sua forma mais conhecida é em 3D (carvão, grafite e o diamante). As estruturas formadas por esse elemento podem apresentar geometria, características e propriedades físicas diferentes.

A procura por novos materiais que apresentem propriedades especiais, levaram a descobertas de estruturas formadas apenas por átomos de carbono. Uma das principais descobertas foram os fulerenos (forma 0-D), revelados por Kroto em 1985 (KROTO et al., 1985), e em 1991 Iijima demonstrou a existência dos nanotubos de carbono (forma 1-D) (IIJIMA, 1991). Desde suas evidenciações, essas novas estruturas vem atraindo cada vez mais a atenção de diversos pesquisadores (GEIM; NOVOSELOV, 2007), principalmente pelo fato de possuírem incríveis propriedades e aplicações na nanotecnologia e na nanociência (CHAVES, 2002).

O grafeno consiste em um plano de átomos de carbono dispostos periodicamente, formando ligações covalentes entre si, em uma forma hexagonal bidimensional, conhecida como rede “favo de mel”. É a unidade básica fundamental para produzir a maioria das estruturas gráficas, como: grafite, nanotubos e fulerenos, (Figura 1). Os estudos do grafeno só foram possíveis graças às pesquisas dos russos Konstantin Novoselov e Andre Geim, onde conseguiram isolar monocamadas de grafeno do cristal grafite em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004). Devido a esse feito foram honrados com o premio Nobel de Física em 2010.

Desde seu conhecimento, o grafeno tem se mostrado um dos materiais mais promissores no mundo da nanoeletrônica, sendo um forte candidato a substituir o silício na fabricação de componentes eletrônicos (NASCIMENTO; GOMES; DMITRIEV, 2013), principalmente por ser um material 100 vezes mais forte que o aço (LEE et al., 2008), e possuir incríveis propriedades térmicas, elétricas e ópticas (MOROZOV, 2008). Além disso, é um ótimo transmissor de luz, deixando passar 98% dela, e um excelente condutor elétrico, conduzindo calor 10 vezes mais que o cobre (BALANDIN et al., 2008). O grafeno se destaca principalmente por suas características metálicas, tendo aplicações em diversos dispositivos eletrônicos, tais como os transistores [(LIN et al., 2010);(LI et al., 2009)], células solares (WANG; ZHI; MÜLLEN, 2008) e dispositivos de memória (STANDLEY et al., 2008), dentre outros.

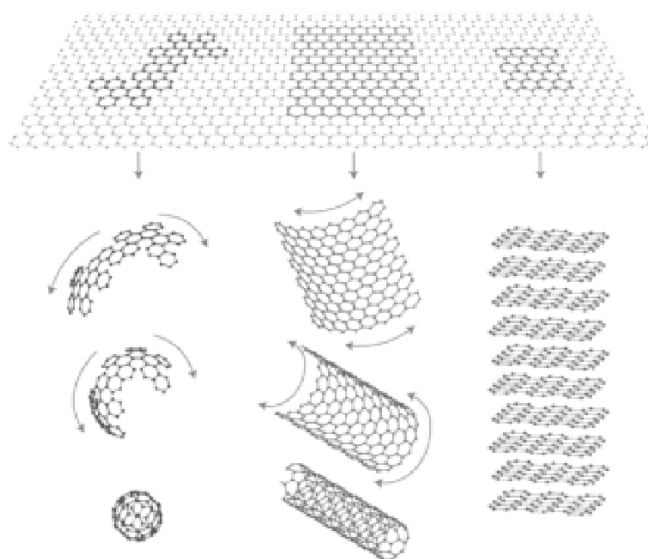


Figura 1 – O grafeno é a base para a formação da maioria das estruturas gráficas. Ele pode ser cortado para gerar os fullerenos (0-D), enrolados para formar os nanotubos (1-D) e empilhados para formar o grafite (3-D). Fonte: (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Algumas propriedades do grafeno são determinadas a partir de sua estrutura de bandas. Por exemplo, é ela que vai nos fornecer os níveis permitidos de energia para o elétron, determinando se o material é condutor, semicondutor ou isolante. Neste sentido, o presente trabalho trata-se de uma pesquisa teórica com o propósito de descrever as características básicas do grafeno, demonstrando a relação de dispersão de energia do mesmo, utilizando a linguagem de programação Fortran.

O trabalho foi dividido na seguinte forma: no capítulo 1 apresentamos uma visão geral, sobre as principais ideias da teoria dos elétrons e dos átomos, tais como a estrutura cristalina e alguns conceitos da Mecânica Quântica, que serão fundamentais para se obter uma relação de dispersão para o grafeno. O capítulo 2 é voltado para a descrição do átomo de carbono e para o processo de hibridização que seus orbitais atômicos sofrem. No capítulo 3 estudaremos algumas características estruturais e geométricas do grafeno, tais como sua rede de Bravais e rede recíproca. Neste capítulo apresentaremos também suas propriedades eletrônicas básicas, como sua estrutura de banda, descrita a partir do método *tight-binding*. No capítulo 4 serão apresentados os resultados e discussões e a metodologia utilizada para obtenção dos resultados. Por fim mostraremos as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros no capítulo 5.

1 Fundamentação teórica

A finalidade central deste trabalho é fazer um estudo teórico sobre as características básicas do grafeno. Para cumprir o nosso propósito, é essencial que conheçamos as técnicas matemática e as ideias Físicas por trás da teoria dos átomos e dos elétrons. Especificamente o comportamento de um elétron em um sólido, e de como os átomos estão arranajados periodicamente na matéria, ou seja, sua estrutura cristalina. Neste sentido, nas próximas seções apresentamos alguns conceitos da Física Quântica e da Física do Estado Sólido.

1.1 Mecânica Quântica

Em 1924, Louis de Broglie, propôs o dualismo onda partícula, ou seja, que a matéria apresenta tanto comportamento ondulatório quanto comportamento corpuscular, no entanto indícios experimentais mostram que a natureza ondulatória da matéria só é observada para comprimentos de onda de de Broglie relativamente grandes. Portanto, os aspectos ondulatórios são difíceis de serem observados para partículas que apresentam pequenos comprimentos de ondas em relação a qualquer dimensões características do meio (LLEWELLYN; TIPLER, 2014). Logo, o comportamento ondulatório não é predominante para partículas macroscópicas, pois o momento linear é grande o suficiente para que o comprimento de onda de de Broglie seja bastante pequeno. Podemos ver na Equação (1.1) a relação entre o comprimento de onda e momento, conhecida como relação de de Broglie,

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.1)$$

onde λ é o comprimento de onda, p o momento linear e h a constante de Planck.

Evidências experimentais mostram que as partículas de sistemas microscópicos não se movem de acordo com as leis de movimento de Newton, mas sim de acordo com as leis de algum tipo de movimento ondulatório. Por exemplo, os elétrons possuem grandes comprimentos de ondas comparados aos espaçamentos interatômicos nos sólidos cristalinos, neste caso é possível verificar fenômenos ondulatórios, como por exemplo, a difração. Portanto seus aspectos de comportamento são governados pelo movimento de onda de de Broglie associada ou função de onda (EISBERG; RESNICK, 1979).

Em geral, as experiências que envolvem ondas podem ser analisadas por processos elementares para casos mais simples, mas para procedimentos mais complexos, como obter a compreensão das propriedades dos átomos, ou um estudo mais aprofundado do estado sólido, é necessário um método que possa ser utilizado para tratar o comportamento de

partículas de qualquer sistema microscópico. A teoria que nos dá esse método é a de Schrödinger da Mecânica Quântica.

Considere uma partícula não relativística de massa m , submetida a um potencial tridimensional $V = V(r, t)$. O estado quântico dessa partícula é governada pela equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t), \quad (1.2)$$

onde ∇^2 é o laplaciano, i é a raiz quadrada de -1 e $\hbar$ é a constante de Planck (h) dividida por 2π . Para o caso unidimensional:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t). \quad (1.3)$$

A teoria de Schroedinger é uma generalização que inclui a teoria de movimento de Newton, para um caso especial no limite macroscópico. Ela especifica quais as leis do movimento ondulatório que as partículas de sistemas microscópicos obedecem. Assim, cada sistema tem especificada a equação que controla o comportamento da função de onda, e também a relação entre esse comportamento e o comportamento da partícula (EISBERG; RESNICK, 1979).

Pelo fato de a função de onda $\Psi(x, t)$ ser complexa, ela não possui uma existência física, ou seja, ela não pode ser medida por nenhum instrumento físico real. No entanto Max Born, encontrou uma relação entre a densidade de probabilidade $\rho(x, t)$ e a função de onda, que expressa a probabilidade de encontrar a partícula nas proximidades de um ponto x , em um instante t .

$$\rho(x, t) = \Psi^*(x, t) \Psi(x, t), \quad (1.4)$$

onde o símbolo $\Psi^*(x, t)$ representa o complexo conjugado de $\Psi(x, t)$. O postulado de Born diz, se no instante t , é feita uma média da localização da partícula associada à uma função de onda $\Psi(x, t)$, então a probabilidade $\rho(x, t)dx$ de que a partícula seja encontrada em uma coordenada entre x e $x + dx$ é igual a $\Psi^*(x, t) \Psi(x, t)dx$ (EISBERG; RESNICK, 1979).

A densidade de probabilidade ainda pode ser expressa por:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1, \quad (1.5)$$

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

A Equação (1.5), expressa uma interpretação estatística da função de onda, que é chamada de normalização, ela representa a probabilidade de encontrar a partícula em qualquer região do espaço, num instante t , que tem que ser igual a 1 (GRIFFITHS,

2011). Portanto, essa expressão pode ser compreendida como um orbital, para um elétron específico em um átomo.

1.1.1 Operadores e valores esperados

Em geral a função de onda associada a uma partícula é não nula em uma região extensa do eixo x e portanto, normalmente não é possível afirmar qual é exatamente o ponto na coordenada x que a partícula se encontra. No entanto, é possível especificar algum valor médio da posição da partícula, dado pela equação:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx. \quad (1.6)$$

Chamamos esse valor de $\langle x \rangle$ de valor esperado da partícula na coordenada x , em um instante t , que é o valor médio de medidas repetidas de posições em um conjunto de sistemas de partículas, descritas pela mesma função de onda $\Psi(x, t)$, sempre para o mesmo tempo t .

O valor esperado para outra grandeza é sempre dado pelo mesmo tipo de expressão de $\langle x \rangle$, assim para o valor esperado do momento, temos:

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

O princípio da incerteza nos diz que não é possível escrever o momento da partícula como função de x e do próprio p , pois a partícula não tem uma posição determinada, assim não tem uma velocidade bem definida e nem é possível escrever p em função de t , logo é necessário uma forma diferente de expressar o p em termos de x e t .

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\Psi(x, t)^* \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} \right) dx. \quad (1.8)$$

O operador $(\frac{\hbar}{i})(\frac{\partial}{\partial x})$ representa o momento na mecânica quântica. Para calcular o valor esperado de qualquer quantidade, $Q(x, p)$, simplesmente substituímos cada p por $(\frac{\hbar}{i})(\frac{\partial}{\partial x})$, assim a expressão pode ser imediatamente integrada caso conheçamos $\Psi(x, t)^*$ e $\Psi(x, t)$ (GRIFFITHS, 2011).

$$\langle Q(x, p) \rangle = \int \Psi(x, t)^* Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x, t) dx. \quad (1.9)$$

A Equação (1.9), só é válida para uma partícula que esteja no estado quântico $\Psi(x, t)$, e expressa o valor esperado de qualquer quantidade dinâmica. As funções de onda são bastante importantes, pois detém muitas informações sobre o comportamento da partícula e podem ser obtidas resolvendo a equação de Schrödinger.

1.1.2 Equação de Schrödinger independente do tempo

A equação de Schrödinger é uma equação diferencial parcial que envolve uma variável espacial x e uma variável temporal t . Podemos obter a solução dessa equação para o potencial independente do tempo $V(x)$, através do método de separação de variáveis, que consiste em procurar soluções nas quais a função de onda $\Psi(x, t)$ apresenta soluções que são produtos simples, dadas por:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t), \quad (1.10)$$

onde $\psi(x)$ é uma função de x , e $\varphi(t)$ uma função apenas de t . Estamos supondo a existência de soluções da função de onda dessa forma, que devem satisfazer a equação de Schrödinger. Substituindo essas soluções na Equação (1.3), a qual, obtemos:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x)\varphi(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)\varphi(t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\varphi(t), \quad (1.11)$$

separando as variáveis em cada lado, temos:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x). \quad (1.12)$$

Na Equação (1.12), observamos que o lado esquerdo só depende de t e o lado direito só depende de x . Analisando a equação, notamos que existe uma igualdade e isto só é verdadeiro se essa relação for igual a uma constante, essa constante será E (energia), independente de x e t . Caso contrário, a energia não seria mais constante, pois ela iria variar com x ou t e a igualdade da Equação (1.12) não seria verdadeira (GRIFFITHS, 2011).

Assim, temos duas equações diferenciais ordinárias, a primeira é:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} = E, \quad (1.13)$$

ou

$$\frac{1}{\varphi(t)} d\varphi(t) = -\frac{i}{\hbar} E dt, \quad (1.14)$$

a segunda equação é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = E, \quad (1.15)$$

multiplicando tudo por $\psi(x)$, obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (1.16)$$

Com o método de separação de variáveis, conseguimos obter duas equações diferenciais ordinárias (1.14) e (1.16). A solução da primeira é conhecida, basta integrar a Equação (1.14):

$$\varphi(t) = Ce^{-iEt/\hbar}. \quad (1.17)$$

A Equação (1.17), nos mostra a função $\varphi(t)$, que especifica a dependência temporal da função de onda, onde C e E são constantes, em que E representa a energia total da partícula no sistema. A equação (1.16), especifica a dependência espacial da função de onda e é chamada de equação de Schrödinger independente do tempo (GRIFFITHS, 2011).

As soluções da equação de Schrödinger independente do tempo são bastante importantes, pois elas nos fornecem estados estacionários, com a energia total bem definida. Sua solução em geral produz um conjunto infinito de soluções $\psi_1(x), \psi_2(x), \psi_3(x) \dots$. Assim, cada função de onda está associada a uma energia permitida (GRIFFITHS, 2011).

1.1.3 Poço quadrado infinito

O poço de potencial quadrado infinito é um dos modelos mais simples, para o estudo de partículas microscópicas dispersas em sólidos. Matematicamente ele pode ser escrito em uma dimensão como:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } 0 \leq x \leq a, \\ \infty, & \text{se } 0 > x > a. \end{cases}$$

Uma partícula nesse potencial não sofre ação de nenhuma força resultante, ou seja, ela fica confinada no interior do poço, dentro dos limites da parede $x = 0$ e $x = a$ (Figura 2), uma vez que sua energia total E é sempre menor que a energia potencial fora do poço. Um exemplo clássico seria o de um carrinho em uma pista horizontal sem atrito com o ar e com um para-choque perfeitamente elástico. Ele se deslocaria de um lado para o outro eternamente (GRIFFITHS, 2011).

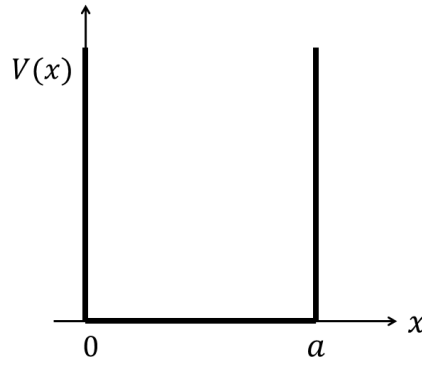


Figura 2 – Representação do poço potencial quadrado infinito. Fonte: adaptado de (GRIF-FITHS, 2011).

Podemos questionar que não existem na natureza, sólidos vazios finos com paredes de potencial infinito. No entanto, esse modelo é de grande valor, pois nos fornece uma boa aproximação para o comportamento de partículas como o elétron em sólidos cristalinos reais, tais como os níveis permitidos de energia para o elétron dentro do sólido.

Fora dos limites do poço, não existe a probabilidade de encontrar a partícula $\psi = 0$. Dentro do poço a Equação de Schrödinger independente do tempo Equação (1.16), fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi, \quad (1.18)$$

ou

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi, \quad (1.19)$$

em que

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (1.20)$$

A Equação (1.19), é uma equação diferencial ordinária de 2ª ordem, que tem como soluções:

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx), \quad (1.21)$$

onde A e B são constantes arbitrárias. Para que $\psi(x)$ seja continua é exigido que:

$$\psi(0) = \psi(a) = 0, \quad (1.22)$$

essas são as condições de contorno. Aplicando a primeira condição, temos:

$$\psi(0) = A \sin(0) + B \cos(0) = 0, \quad (1.23)$$

portanto $B = 0$, assim podemos concluir que:

$$\psi(x) = A \sin(kx), \quad (1.24)$$

aplicando a segunda condição de contorno na equação acima:

$$\psi(0) = A \sin(ka) = 0. \quad (1.25)$$

Para que a equação acima seja verdadeira, A ou $\sin(ka)$ deve ser 0. Não é interessante $A = 0$ ou $k = 0$, pois a solução geral seria $\psi(x) = 0$, ou seja, não existiria possibilidade de encontrar a partícula. Portanto, podemos concluir que:

$$ka = 0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi, \quad (1.26)$$

as soluções negativas não geram nada de novo, assim:

$$k_n a = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.27)$$

substituindo o valor de k_n na Equação (1.20), determinamos os possíveis valores de E_n :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (1.28)$$

Logo, diferentemente do que acontece na física clássica, a energia não varia continuamente. Podemos concluir então que apenas certos valores de energia total E são possíveis. Ou seja, a energia total de uma partícula em uma caixa é quantizada (EISBERG; RESNICK, 1979). Normalizando a função de onda ψ , Equação (1.24), temos:

$$\int_0^a |A|^2 \sin^2(kx) dx = 1, \quad (1.29)$$

resolvendo a integral, obtemos:

$$|A|^2 = \frac{2}{a}. \quad (1.30)$$

Por simplicidade, vamos escolher uma raiz real positiva para A , substituindo nas Equações (1.27) e (1.30) na (1.24), obtemos as soluções para dentro do poço:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.31)$$

essa equação é um conjunto de infinitas soluções para cada número inteiro n .

Esta seção revela claramente que o elétron confinado em um átomo, pode assumir apenas níveis discretos de energia. No entanto, quando temos proximidade de átomos, como em uma estrutura cristalina, isso produz uma superposição das ondas que descrevem os elétrons, resultando em um desdobramento em mais níveis de energias possíveis. Na próxima seção apresentamos alguns conceitos básicos para o estudo da estrutura cristalina de sólidos, que serão essenciais para a compreensão desse fenômeno de superposição.

1.2 Elementos básicos da estrutura cristalina

Para qualquer progresso no estudo da estrutura de bandas de qualquer cristal, é preciso entender a estrutura cristalina desse sólido. Estrutura cristalina é aquela no qual os átomos estão situados em um arranjo, que se repete periodicamente ao longo de grandes distâncias atômicas (JR, 2002).

A estrutura do cristal pode ser visualizada em dois domínios, uma situada no espaço direto e outra no espaço recíproco. Nas próximas seções começaremos estudando o espaço direto, conhecido como rede de Bravais, e depois faremos uma discussão sobre o espaço recíproco.

1.2.1 Rede de Bravais

Para compreender as características e propriedades de sólidos cristalinos é necessário um conceito fundamental de rede de Bravais, que especifica a disposição periódica de como as unidades (grupos de átomos ou moléculas) estão dispostas e repetidas espacialmente para a formação de um cristal. Segundo Ashcroft e Mermin. (2005) rede de Bravais é um arranjo infinito e discreto de pontos de tal forma que a disposição e orientação é exatamente a mesma quando visto de qualquer ponto da rede (Figura 3), ela pode ser definida por um conjunto de vetores $\vec{R}$:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3. \quad (1.32)$$

Onde $\vec{R}$ define a periodicidade da rede de Bravais, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são os vetores geradores da rede, chamados de vetores primitivos e n_1 , n_2 e n_3 são valores inteiros. Quaisquer pontos de uma rede de Bravais podem ser escrito com combinações lineares de vetores primitivos com coeficientes inteiros (Figura 3a), e a escolha desses vetores podem ser arbitrária (Figura 3b). Geralmente essa escolha é feita de maneira que haja o máximo possível de simetria entre os átomos.

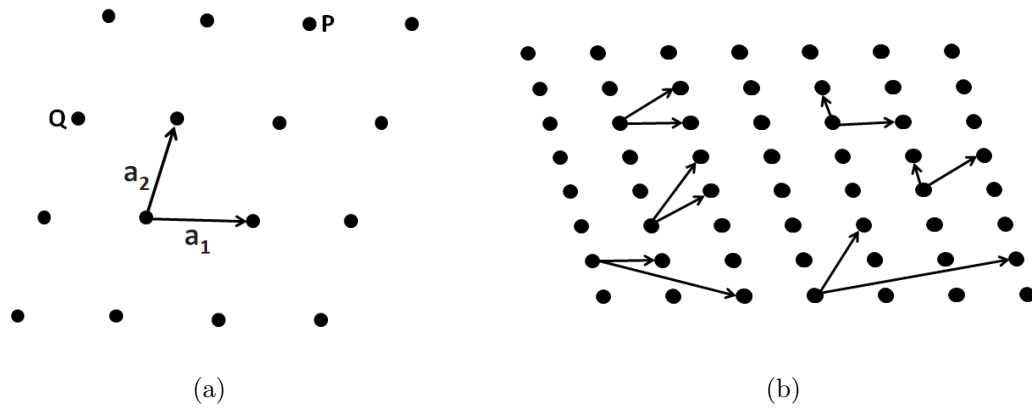


Figura 3 – Redes de Bravais bidimensionais. (a) Qualquer ponto da rede pode ser combinação linear de $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, por exemplo, os pontos: $P = \vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$ e $Q = -\vec{a}_1 + \vec{a}_2$. (b) Possíveis escolhas de pares de vetores primitivos para uma rede bidimensional. Fonte: Adaptado de (ASHCROFT; MERMIN., 2005)

Os átomos em estruturas cristalinas estão organizados espacialmente de maneira que pequenos grupos de átomos formam um padrão repetitivo, essas entidades que formam esse padrão são conhecidas como células unitárias primitivas, e descrevem as estruturas cristalinas. A célula unitária é um volume que representa a simetria da estrutura cristalina, onde sua translação através dos vetores primitivos da rede de Bravais preenchem todo o espaço sem a superposição ou sem deixar espaços vazios (Figura 4), gerando as posições de todos átomos no cristal, nesse sentido a célula unitária é uma unidade básica dos sólidos cristalinos (ASHCROFT; MERMIN., 2005).

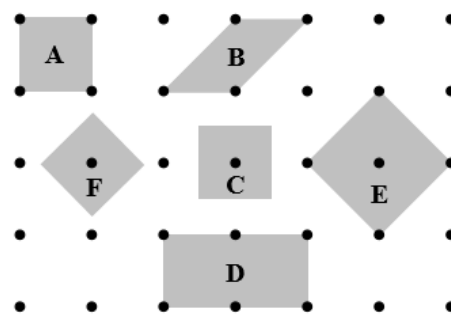


Figura 4 – Exemplos de células unitárias em uma rede bidimensional, regiões: A , B , C , D e E , e um não exemplo de célula unitária, região: F . Fonte: Adaptado (ASHCROFT; MERMIN., 2005)

Podemos observar na Figura 4, que a escolha da célula unitária não é única e que seu volume é o mesmo para qualquer célula. Por simplicidade é escolhida a célula que possui a maior simetria geométrica, e o tamanho de seus lados é chamado de parâmetro

da rede, simbolizada por a . A célula primitiva pode ser representada pelo conjunto de pontos $\vec{r}$, na seguinte forma:

$$\vec{r} = x_1\vec{a}_1 + x_2\vec{a}_2 + x_3\vec{a}_3,$$

onde x_i , pode assumir valores entre 0 e 1, com $i = 1, 2, 3, \dots$

É possível escolher uma célula primitiva com total simetria da rede de Bravais. Uma das escolhas mais comum é a *célula de Wigner-Seitz*, seu estudo é particularmente muito importante para a compreensão de propriedades da rede recíproca e da estrutura de bandas de um sólido. 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., 2005).

Quando a *célula de Wigner-Seitz* é transladada, ela se transforma numa *célula de Wigner-Seitz* em volta de qualquer outro ponto. Isto ocorre devido à simetria de translação da rede de Bravais. Na Figura 5 temos a *célula de Wigner-Seitz* representada para duas redes de Bravais.

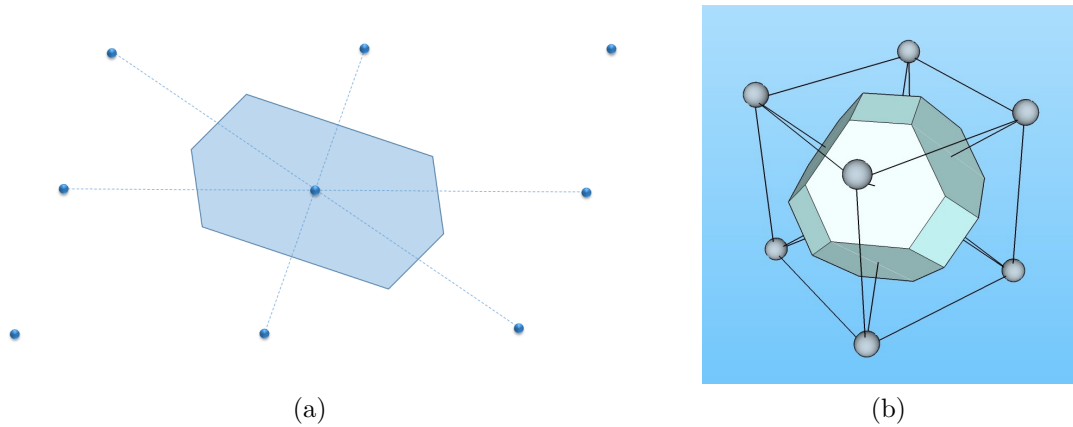


Figura 5 – Ilustrações da *célula de Wigner-Seitz* para: (a) uma rede de Bravais bidimensional; (b) uma rede de Bravais tridimensional. Fonte: (ASHCROFT; MERMIN., 2005)

A partir da escolha de um ponto da rede, podemos construir a *célula de Wigner-Seitz* desenhando linhas (caso bidimensional) ou planos (caso tridimensional) conectando o ponto escolhido a pontos vizinhos mais próximos, tomando-se a bissecção entre as linhas, conforme Figura 5 (WONG; AKINWANDE, 2011).

1.2.2 Rede Recíproca

Considere uma rede direta constituída por um conjunto de pontos $\vec{R}$, e uma onda plana em três dimensões, $\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Para alguns vetores $\vec{k}$, esta onda não terá a mesma

periodicidade da rede de Bravais, ou seja, não será invariante pelas mesmas condições de simetria. No entanto, existe um conjunto de todos os vetores de onda $\vec{G}$, definida como rede recíproca da rede de Bravais, para os quais as ondas planas terão a mesma periodicidade da rede de Bravais. Isto significa dizer que a onda plana $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ é invariante pelas mesmas operações de simetria de translação da rede de Bravais (ASHCROFT; MERMIN., 2005). Analiticamente, temos:

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (1.33)$$

assim, para todos os pontos $\vec{R}$ temos:

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1, \quad (1.34)$$

então,

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n, \quad (n \text{ sendo inteiro}). \quad (1.35)$$

Note que uma rede recíproca é definida a partir de uma rede Bravais, em que se possa definir um conjunto de vetores de onda $\vec{k} = \vec{G}$ que satisfaça a Equação (1.34). Para um conjunto arbitrário de vetores $\vec{R}$, tal conjunto de $\vec{G}$ é chamado de uma rede recíproca. Portanto, toda rede de Bravais possui uma rede recíproca, que corresponde a um conjunto de vetores de onda cuja dimensão é o inverso do comprimento. Os vetores de onda $\vec{G}$ da rede recíproca podem ser obtidos através do conjunto de vetores $\vec{R}$ da rede de Bravais, a partir da relação (1.35).

Considere $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ vetores primitivos da rede recíproca, que são ortogonais e constituídos a partir dos vetores primitivos $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ de uma rede cristalina (KITTEL, 2005). A escolha destes vetores satisfaz (1.35).

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \quad (1.36)$$

Como exemplo, veja a célula cúbica de face centrada (CFC) (Figura 6a), ela é uma rede de Bravais onde seus vetores primitivos podem ser: $\vec{a}_1 = a/2(\hat{y} + \hat{z})$, $\vec{a}_2 = a/2(\hat{z} + \hat{x})$, $\vec{a}_3 = a/2(\hat{x} + \hat{y})$. Os vetores de sua rede recíproca podem ser obtidos a partir da relação (1.36), temos:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}), \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}), \quad \vec{b}_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}),$$

onde sua rede recíproca é uma célula cúbica de corpo centrado (CCC) (Figura 6b), de lado igual a $4\pi/a$.

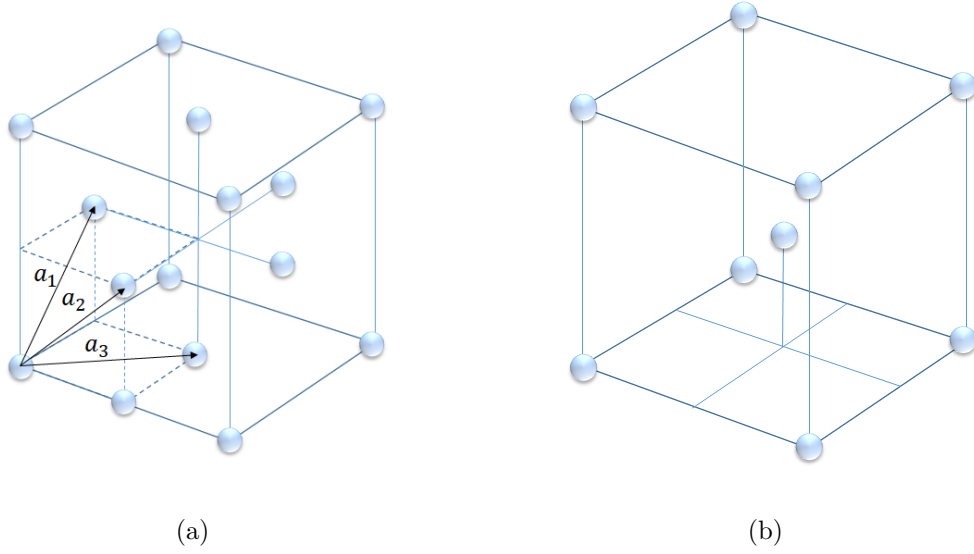


Figura 6 – Ilustrações de células unitárias: (a) cúbica de face centrada (*CFC*) da rede de Bravais ; (b) cúbica de corpo centrado (*CCC*) da rede recíproca. Fonte: (ASHCROFT; MERMIN., 2005)

Para mostrarmos que a rede recíproca é uma rede de Bravais, é necessário que os vetores da rede recíproca $\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$ satisfaçam a condição (1.35). Sendo $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ o conjunto de vetores da rede Bravais, o produto interno $\vec{G} \cdot \vec{R}$ é:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (1.37)$$

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

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi(m_1n_1 + m_2n_2 + \dots + m_in_j). \quad (1.38)$$

Como m_i e n_j são inteiros, a soma dos produtos $m_1n_1 + m_2n_2 + \dots + m_in_j$ também são inteiros, e a condição (1.35), é demonstrada. Portanto a rede recíproca é uma rede Bravais, e ela terá sua própria rede recíproca. A rede recíproca da rede recíproca é a rede Bravais original (ASHCROFT; MERMIN., 2005)

A *célula de Wigner-Seitz* na rede recíproca é conhecida como a *primeira zona de Brillouin*. Essa zona aplica-se somente ao espaço- k (espaço recíproco). Assim, quando se faz referência a *primeira zona de Brillouin* na rede de Bravais, na verdade está referindo-se à *célula de Wigner-Seitz* na rede recíproca associada (ASHCROFT; MERMIN., 2005). Por exemplo, quando estamos nos referindo a *primeira zona de Brillouin* de uma rede Bravais *CFC*, na verdade estamos referindo-se a uma *célula de Wigner-Seitz* na rede *CCC* do espaço recíproco, conforme Figura 5b.

O próximo Capítulo é voltado para a descrição do átomo de carbono e para a explicação de como se realizam as ligações entre átomos em uma rede cristalina, que

podem ocorrer pelo processo de hibridização que os orbitais atômicos sofrem.

2 Átomo de Carbono

Descoberto desde a antiguidade, o átomo de carbono é o quarto elemento químico mais abundante no universo e o sexto na crosta terrestre. É um dos elementos mais versáteis da tabela periódica, devido a sua capacidade de formar ligações com ele mesmo e com outros átomos, assim formando novos compostos químicos. Podendo ser encontrado tanto em materiais orgânicos quanto inorgânicos. O carbono é mais conhecido em suas formas simples como o carvão, o grafite e diamante, podendo ainda ser encontrado sob a forma de fulerenos, grafenos, fibras de carbono e nanotubos(MENEZES, 2008).

O carbono, representado pela letra “C”, é um elemento não metálico, tetravalente, ocupando a sexta posição na tabela periódica, com número atômico igual 6 e possuindo 6 elétrons no seu estado fundamental. No seu estado normal, os elétrons do átomo de carbono ocupam níveis de energia $1s$, $2s$ e $2p$, onde apenas os dois últimos elétrons não estão emparelhados no orbital $2p^2$ (Figura 7). O carbono deveria formar ligações químicas de modo simples com átomos que pudessem suprir em dois elétrons o não emparelhamento do orbital, mas isso não ocorre e somente o processo de hibridização permite explicar esse fato.

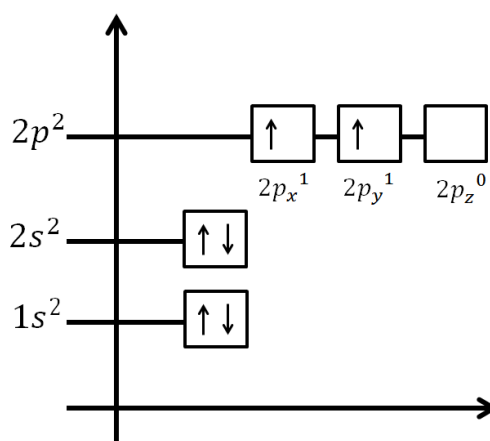


Figura 7 – Representação da distribuição dos elétrons nos orbitais, no estado normal do carbono. Fonte: autoria própria.

2.1 Hibridização do carbono

A combinação entre os átomos de carbono e outros elementos químicos para formação de compostos ocorre pela ligação covalente, no entanto, em alguns átomos essa formação ocorre por uma característica muito importante que é a capacidade de formar orbitais híbridos. A hibridização é um processo pelo qual a ligação química ocorre pela

união de orbitais, formando orbitais híbridos com uma energia total menor. Um orbital pode ser entendido como uma região espacial na eletrosfera de um átomo, onde há maior probabilidade de ser encontrado um elétron com um dado valor de energia. Esses orbitais atômicos e os níveis de energia são representados pelas letras s , p , d e f . A Figura 8 apresenta a forma espacial dos orbitais mais simples, s e p .

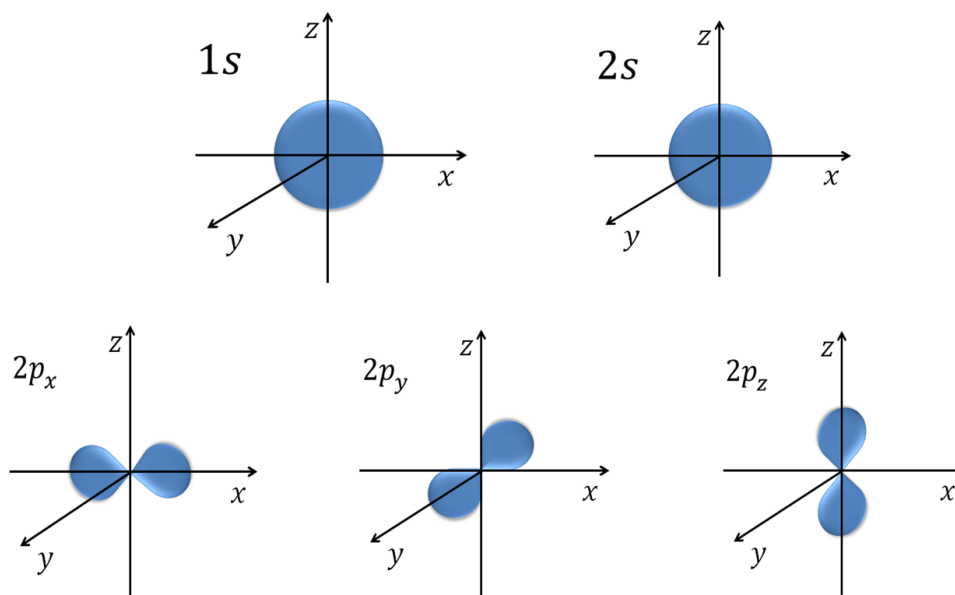


Figura 8 – Formas geométricas dos orbitais s e p . Fonte: autoria própria.

Como podemos ver na Figura 8, o orbital s possui apenas uma única configuração espacial, que é representado por uma nuvem eletrônica na forma esférica. Já o orbital p , devido as três orientações espaciais possíveis (x , y , z) dá origem a três configurações, representadas por p_x , p_y e p_z , e sua nuvem eletrônica é na forma de duplo ovóide.

A distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$ (Figura 7). Essa configuração nos mostra que os elétrons da camada de valência, que são os principais responsáveis pelas ligações químicas, estão distribuídos nos orbitais $2s$ e $2p$. É frequente observar rearranjos desses elétrons nos orbitais s e p de uma forma que as ligações químicas levam o sistema a um estado mais estável de menor energia. Isso ocorre quando um dos dois elétrons do orbital $2s$ é excitado (ganha energia) para o orbital $2p_z$ vazio Figura 9a, gerando assim orbitais híbridos (RAMOS; IZOLANI et al., 2008). Se o elétron hibridizado do orbital $2s$ combinar-se com os orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, ele gera a hibridização do tipo sp^3 , na qual os elétrons dos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, passam a ser encontrados em quatro orbitais híbridos sp^3 , Figura 9b. Há ainda, as possibilidades de o elétron compartilhado do orbital $2s$ combinar-se com apenas um ou dois elétrons do orbital $2p$, o que levaria as hibridizações dos tipos sp e sp^2 (NASCIMENTO, 2012).

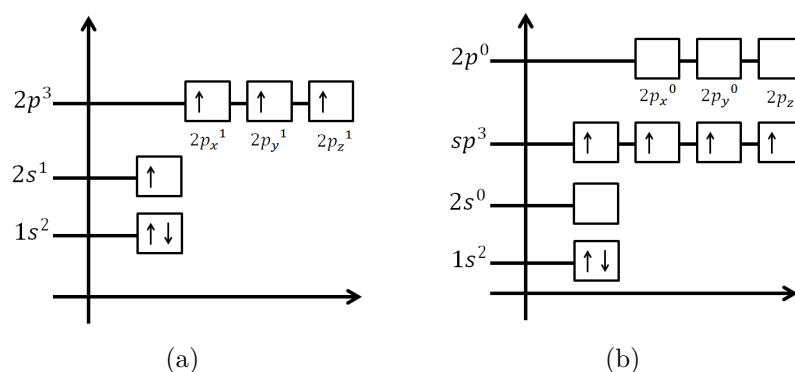


Figura 9 – Representação da configuração eletrônica dos elétrons nos orbitais do átomo de carbono: (a) no seu estado excitado, (b) no estado excitado com a hibridização sp^3 . Fonte: autoria própria.

O entendimento do conceito de hibridização é essencial para a compreensão das diversas formas alotrópicas do carbono, que são formadas por estruturas cristalinas com diferentes propriedades eletrônicas. A seguir veremos os diferentes tipos de hibridizações para o carbono (sp , sp^2 e sp^3) e as possíveis estruturas de carbono originadas dos orbitais formados através dessas hibridizações.

2.1.1 Hibridização sp

A hibridização do tipo sp ocorre quando o elétron hibridizado do orbital $2s$ combina-se com um orbital $2p$ (Figura 10b), permitindo uma combinação entre os orbitais, por exemplo, $2s$ e $2p_x$ formam dois orbitais híbridos sp conforme a Figura 10a. Neste caso, os átomos de carbono formam apenas duas ligações do tipo π (pi) 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). Isto significa 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.

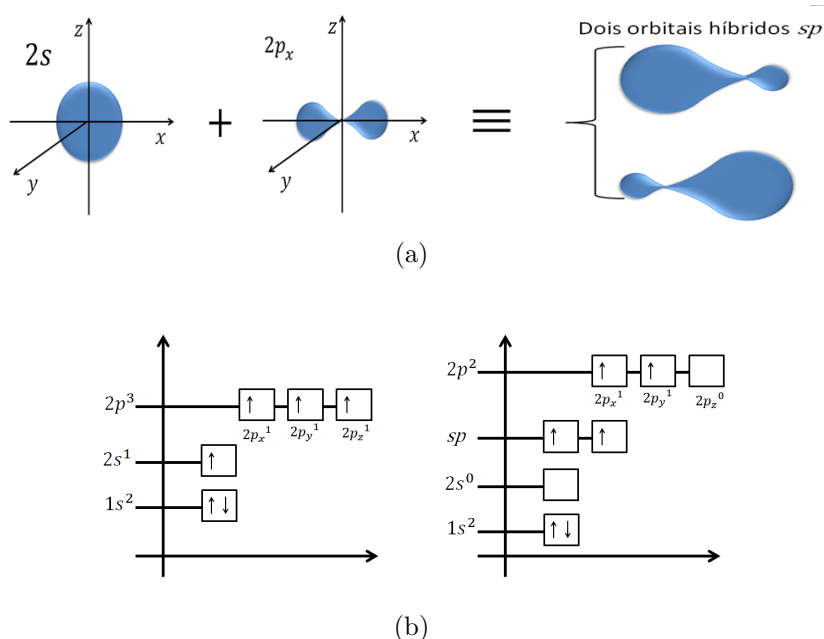


Figura 10 – (a) Formação dos orbitais do tipo sp , (b) configuração eletrônica dos elétrons no estado excitado com a hibridização sp . Fonte: autoria própria.

A molécula de gás Cianídrico (HCN) é um exemplo de composto de carbono que apresenta hibridização do tipo sp (Figura 11), em que os orbitais híbridos organizam-se na forma linear formando um ângulo de 180° .

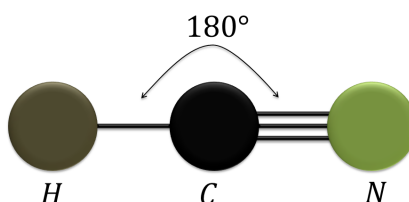


Figura 11 – Forma estrutural da molécula de gás Cianídrico.

2.1.2 Hibridização sp^2

A hibridização do tipo sp^2 ocorre quando o elétron hibridizado do orbital $2s$ combina-se com dois orbitais $2p$ (Figura 12b), permitindo uma combinação entre os orbitais, por exemplo, $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ formam três orbitais híbridos sp^2 conforme a Figura 12a. Portanto essa hibridização ocorre quando o átomo de carbono realiza uma ligação dupla e duas ligações simples, ou seja, o átomo realiza três ligações σ e uma ligação π (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

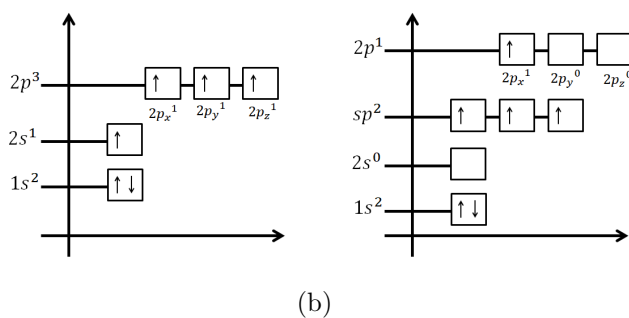
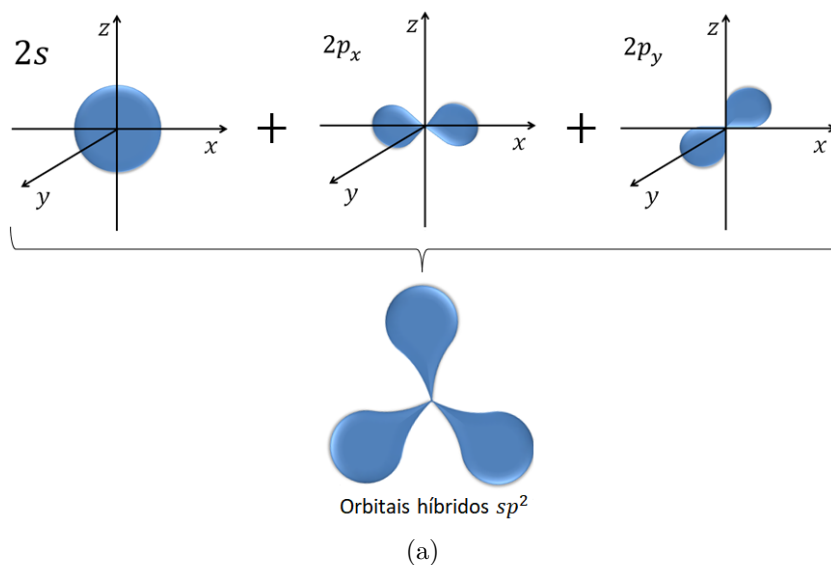


Figura 12 – (a) Formação dos orbitais do tipo sp^2 , (b) configuração eletrônica dos elétrons no estado excitado com a hibridização sp^2 . Fonte: autoria própria.

Um exemplo de hibridização sp^2 é o formol (CH_2O) um composto orgânico tóxico, onde a dupla ligação é formada por uma ligação σ e uma ligação π , e outras duas ligações simples σ . Os átomos se alinham de maneira planar formando entre si ângulos de 120° Figura 13.

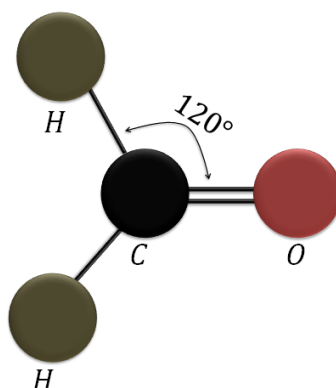


Figura 13 – Representação estrutural do formol (CH_2O), em que os átomos se alinham de maneira planar formando ângulos de 120° . Fonte: autoria própria.

2.1.3 Hibridização sp^3

Esse tipo de hibridização é formado a partir de um orbital $2s$ e três orbitais $2p$, que se combinam de modo a formar novos três orbitais híbridos sp^3 (Figura 14), isto é, o átomo de carbono se liga com outros quatro átomos através da ligação σ , ou seja, os elétrons localizados no subnível s são excitados e pulam para o orbital vazio do subnível p . Assim os quatros elétrons da camada de valência são igualmente distribuídos entre os quatro orbitais híbridos sp^3 (Figura 9b), formando, assim quatro ligações covalentes do tipo σ .

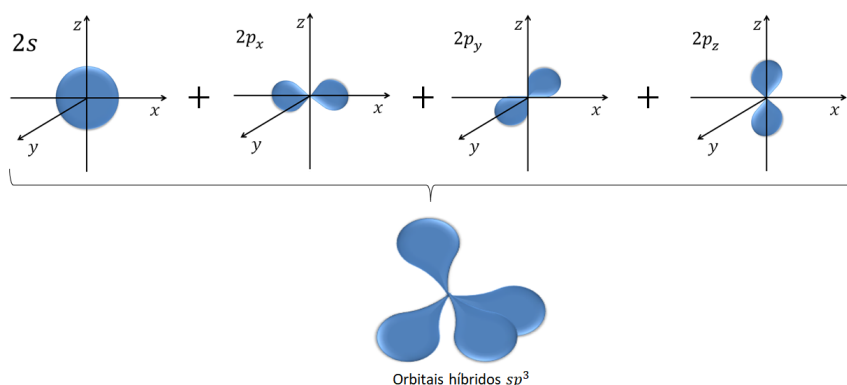


Figura 14 – Representação esquemática da formação dos orbitais sp^3 . Fonte: autoria própria.

Um exemplo de hibridização sp^3 é a molécula de metano (CH_4), onde o carbono realiza quatro ligações σ com os átomos de hidrogênio, arranjado espacialmente na forma tetraédrica onde a separação de cada ligação é máxima formando ângulos de 109.5° (Figura 15). No diamante os átomos de carbono são ligados através da hibridização sp^3 (MENEZES, 2008).

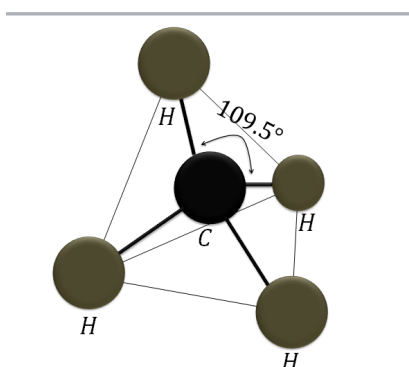


Figura 15 – Representação geométrica do metano (CH_4).

No próximo Capítulo estudamos a rede cristalina do grafeno, que é formada apenas por átomos de carbono ligados pela hibridização sp^2 , arranjados em uma rede hexagonal

em $2D$. As ligações π e σ são fundamentais para o estudo das propriedades do grafeno. Veremos especificamente a ligação π , que é fundamental para o estudo das propriedades eletrônicas.

3 Propriedades do grafeno

Neste capítulo, estudamos algumas características estruturais e geométricas do grafeno, e suas principais propriedades eletrônicas. Tal estudo fornece conhecimento sobre seu comportamento em função de sua estrutura de bandas.

3.1 Propriedades geométricas

O grafeno consiste em uma folha de átomos de carbono dispostos periodicamente em uma forma hexagonal bidimensional, uma rede “favo de mel”, Figura 16 (ANDREW, 2014). Essa estrutura cristalina está formada por átomos com hibridização sp^2 , descrita no Capítulo 1, ou seja, os átomos estão ligados por dois tipos de ligação: do tipo forte (σ), que determinam a estabilidade energética estrutural e as propriedades elásticas do grafeno (TORRES; ROCHE; CHARLIER, 2014); e do tipo fraca (π), que são as principais responsáveis pelas propriedades eletrônicas do grafeno, exatamente pelo fato de o elétron desta ligação estar fracamente ligado.

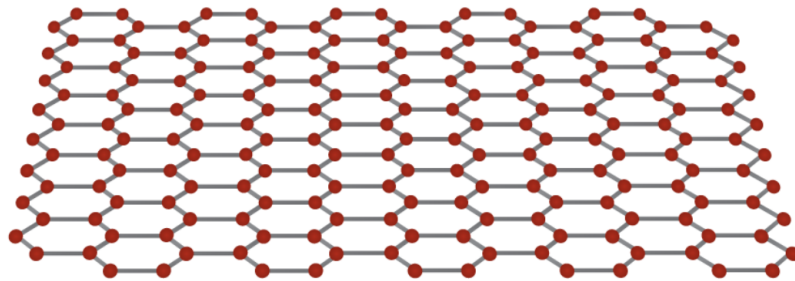


Figura 16 – Estrutura cristalina do grafeno, formato “favo de mel”. Fonte: (ANDREW, 2014).

Diversas redes cristalinas caracterizam-se como rede de Bravais, descrita no Capítulo 1. No entanto a célula unitária do grafeno não é uma rede de Bravais. Isto significa dizer que não é possível definir quaisquer pontos da rede como combinações lineares de vetores primitivos. Ainda assim podemos considerar a célula unitária formada por dois átomos A e B , representados pelas cores azul e amarelo (Figura 17), onde podemos originar dois vetores que caracterizam a rede direta que descrevem todo o sistema (NETO et al., 2009).

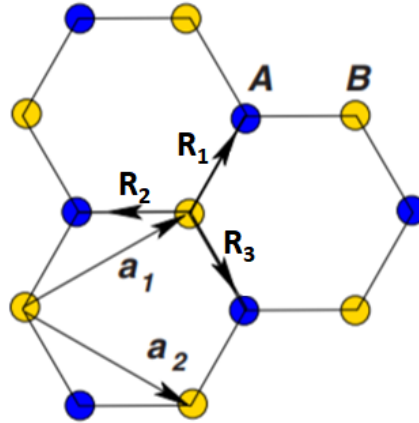


Figura 17 – Rede cristalina hexagonal do grafeno, formada a partir de dois átomos A (azul) e B (amarelo), delimitada pelos vetores unitários $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ e R_m , $m = 1, 2, 3$ são os vetores que apontam para os primeiros vizinhos. Fonte: (NETO et al., 2009).

A coordenada de um dos átomos da célula unitária somado aos vetores unitários $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, são capazes de nos fornecer todas as posições dos átomos tanto de cor azul quanto de cor amarelo. Os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ que caracterizam a rede direta em coordenadas cartesianas são expressos por:

$$\vec{a}_1 = a_{cc} \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = a_{cc} \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (3.1)$$

onde $a_{cc} \approx 1.42\text{\AA}$ é a distância da ligação entre os átomos de carbono mais próximos.

Contudo quando se trata de estruturas cristalinas, para que se possa compreender suas propriedades é necessário um estudo de sua representação a partir da rede recíproca, descrita no Capítulo 1. Através dessa rede podemos compreender as estruturas de um cristal, como por exemplo, as difrações de ondas em cristais (KITTEL, 2005). Podemos também estudar as curvas eletrônicas, e analisar as *zonas de Brillouin* (NASCIMENTO, 2012).

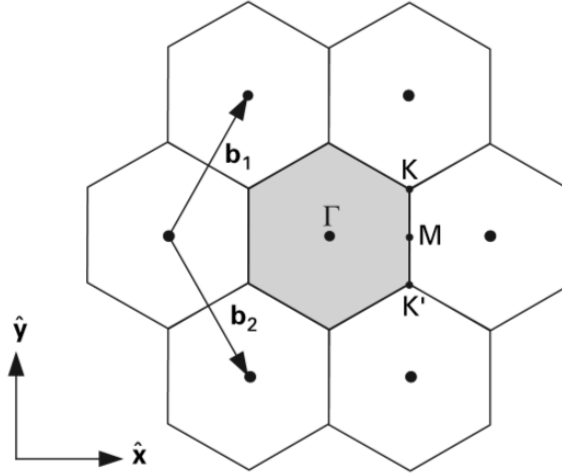


Figura 18 – Representação do espaço recíproco da rede direta: $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ são os vetores unitários da base nessa rede. A primeira *zona de Brillouin* é representado pelo hexágono central, onde Γ, K, M são os pontos de alta simetria. Fonte: (NASCIMENTO, 2012).

A rede recíproca do grafeno também é uma rede hexagonal (figura 18), semelhante a rede direta, no entanto, rotacionada 90° em relação a mesma, como descrevemos na subseção 1.2.2. A equação (1.36), é uma definição que nos apresenta a relação entre os vetores da rede recíproca $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ e os vetores da rede direta $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{z}}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \hat{z})}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\hat{z} \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \hat{z})}. \quad (3.2)$$

Portanto como os vetores da rede real são conhecidos, podemos determinar os vetores da rede recíproca:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a_{cc}} \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a_{cc}} \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right). \quad (3.3)$$

Esses vetores estão representados na Figura 18, onde está apresentado a primeira *zona de Brillouin*, ressaltando os pontos de alta simetria Γ, K, M . Os vetores que ligam os pontos de alta simetria podem ser descritos em coordenadas cartesianas como:

$$\overrightarrow{\Gamma M} = \frac{2\pi}{a_{cc}} \left(\frac{1}{3}, 0 \right), \quad (3.4)$$

$$\overrightarrow{\Gamma K} = \frac{2\pi}{a_{cc}} \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3\sqrt{3}} \right), \quad (3.5)$$

$$\overrightarrow{KM} = \frac{2\pi}{a_{cc}} \left(0, -\frac{1}{3\sqrt{3}} \right). \quad (3.6)$$

É bastante importante saber os pontos de simetria devido ao fato que variando $\vec{k}$ nessas três direções Γ, K, M , podemos obter as curvas de dispersão para o grafeno (NASCIMENTO, 2012).

3.2 Propriedades eletrônicas

Descrevemos no Capítulo 1, que partículas quânticas confinadas possuem energia quantizada, ou seja, elas têm espectro discreto de energia, ou, como se diz também espectro de banda. O comprimento de onda de uma partícula quântica está associado com a energia da partícula, de forma que não podem existir níveis de energia dos elétrons em intervalos proibidos, portanto, os estados quânticos dos elétrons na rede cristalina, agrupam-se em bandas de energia, separados por intervalos proibidos. Isto se aplica a elétrons confinados em um átomo ou moléculas (NUSSENZVEIG, 2002).

Para podermos compreender as propriedades eletrônicas de qualquer material, é essencial um estudo sobre a estrutura de bandas do material: é ela que vai nos fornecer o comportamento eletrônico ou de transporte, e também nos fornecer quais os valores permitidos de energia para o sistema.

Nas próximas seções apresentaremos particularmente a estrutura de bandas de energia permitidas para o grafeno e alguns métodos que simplificam consideravelmente o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos, como o teorema de Bloch e o modelo *tight-binding*.

3.2.1 Estrutura de bandas

A estrutura de banda do grafeno, representada na Figura 19, nos mostra os resultados de energia resultantes para todos os elétrons externos do carbono que formam as ligações π e σ . Nosso objetivo nesta seção é descrever de forma analítica uma expressão para a estrutura de banda (WONG; AKINWANDE, 2011). Vimos no Capítulo 1, que o comportamento de um elétron em um sólido cristalino é determinado pela equação de Schrödinger independente do tempo, que pode ser descrita como:

$$H\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = E(\vec{k})\Psi(\vec{k}, \vec{r}), \quad (3.7)$$

onde H é o operador hamiltoniano que corresponde à energia total do sistema, que nos fornece as energias permitidas E , quando opera sobre a função de onda Ψ . O hamiltoniano é dado por:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i^N U(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (3.8)$$

onde $\vec{R}_i$ é o i -ésimo vetor da rede de Bravais, N é o número de células unitárias primitivas. O primeiro termo depois da igualdade corresponde à energia cinética e o último termo é o operador de energia potencial do átomo centrado na i -ésima célula unitária primitiva. Esse potencial é o somatório da energia potencial de cada átomo, portanto ele é periódico e inclui as interações do elétron com todas as partículas da rede cristalina, como os átomos e outros elétrons, ou seja, tem uma dependência coulombiana $1/r$.

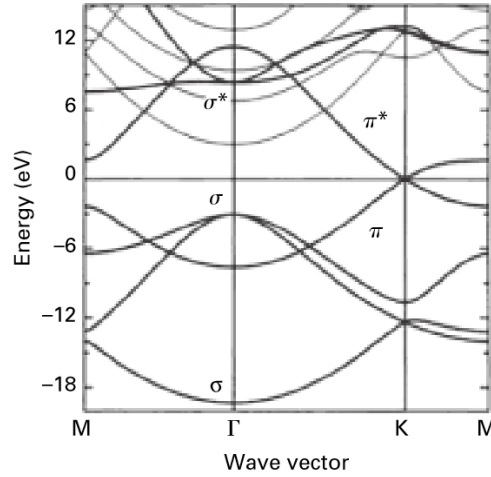


Figura 19 – Representação da estrutura de banda do grafeno, incluindo as bandas σ e π .
Fonte: (WONG; AKINWANDE, 2011).

Substituindo o hamiltoniano na Equação de Schrödinger (Equação 3.7), chegamos a uma equação diferencial parcial. Como estamos trabalhando com um sólido cristalino, a função de onda ideal que satisfaça essa equação diferencial de acordo com o teorema de Bloch (WONG; AKINWANDE, 2011), tem a forma:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{r}), \quad (3.9)$$

onde $\vec{R}$ é um vetor da rede de Bravais. A condição de periodicidade é imposta às funções de ondas, assim elas podem ser escolhidas para assumir a forma de ondas planas, estudamos no Capítulo 1,

$$\Psi(\vec{r} + \vec{S}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{S}} \psi(\vec{r}), \quad \Rightarrow e^{i\vec{k} \cdot \vec{S}} = 1, \quad (3.10)$$

em que $\vec{S}$ é o vetor tamanho, cujo varre todas as coordenadas do espaço da rede.

Na próxima seção apresentaremos o método *tight-binding*, utilizado para se obter uma ideia mais geral sobre a estrutura de bandas do grafeno. Este não é o método para obtenção de resultados mais precisos. No entanto é bastante útil devido ao fato de permitir expressões analíticas aproximadas para a predição de propriedades da estrutura de bandas.

Para cálculos mais precisos, um dos melhores modelos é o método de cálculos de primeiros princípios, utilizando a teoria do funcional de densidade (NASCIMENTO, 2012).

3.2.2 Modelo *tight-binding* para o grafeno

A aproximação *tight-binding* assume que os elétrons localizados mais próximos aos seus respectivos núcleos atômicos, são os que estão fortemente ligados aos mesmos, e são descritos por seus orbitais atômicos com níveis de energia discretos (WONG; AKINWANDE, 2011). Em estruturas cristalinas, temos proximidades de átomos, ou seja, eles não estão isolados. Isto leva a uma sobreposição de orbitais dos elétrons comuns em átomos vizinhos, com a consequência de que os níveis discretos de energia irão se tornar quase bandas contínuas de energia, chamadas de bandas de energia de diagramas de dispersão. Podemos encontrar uma descrição mais detalhada deste método na referência (VIANA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

O modelo *tight-binding* tem como ideia principal encontrar uma função de onda que satisfaça o teorema de Bloch. A forma dessa função de onda foi proposta por Bloch 1928 (WONG; AKINWANDE, 2011), sendo uma combinação linear de dois orbitais atômicos. Como temos dois átomos na célula unitária para o grafeno, a nossa função de onda *tight-binding* é uma combinação linear entre duas funções de onda, na seguinte forma:

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = C_A \Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) + C_B \Phi_B(\vec{k}, \vec{r}), \quad (3.11)$$

em que as constantes C_A e C_B são funções dependentes do vetor que localiza o ponto no espaço recíproco $\vec{k}$ e independentes do vetor que localiza o espaço real $\vec{r}$. Os termos $\Phi_A(\vec{k}, \vec{r})$ e $\Phi_B(\vec{k}, \vec{r})$ são funções de ondas correspondentes a todos os átomos das subredes A e B . Essas funções são propostas na seguinte forma:

$$\Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_j}} \phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}), \quad (3.12)$$

$$\Phi_B(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B_j}} \phi(\vec{r} - \vec{R}_{B_j}), \quad (3.13)$$

onde as posições de todos os átomos das subredes A e B da rede do grafeno são identificadas pelos vetores da rede Bravais $\vec{R}_{A_j}$ e $\vec{R}_{B_j}$. As funções ϕ são funções ortonormais classificadas como funções de Wannier, que estão localizadas de forma que decaiam rapidamente a zero a distâncias cada vez mais afastadas do ponto central $\vec{R}_j$, e o termo $1/\sqrt{N}$ é utilizado como uma constante de normalização para a função de Bloch (WONG; AKINWANDE, 2011).

As Equações (3.12) e (3.13) devem satisfazer o teorema de Bloch (Equação 3.9), assim:

$$\begin{aligned}
\Phi(\vec{r} + \vec{R}_{A_l}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_j}} \phi(\vec{r} + \vec{R}_{A_l} - \vec{R}_{A_j}), \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_j})} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_l})} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_l})} \phi(\vec{r} - (\vec{R}_{A_j} - \vec{R}_{A_l})), \\
&= \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_l}}}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{A_j} - \vec{R}_{A_l})} \phi(\vec{r} - (\vec{R}_{A_j} - \vec{R}_{A_l})), \\
&= \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_l}}}{\sqrt{N}} \sum_m^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_m}} \phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_m}), \\
&= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_l}} \phi_A(\vec{r}).
\end{aligned}$$

As funções de Bloch devem satisfazer as condições de fronteira periódicas mostrada na Equação (3.10), assim

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1, \quad (3.14)$$

onde a variável de rede recíproca $\vec{k}$ pode ser expressada em coordenadas cartesianas como $\vec{k} = k_x \hat{i} + k_y \hat{j}$, e o vetor de tamanho da rede de grafeno vai ser $S = a\sqrt{N}\hat{i} + a\sqrt{N}\hat{j}$. Impondo a condição (3.14), temos:

$$\begin{aligned}
\vec{k} \cdot \vec{R} &= (k_x \hat{i} + k_y \hat{j}) \cdot (a\sqrt{N}\hat{i} + a\sqrt{N}\hat{j}), \\
&= ak_x \sqrt{N} + ak_y \sqrt{N}.
\end{aligned}$$

Assim, podemos definir os valores permitidos para k_x e k_y que satisfaça a condição $e^{i(ak_x \sqrt{N} + ak_y \sqrt{N})} = 1$. Através da fórmula de Euler, obtemos:

$$k_x = n \frac{2\pi}{a\sqrt{N}}, \quad (3.15)$$

$$k_y = n \frac{2\pi}{a\sqrt{N}}, \quad (3.16)$$

com $n = 0, 1, 2, 3, \dots, \sqrt{N} - 1$.

Uma vez conhecendo a função de Bloch e os valores permitidos para $\vec{k}$, podemos encontrar a relação de dispersão da energia $E(\vec{k})$, inserindo a Equação (3.11) na Equação (3.7) e multiplicando primeiro pelo complexo conjugado de Φ_A , e depois separadamente, multiplicando pelo complexo conjugado de Φ_B , obtemos duas equações:

$$\begin{aligned}
C_A \Phi_A^* H \Phi_A + C_B \Phi_A^* H \Phi_B &= E(\vec{k}) C_A \Phi_A^* \Phi_A + E(\vec{k}) C_B \Phi_A^* \Phi_B, \\
C_A \Phi_B^* H \Phi_A + C_B \Phi_B^* H \Phi_B &= E(\vec{k}) C_A \Phi_B^* \Phi_A + E(\vec{k}) C_B \Phi_B^* \Phi_B.
\end{aligned} \quad (3.17)$$

Por conveniência retiramos as dependências de $(\vec{k}, \vec{r})$, integramos as equações acima por todo espaço da rede, para podermos encontrar os elementos de matriz do hamiltoniano H_{ij} e os elementos da matriz que descrevem a superposição de ondas S_{ij} , assim, temos:

$$\begin{aligned} C_A[H_{AA} - E(\vec{k})S_{AA}] &= C_B[E(\vec{k})S_{AB} - H_{AB}], \\ C_A[H_{BA} - E(\vec{k})S_{BA}] &= C_B[E(\vec{k})S_{BB} - H_{BB}], \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde

$$H_{ij} = \int_{\Omega} \Phi_i^* H \Phi_j d\vec{r}, \quad S_{ij} = \int_{\Omega} \Phi_i^* \Phi_j d\vec{r}. \quad (3.19)$$

Como os átomos A e B da célula unitária são iguais, podemos concluir que a superposição entre os átomos do tipo A será a mesma para o tipo B . Portanto, $S_{AA} = S_{BB}$ e $H_{AA} = H_{BB}$, além disso sabe-se que o operador hamiltoniano é hermitiano, isto é, $S_{AB}^* = S_{BA}$ e $H_{AB}^* = H_{BA}$. Assim, a Equação (3.18) fica:

$$\begin{aligned} C_A[H_{AA} - E(\vec{k})S_{AA}] &= C_B[E(\vec{k})S_{AB} - H_{AB}], \\ C_A[H_{AB}^* - E(\vec{k})S_{AB}^*] &= C_B[E(\vec{k})S_{AA} - H_{AA}], \end{aligned} \quad (3.20)$$

resolvendo o sistema a cima, tem-se

$$E(\vec{k})^{\pm} = -\frac{E_0(\vec{k}) + \sqrt{E_0(\vec{k})^2 - 4(S_{AA}(\vec{k}))^2 - (|S_{AB}(\vec{k})|^2)(H_{AA}(\vec{k}))^2 - |H_{AB}(\vec{k})|^2}}{2((S_{AA}(\vec{k}))^2 - |S_{AB}(\vec{k})|^2)}, \quad (3.21)$$

em que

$$E_0(\vec{k}) = 2H_{AA}(\vec{k})S_{AA}(\vec{k}) - S_{AB}(\vec{k})H_{AB}^*(\vec{k}) - H_{AB}(\vec{k})S_{AB}^*(\vec{k}). \quad (3.22)$$

As bandas de condução (π^*) e as bandas de valência (π) correspondem respectivamente aos valores positivos e negativos de energia representados na Equação (3.21). Podemos notar que na Figura 17 um átomo do tipo A possui três vizinhos do tipo B . Como o orbital de qualquer célula unitária se superpõem com os orbitais de seus vizinhos mais próximos, a função de onda p_z do A com os do tipo B se superpõem levando a um valor diferente de zero, e para átomos mais distantes indo a zero (WONG; AKINWANDE, 2011). Isto significa dizer:

$$H_{AA}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_i^N \sum_j^N e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_i}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_j}} \int_{\Omega} \Phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_i}) H \Phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) d\vec{r}, \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_i}) H \Phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) d\vec{r} &= E_{2p} \delta_{ij}, \\ H_{AA}(\vec{k}) &= E_{2p}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde δ_{ij} é a função delta Kronecker. Como o hamiltoniano da rede tem um potencial periódico, o termo E_{2p} é uma constante próximo da energia $2p$. Analogamente, a matriz de superposição fica:

$$S_{AA}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_i^N \sum_j^N e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_i}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A_j}} \int_{\Omega} \Phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_i}) \Phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) dr, \quad (3.25)$$

$$\int_{\Omega} \Phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_i}) \Phi(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) dr = \delta_{ij} = 1, \quad S_{AA}(\vec{k}) = 1. \quad (3.26)$$

Podemos observar na Figura 19, que nas proximidade da energia de Fermi ($E = 0$ no ponto k) as bandas de energia π^* e π possuem uma curva de mesma simetria, que é chamada de simetria elétron-buraco. Isto significa que a Equação (3.21) deve possuir a mesma simetria, ou seja, $-f(k)$ deve ser simétrico a $+f(k)$ (NASCIMENTO, 2012). Assim podemos concluir que o termo $S_{AA}(\vec{k})$ deve ir a zero, portanto, a Equação (3.21) pode ser escrita na seguinte forma:

$$E(\vec{k})^{\pm} = E_{2p} \pm \sqrt{H_{AB}(\vec{k}) H_{AB}^*(\vec{k})}. \quad (3.27)$$

A energia pode ser definida dentro de um potencial arbitrário, assim definimos $E_{2p} = 0$, pois a energia de Fermi é definida como referência para o grafeno. Assim, encontramos:

$$E(\vec{k})^{\pm} = \pm \sqrt{H_{AB}(\vec{k}) H_{AB}^*(\vec{k})}. \quad (3.28)$$

Nosso próximo passo é calcular o elemento de matriz $H_{AB}(\vec{k})$. Utilizando a Equação (3.19), temos:

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_l^N e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{A_j} - \vec{R}_{B_l})} \int_{\Omega} \Phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) H \Phi(\vec{r} - \vec{R}_{B_l}) dr, \quad (3.29)$$

$$\int_{\Omega} \Phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_j}) H \Phi(\vec{r} - \vec{R}_{B_l}) dr = \gamma.$$

O resultado da equação acima nos mostra o valor da superposição do átomo de tipo A com os átomos de tipo B . Como as distâncias dos vizinhos mais próximos são simétricas, o resultado desta superposição é o mesmo para todos os átomos na vizinhança de A . Por isso, γ é definida como uma “constante de energia de superposição” e seu valor é aproximadamente $2,75eV$. Estabelecendo $(\vec{R}_{A_j} - \vec{R}_{B_l}) = \vec{R}_m$ como a distância entre A_j e seus vizinhos mais próximos B_l , em que m representa o número de vizinhos. Temos, assim:

$$H_{AB} = \gamma \frac{1}{N} \sum_j \sum_{m=1}^3 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m},$$

$$H_{AB} = \gamma(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_3}). \quad (3.30)$$

Multiplicando a Equação (3.30) pelo complexo conjugado H_{AB}^* e utilizando a Fórmula de Euler ($e^{i\theta} + e^{-i\theta} = 2 \cos(\theta)$), obtemos:

$$H_{AB}H_{AB}^* = \gamma^2 \left(3 + 2 \cos[\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)] + 2 \cos[\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_3)] + 2 \cos[\vec{k} \cdot (\vec{R}_2 - \vec{R}_3)] \right). \quad (3.31)$$

A partir da Figura 17 obtemos os valores de R_m .

$$\vec{R}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{3}\hat{i}, \quad \vec{R}_2 = -\frac{a\sqrt{3}}{3}\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j}, \quad \vec{R}_3 = -\frac{a\sqrt{3}}{3}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j}, \quad (3.32)$$

onde $a = a_{cc}\sqrt{3}$. Portanto, a expressão (3.31) fica:

$$H_{AB}H_{AB}^* = \gamma^2 \left(1 + 4 \cos \left[\frac{a\sqrt{3}}{2} k_x \right] \cos \left[\frac{a}{2} k_y \right] + 4 \cos^2 \left[\frac{a}{2} k_y \right] \right). \quad (3.33)$$

Finalmente encontraremos a expressão de dispersão de energia para o grafeno. Substituindo a Equação (3.33) em (3.28), encontramos

$$E(\vec{k})^\pm = \pm \gamma \sqrt{\left(1 + 4 \cos \left[\frac{a\sqrt{3}}{2} k_x \right] \cos \left[\frac{a}{2} k_y \right] + 4 \cos^2 \left[\frac{a}{2} k_y \right] \right)}. \quad (3.34)$$

Esta relação apesar de não ser a mais precisa, é bastante importante, pois podemos determinar algumas propriedades físicas do grafeno. Por exemplo, ela nos fornece uma aproximação da estrutura de bandas. Para o caso de cálculos mais complexos e precisos, podemos utilizar o método *ab-initio* (WONG; AKINWANDE, 2011). Que consiste em relaxar a simetria elétron-buraco, levando o termo S_{AB} a não nulo, ou seja,

$$E(\vec{k})^\pm = \frac{\pm \gamma \sqrt{\left(1 + 4 \cos \left[\frac{a\sqrt{3}}{2} k_x \right] \cos \left[\frac{a}{2} k_y \right] + 4 \cos^2 \left[\frac{a}{2} k_y \right] \right)}}{1 \mp S_o \sqrt{\left(1 + 4 \cos \left[\frac{a\sqrt{3}}{2} k_x \right] \cos \left[\frac{a}{2} k_y \right] + 4 \cos^2 \left[\frac{a}{2} k_y \right] \right)}}. \quad (3.35)$$

3.2.2.1 Energia de Fermi

A energia de Fermi é a energia mais alta do estado k , que aloja os elétrons mais energéticos a uma temperatura de zero absoluto. Os elétrons em torno da zona da energia de Fermi, possuem propriedades que determinam as características dos dispositivos eletrônicos práticos (WONG; AKINWANDE, 2011).

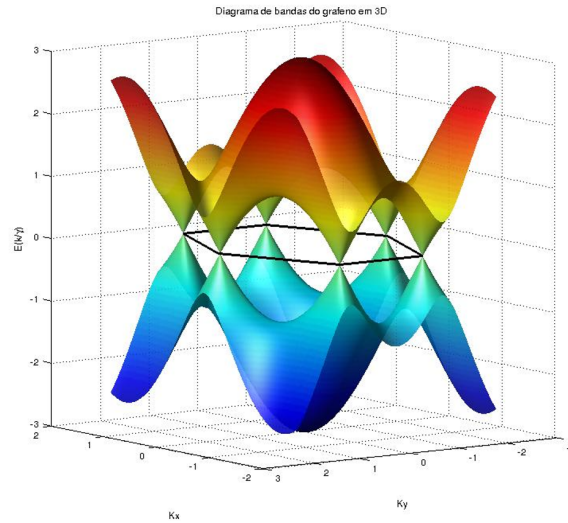


Figura 20 – A estrutura de banda do grafeno em 3D para primeiros vizinhos, separada por duas regiões. A primeira representada pela banda de condução (π^*) parte positiva, a outra representada pela banda de valência (π) parte negativa. Fonte: (NASCIMENTO, 2012).

A Figura 20 representa em toda a *zona de Brillouin* as bandas de dispersão de energia Equação (3.34). A curva positiva (+) descreve a banda de condução e está completamente vazia, e a curva negativa (−) descreve a banda de valência e está preenchida por elétrons. Podemos observar que a energia de Fermi é tocada pelas bandas de condução e de valência, ou seja, há a ausência de um band-gap, portanto, o grafeno é considerado um semicondutor de gap nulo. É importante notar que o grafeno não se comporta como os metais comuns, pois a energia de Fermi não está localizada na banda de condução, que caracteriza um metal comum e nem está localizada dentro de um intervalo de banda fino que classifica um semicondutor regular.

O afastamento da energia de Fermi de seu valor de equilíbrio é de extrema importância na determinação da força do campo ou na concentração de átomos de impurezas. Isto ocorre quando há a presença de átomos impuros na estrutura cristalina ou em condições de baixo-equilíbrio (WONG; AKINWANDE, 2011).

4 Resultados e Discussões

O processo analítico permite encontrar soluções de diversos problemas na física, possibilitando descrever características importantes dos fenômenos. Por exemplo, a solução de dispersão em sólidos possibilita caracterizar algumas propriedades relevantes no estudo dos sólidos, como a condutância e propriedades de transporte. No entanto, para alguns casos, há a impossibilidade de se trabalhar com o processo analítico, como em resoluções de problemas muito complexos ou cálculos numéricos muito longos. Para sistemas com essas particularidades, desenvolvem-se modelos matemáticos, através de simulações gráficas e elaboração de códigos computacionais para obtenção dos resultados.

Neste Capítulo mostramos os resultados obtidos através de métodos computacionais, de grandezas importantes no estudo da Mecânica Quântica e na obtenção da estrutura eletrônica do grafeno.

4.1 Funções de onda e probabilidade

Nesta seção apresentamos um exemplo de utilização dos métodos computacionais. A resolução do problema do poço quadrado infinito (subseção 1.1.3) possibilitou um conjunto infinito de soluções ψ_n (Equação 1.31), variando com cada número inteiro n , onde cada função de onda descreve um valor de energia. Usamos a linguagem de programação Fortran para obter os valores associados às três primeiras soluções da função de onda $\psi_n(x)$, e os respectivos gráficos de densidade de probabilidade $|\psi_n(x)|^2$. Com estes valores, podemos construir os seguintes gráficos:

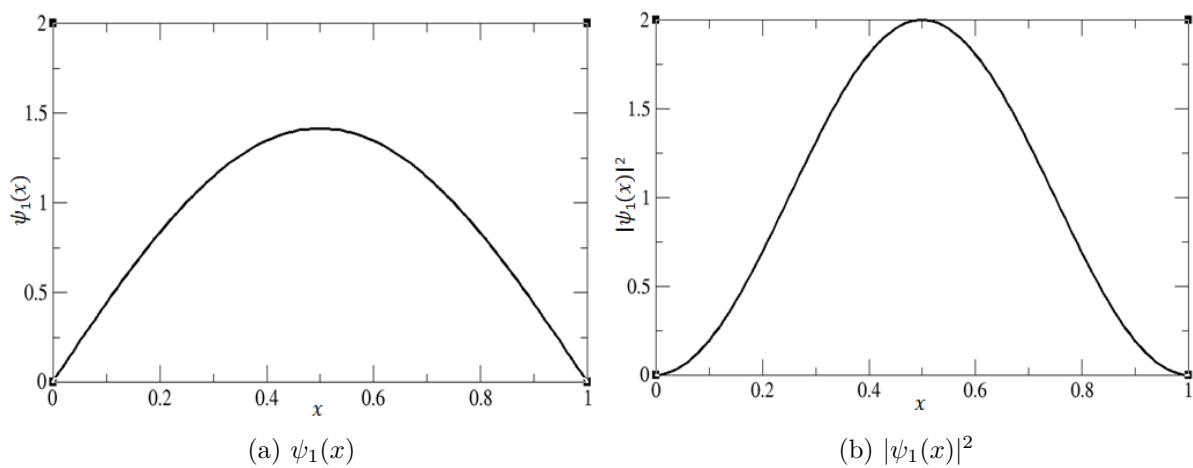


Figura 21 – Gráfico da primeira solução do poço e da probabilidade de encontrar a partícula ($n = 1$). Fonte: autoria própria.

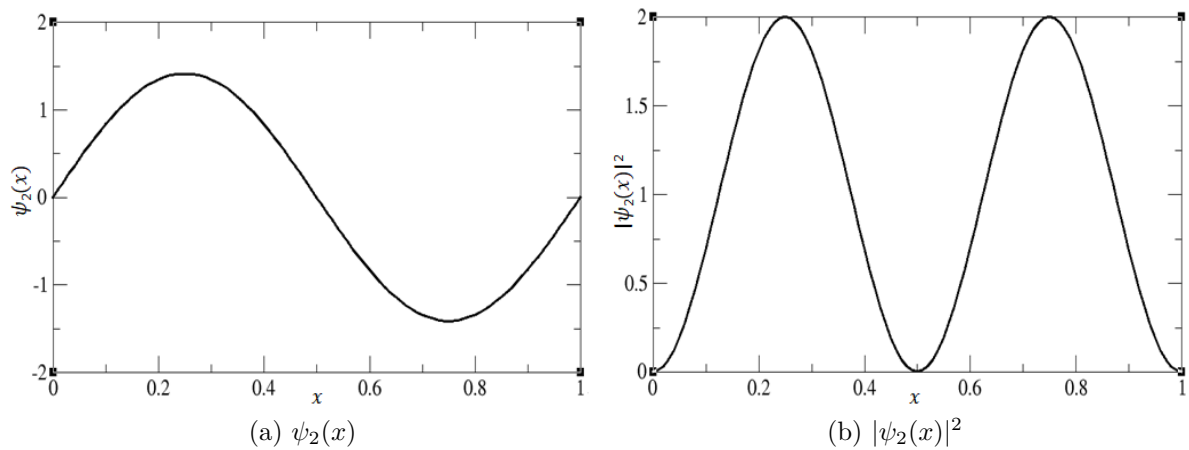


Figura 22 – Gráfico da segunda solução do poço e da probabilidade de encontrar a partícula ($n = 2$). Fonte: autoria própria.

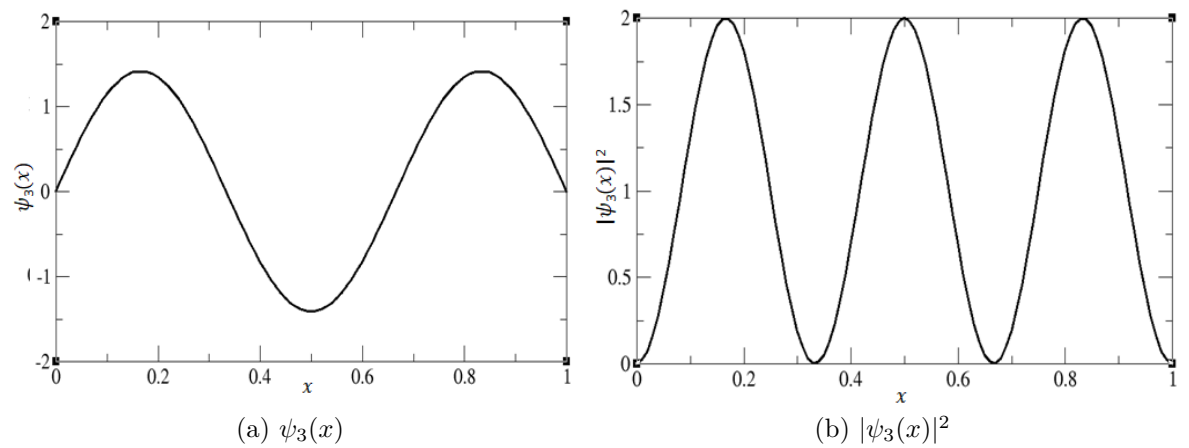


Figura 23 – Gráfico da terceira solução do poço e da probabilidade de encontrar a partícula ($n = 3$). Fonte: autoria própria.

O estado da função $\psi_1(x)$ carrega a menor energia e é chamado de “estado fundamental”. Os outros estados, cujas energias crescem proporcionalmente a n^2 , são chamados de “estados excitados” (GRIFFITHS, 2011).

Os gráficos de $\psi_n(x)$ nos mostram que as funções são pares e ímpares, alternadamente, em relação ao centro do poço. Conforme n aumenta (aumento de energia), cada estado sucessivo ganha mais um nó. A função ψ_1 não apresenta nó, ψ_2 tem um e ψ_3 tem dois, e assim sucessivamente.

Podemos notar que as densidades de probabilidade das funções são sempre pares e não possuem nó. Cada gráfico descreve a densidade de probabilidade de encontrar a partícula associada às três primeiras soluções. A probabilidade de encontrar a partícula é dada pela integral da densidade de probabilidade da função de onda, ou seja, a área

abaixo de cada gráfico de $|\psi_1(x)|^2$ descrevem a probabilidade de encontrar a partícula, onde é máxima no pico de cada gráfico.

4.2 Direções de alta simetria

Esta seção tem o propósito de demonstrar a dispersão de energia para o grafeno, nas direções de alta simetria $(\vec{\Gamma M}, \vec{MK}, \vec{KT})$, que se encontram na zona de Brillouin, conforme Figura 18. Fizemos uma comparação entre as dispersões (Equação 3.35), para dois valores do overlap: $S_0 = 0$ e $S_0 = 0.129$. Usamos a linguagem de programação Fortran e o parâmetro de hopping $t = -3.033eV$ (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

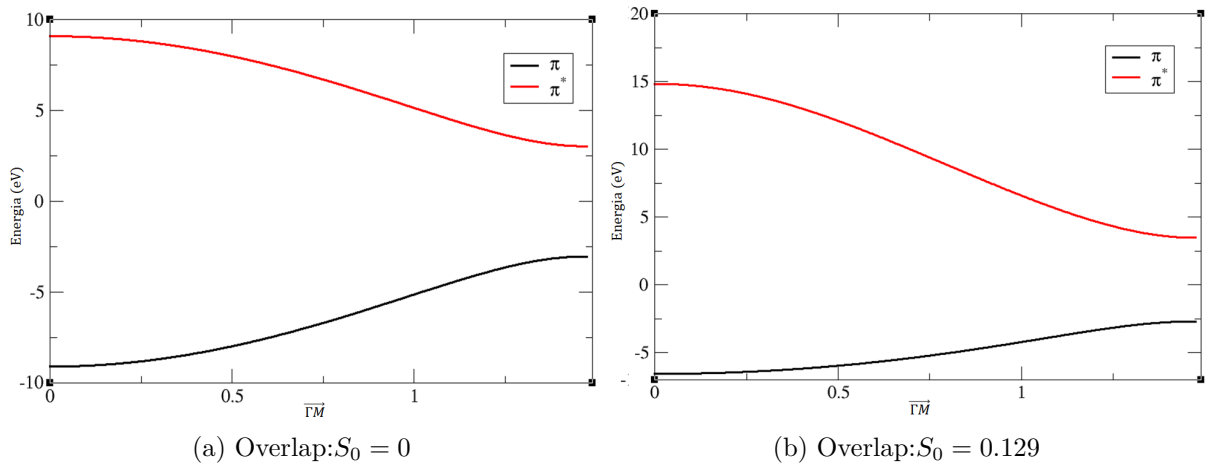


Figura 24 – Dispersão de energia utilizando o método *tight-binding* na direção ΓM . Fonte: autoria própria.

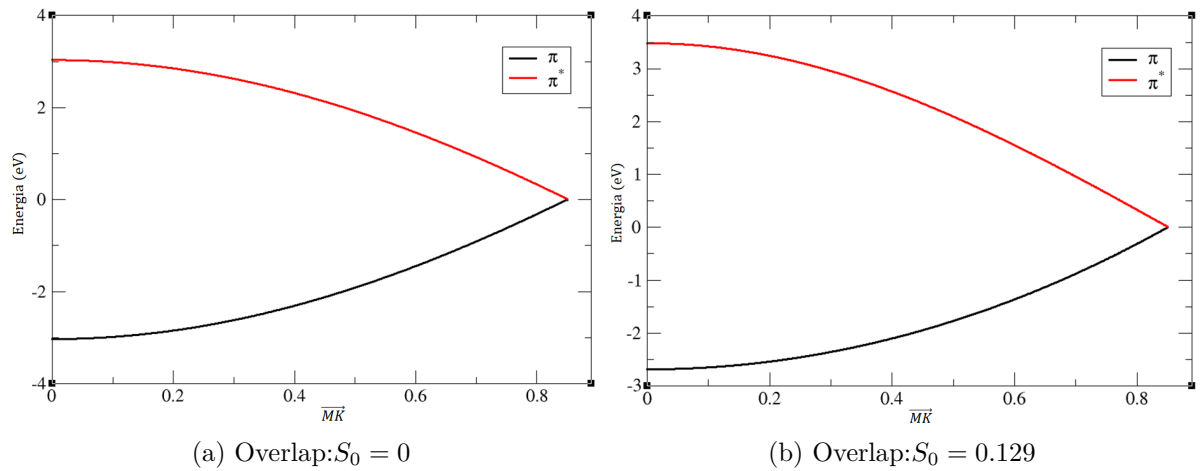


Figura 25 – Dispersão de energia utilizando o método *tight-binding* na direção MK . Fonte: autoria própria.

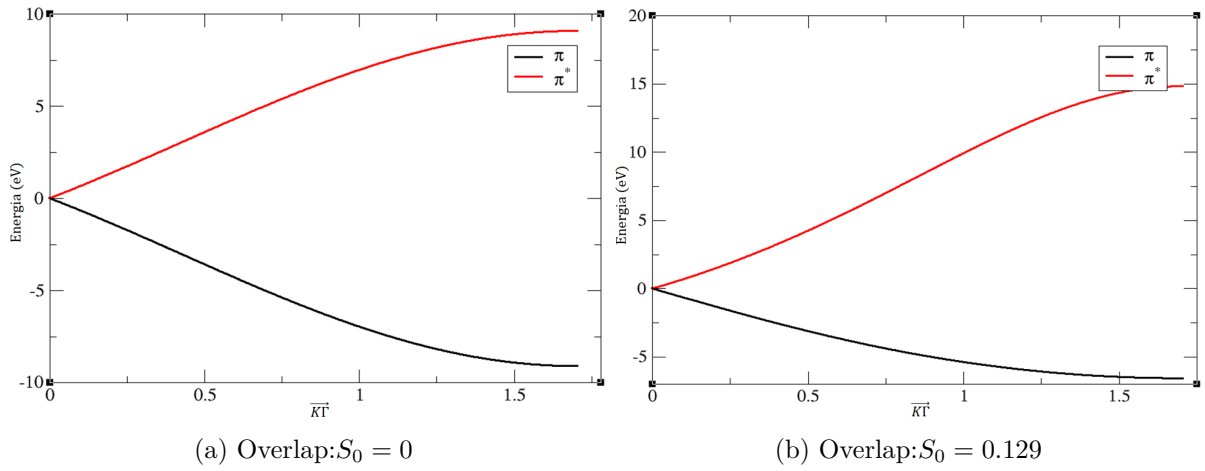


Figura 26 – Dispersão de energia utilizando o método *tight-binding* na direção KT . Fonte: autoria própria.

As Figuras (24; 25 e 26) representam a dispersão de energia para as direções de alta simetria descritas pelo método *tight-binding*. As curvas superiores descrevem as bandas de condução π^* , e as inferiores descrevem as bandas de valência π . Podemos observar que as bandas na direção do ponto K tendem à energia de Fermi (ponto zero). Isto ocorre devido à simetria dos átomos A e B na rede hexagonal. Pelo fato das bandas se tocarem na energia de Fermi, o grafeno apresenta características de um semiconductor de gap nulo, conforme discutido no capítulo anterior. Essas características do grafeno dão origem a efeitos quânticos na estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono e em outras formas alótropas do carbono. Os resultados acima foram obtidos a partir dos valores das direções de alta simetria Equações (3.4, 3.5 e 3.6).

Analisando os gráficos e comparando-os, podemos notar que as curvas nas três direções apresentam energias com valores diferentes. No entanto, ambos os resultados nos mostram que as bandas de condução e de valência tocam-se na energia de Fermi. Para o caso $S_0 = 0.129$, a curva de condução difere da de valência, nos fornecendo um resultado mais próximo da realidade de dispersão. Já para o caso $S_0 = 0$, a dispersão de energia para as duas bandas são simétricas em relação à energia de Fermi. Apesar de o modelo *tight-binding* nos fornecer dados aproximados, é possível analisar características importantes para o grafeno.

4.3 Espectro de energia

Nesta seção, mostramos resultados da análise de propriedades eletrônicas de folhas de grafeno, a saber, o espectro de energia para redes de tamanhos específicos. Para identificar os diferentes sistemas estudados, denominamos, por convenção, que o *grafeno-ij* (com $i=j$), é uma folha de grafeno composta por j “cintos” e i hexágonos por cinto, conforme ilustrado na Figura 27.

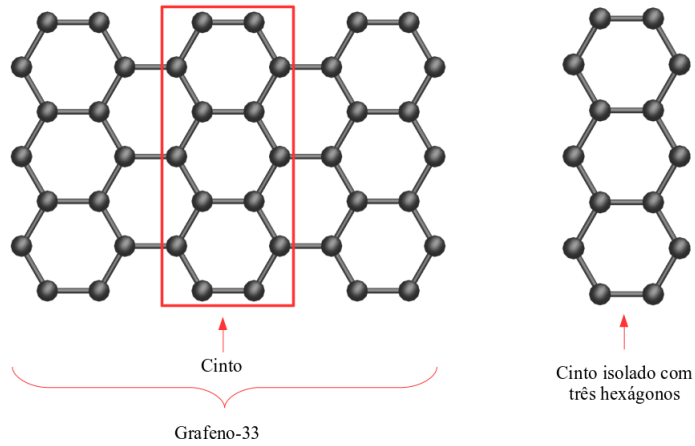


Figura 27 – Lado esquerdo: Ilustração de uma folha de grafeno-33. Lado direito: Um cinto corresponde a uma fileira de hexágonos interligados. Fonte: autoria própria.

As redes foram construídas com o auxílio da linguagem de programação Fortran e uso de outros programas adequados para manipular e visualizar as estruturas. Em seguida foi feito o cálculo do espectro de energia de folhas de grafeno de diferentes dimensões de acordo com os procedimentos descritos adiante.

As autofunções no grafeno podem ser escritas como uma combinação linear de orbitais localizados (método *tight-binding*), ou seja,

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_R c_k(\vec{R}) \phi(\vec{r} - \vec{R}).$$

Considerando que haja interação apenas entre primeiros vizinhos, cada orbital $2p_z$ do carbono interage com no máximo três orbitais $2p_z$ dos vizinhos. Por exemplo, na figura 28 teríamos que a interação é não nula apenas entre ϕ_1 e ϕ_2 e entre ϕ_1 e ϕ_6 .

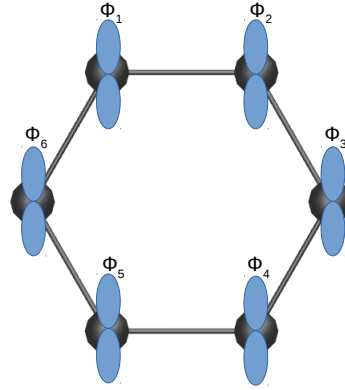


Figura 28 – Molécula de benzeno com seus respectivos orbitais $2p_z$. Fonte: autoria própria.

Levando isto em consideração, os valores de H , podem ser arranjados numa matriz $H_{i,j}$, de acordo com:

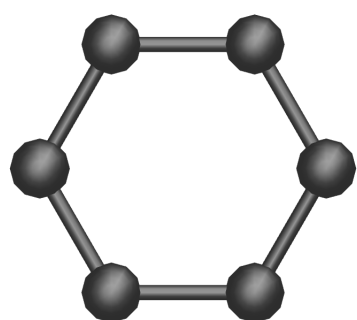
$$H_{ij} = \begin{cases} \epsilon_0, & \text{se } i = j, \\ \gamma, & \text{se } i, j \text{ vizinhos,} \\ 0, & \text{para demais casos.} \end{cases}$$

De acordo com o discutido no Capítulo 3, a energia de interação entre orbitais vizinhos é aproximadamente $\gamma = -3.0 \text{ eV}$. Dessa forma, para a molécula de benzeno da figura 28 teríamos a matriz $H_{i,j}$ dada por:

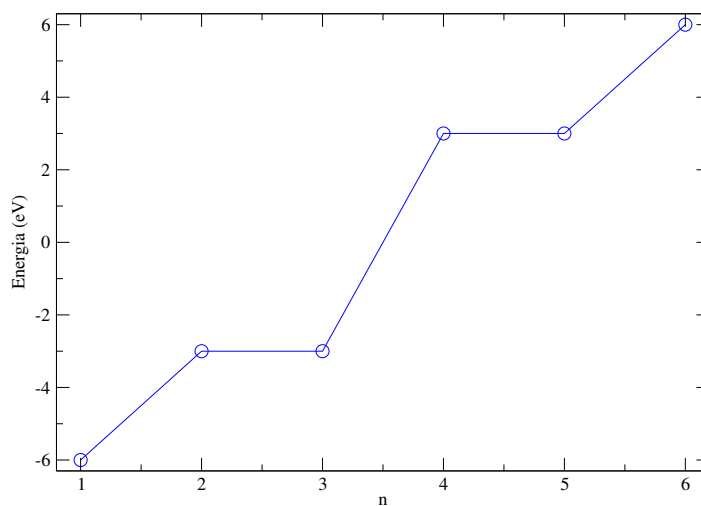
$$H_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_0 & \gamma & 0 & 0 & 0 & \gamma \\ \gamma & \epsilon_0 & \gamma & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma & \epsilon_0 & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma & \epsilon_0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma & \epsilon_0 & \gamma \\ \gamma & 0 & 0 & 0 & \gamma & \epsilon_0 \end{bmatrix}$$

Os autovalores de H são obtidos ao diagonalizar a matriz H_{ij} . Para isso, utilizamos uma rotina da biblioteca Lapack (Linear Algebra PACKage) com essa finalidade e a inserimos num programa escrito em linguagem Fortran. Plotamos os autovalores de energia E em função de n (número de carbonos) para quatro folhas de *grafeno-ij*, ($i = j$, e $i, j = 1, 2, 3, 4$). Seguem os resultados:

Espectro para o grafeno-11



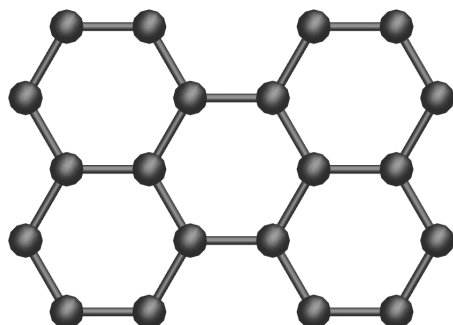
(a)



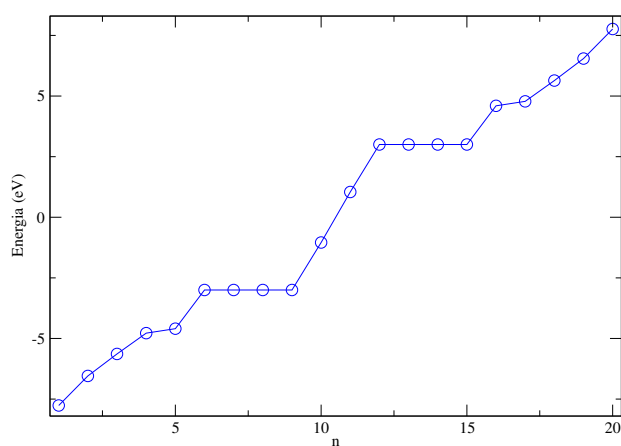
(b)

Figura 29 – (a) Rede do grafeno-11; (b) Espectro de energia para o grafeno-11. Fonte: autoria própria.

Espectro para o grafeno-22



(a)



(b)

Figura 30 – (a) Rede do grafeno-22; (b) Espectro de energia para o grafeno-22. Fonte: autoria própria.

Espectro para o grafeno-33

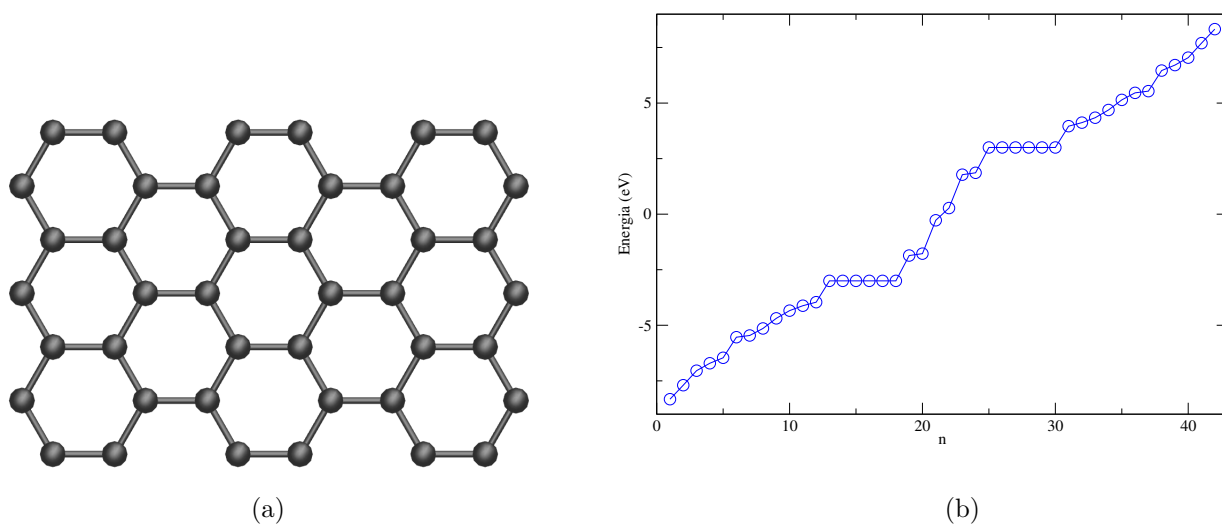


Figura 31 – (a) Rede do grafeno-33; (b) Espectro de energia para o grafeno-33. Fonte: autoria própria.

Espectro para o grafeno-44

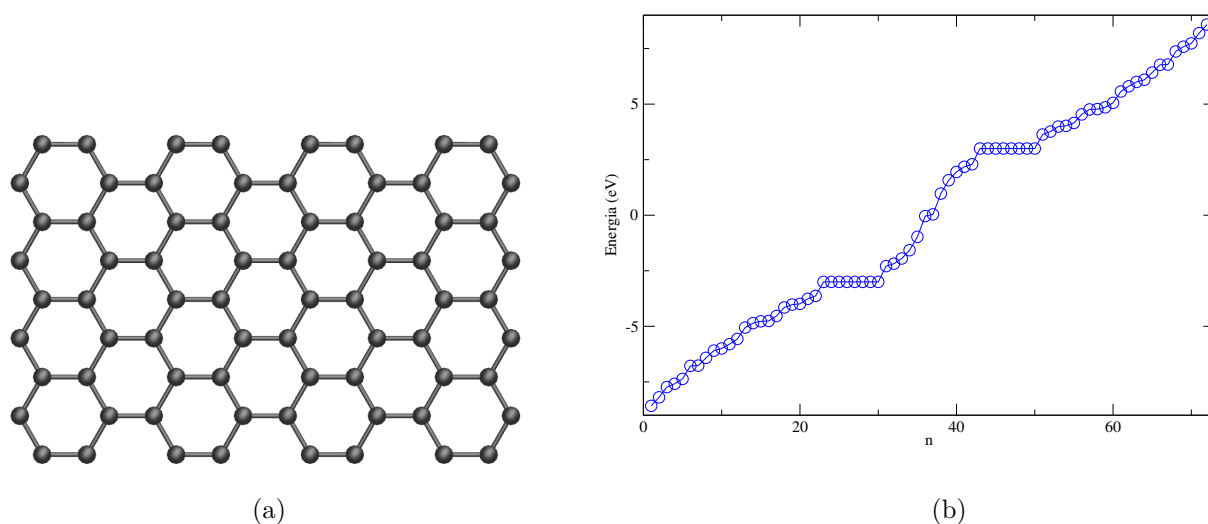


Figura 32 – (a) Rede do grafeno-44; (b) Espectro de energia para o grafeno-44. Fonte: autoria própria.

As Figuras 29, 30, 31 e 32 nos fornecem algumas informações relevantes. Observando os resultados para as quatro redes mencionadas, verifica-se que o espaçamento entre dois

níveis de energia tende a diminuir com o aumento da dimensão da folha. Se considerarmos que haja um gap de energia em E_F ($E = 0$) para o menor sistema, este tende a diminuir e a fechar quando a folha cresce, porque o aumento leva a estrutura a se aproximar cada vez mais do grafeno. É de se esperar, portanto, que a relação de dispersão se aproxime cada vez mais daquela obtida no capítulo anterior (Equação 3.34). Vemos também o curioso fato do surgimento de dois degraus, um degrau com valores negativos de energia e outro com valores positivos. É interessante notar que cada degrau abriga $2j$ (ou $2i$) valores de energia para cada *grafeno-ij*. Além disso, observamos que para cada valor de E existe o correspondente $-E$, concordando com os valores $\pm E$ da dispersão do grafeno obtidos e discutidos no Capítulo 3. Enfatizamos aqui que estes resultados são aproximados pois são frutos do método *tight-binding*. Como se trata de pedaços de grafeno muito pequenos, os efeitos de borda exercem papel importante.

5 Conclusões

O grafeno foi o primeiro material $2D$ observado experimentalmente, e devido às suas incríveis propriedades, tornou-se um dos materiais mais estudados e de grande relevância atualmente. Sua estrutura cristalina é a principal responsável por suas propriedades, tais como a condutividade térmica e elétrica, e graças aos estudos de suas propriedades tornou-se um dos materiais mais revolucionários, com grande potencial para aplicações na nanoeletrônica.

Neste trabalho estudamos de forma teórica as características básicas do grafeno, especificamente sua dispersão de energia. Analisamos suas características básicas usando a linguagem de programação Fortran e outros programas adequados para construção de folhas de grafeno de tamanhos diferentes e para obter o espectro de energia relacionado a cada tamanho. Verificamos que o espaçamento entre dois níveis de energia tende a diminuir com o aumento da dimensão da folha. Portanto, com o crescimento da folha é de se esperar cada vez mais que a relação de dispersão se aproxime da descrita na bibliografia, pois o aumento da folha leva a estrutura a se aproximar cada vez mais do grafeno. Acreditamos que utilizando a mesma abordagem computacional, este trabalho possa contribuir para pesquisas futuras, tais como um estudo sobre as propriedades de transporte eletrônico do grafeno e uma análise sobre as propriedades das nanofitas de grafeno, que vem ganhando cada vez mais espaço na construção de dispositivos eletrônicos.

Referências

- ANDREW, G. Impermeable graphene yields to protons. *Disponível em:* [https://www.sciencenews.org/article/acesso em: 10/02/2018](https://www.sciencenews.org/article/acesso-em-10/02/2018), 2014. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 35.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN., N. D. Solid state physics (holt, rinehart and winston, new york, 1976). *Google Scholar*, v. 403, 2005. Citado 6 vezes nas páginas 8, 22, 23, 24, 25 e 26.
- BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008. Citado na página 13.
- CHAVES, A. Nanociência e nanotecnologia. *Revista ComCiência*. *Disponível em:* <http://comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>, acesso em, v. 9, 2002. Citado na página 13.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. [S.l.]: Rio de Janeiro: Elsevier, 1979. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 21.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 8, 13 e 14.
- GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica; tradução Lara Freitas; revisão técnica Marcelo Mulato*.–. [S.l.]: São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011. Citado 6 vezes nas páginas 8, 17, 18, 19, 20 e 47.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991. Citado na página 13.
- JR, D. C. W. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. *São Paulo: LTC*, 2002. Citado na página 22.
- KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 36.
- KROTO, H. et al. This week's citation classic®. *Nature*, v. 318, p. 162–3, 1985. Citado na página 13.
- LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. Citado na página 13.
- LI, X. et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 12, p. 4359–4363, 2009. Citado na página 13.
- LIN, Y.-M. et al. 100-ghz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 327, n. 5966, p. 662–662, 2010. Citado na página 13.

- LLEWELLYN, R. A.; TIPLER, P. A. *Física Moderna*. [S.l.]: 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. Citado na página 15.
- MENEZES, V. M. D. Nanotubos de carbono interagindo com vitaminas b3 e c: Um estudo de primeiros princípios. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 33.
- MOROZOV, S. Sv morozov, ks novoselov, mi katsnelson, f. schedin, dc elias, ja jaszczak, and ak geim, *phys. rev. lett.* 100, 016602 (2008). *Phys. Rev. Lett.*, v. 100, p. 016602, 2008. Citado na página 13.
- NASCIMENTO, C. M. Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência de fatores externos, via primeiros princípios. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará – Belém, 2012. Citado 8 vezes nas páginas 9, 29, 36, 37, 38, 40, 43 e 45.
- NASCIMENTO, C. M. do; GOMES, F. A. P.; DMITRIEV, V. Nanodispositivos eletrônicos baseados em nanofitas de grafeno. *Revista da Universidade da Força Aérea*, v. 26, n. 32, 2013. Citado na página 13.
- NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 112, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 9, 35 e 36.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 13.
- NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica*. [S.l.]: Edgard Blücher, 2002. reimp. 2007., 2002. Citado na página 38.
- RAMOS, J. M.; IZOLANI, A. O. et al. O conceito de hibridização. *Química Nova na Escola*, 2008. Citado na página 29.
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes*. [S.l.]: World Scientific, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 48.
- STANDLEY, B. et al. Graphene-based atomic-scale switches. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 3345–3349, 2008. Citado na página 13.
- TORRES, L. E. F.; ROCHE, S.; CHARLIER, J.-C. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2014. Citado na página 35.
- VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional. *São Paulo, Editora Livraria da Física*, 2004. Citado na página 40.
- WANG, X.; ZHI, L.; MÜLLEN, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 1, p. 323–327, 2008. Citado na página 13.
- WONG, H.-S. P.; AKINWANDE, D. *Carbon nanotube and graphene device physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2011. Citado 8 vezes nas páginas 9, 24, 38, 39, 40, 42, 44 e 45.

Apêndices

APÊNDICE A – Programa em Fortran para função de onda

```
PROGRAM FUN
IMPLICIT NONE
INTEGER::I
REAL::W,PI,A,X,N
PI=DACOS(-1.0D0)
A=1
WRITE(*,*)"DIGITE UM VALOR DE N"
READ(*,*)N
OPEN(8,FILE='FUN.DAT')
DO I=0,100
X=I*A/100
W=SQRT(2/A)*SIN((N*X*PI)/A)
WRITE(8,*)X,W
END DO
WRITE(8,*)
CLOSE(8)
END PROGRAM FUN
```

APÊNDICE B – Programa em Fortran para densidade de probabilidade da função de onda

```
PROGRAM FUN
IMPLICIT NONE
INTEGER::I
REAL::W,PI,A,X,N
PI=DACOS(-1.0D0)
WRITE(*,*)"DIGITE UM VALOR DE N"
READ(*,*)N
A=1
OPEN(10,FILE='WW.DAT')
DO I=0,100
X=I*A/100
W=(2/A)*(SIN(N*X*PI/A))**2
WRITE(10,*)X,W
END DO
WRITE(10,*)
CLOSE(10)
END PROGRAM FUN
```


APÊNDICE C – Programa em Fortran para dispersão de energia na direção ΓM

```

Para Overlap :  $S_0 = 0$ 
PROGRAM   TM
IMPLICIT  NONE
INTEGER::I
REAL::KX,KY,E,T,ACC,PI,A,F,G,W
KY=0.0D0
T=-3.033D0
ACC=1.42D0
A=ACC*DSQRT(3.0D0)
PI=DACOS(-1.0D0)
WRITE(*,*)"CALCULO   DOS
VALORES   DE   ENERGIA   TM"
OPEN(2,FILE='TM.DAT')
DO   I=1,1001
KX=((2*PI)/(A*DSQRT(3.0D0)))*DFLOAT(I-
1)/1000
F=(A*KX*DSQRT(3.0D0)/2)
G=(A*KY/2)
W=SQRT(1+4*COS(F)*COS(G)+4*COS(G)*COS(G))
E=(+T*W)
WRITE(2,*)KX,E
END   DO
WRITE(2,*)
DO   I=1,1001
KX=((2*PI)/(A*DSQRT(3.0D0)))*DFLOAT(I-
1)/1000
F=(A*KX*DSQRT(3.0D0)/2)
G=(A*KY/2)
W=SQRT(1+4*COS(F)*COS(G)+4*COS(G)*COS(G))
E=(-T*W)
WRITE(2,*)KX,E
END   DO
WRITE(2,*)
CLOSE(2)
END   PROGRAM   TM

```

```

Para   Overlap :  $S_0 = 0.129$ 
PROGRAM  TM
IMPLICIT NONE
INTEGER::I
REAL::KX,KY,E,T,S,ACC,PI,A,F,G,W
KY=0.0D0
T=-3.033D0
S=0.129D0
ACC=1.42D0
A=ACC*DSQRT(3.0D0)
PI=DACOS(-1.0D0)
WRITE(*,*)"CALCULO  DOS
VALORES  DE  ENERGIA  TM"
OPEN(6,FILE='TM.DAT')
DO  I=1,1001
KX=((2*PI)/(A*DSQRT(3.0D0)))*DFLOAT(I-
1)/1000
F=(A*KX*DSQRT(3.0D0)/2)
G=(A*KY/2)
W=SQRT(1+4*COS(F)*COS(G)+4*COS(G)*COS(G))
E=(+T*W)/(1+S*W)
WRITE(6,*)KX,E
END  DO
WRITE(6,*)
DO  I=1,1001
KX=((2*PI)/(A*DSQRT(3.0D0)))*DFLOAT(I-
1)/1000
F=(A*KX*DSQRT(3.0D0)/2)
G=(A*KY/2)
W=SQRT(1+4*COS(F)*COS(G)+4*COS(G)*COS(G))
E=(-T*W)/(1-S*W)
WRITE(6,*)KX,E
END  DO
WRITE(6,*)
CLOSE(6)
END  PROGRAM  TM

```

APÊNDICE D – Programa em Fortran para espectro de energia

```

PROGRAM ESP_NERGY
IMPLICIT NONE
INTEGER:: I,J,NAT,LWORK,INFO
REAL(KIND=8):: DIST
REAL(KIND=8),ALLOCATABLE:: X(:), Y(:),(:), H(:,,:),E(:),WORK(:)
CHARACTER:: ATOM
OPEN(1,FILE='GRAFENO88.XYZ')
READ(1,*) NAT
ALLOCATE(X(NAT),Y(NAT),Z(NAT),H(NAT,NAT),E(NAT))
READ(1,*)
DO I=1,NAT
READ(1,*) ATOM, X(I), Y(I), Z(I)
END DO
CLOSE(UNIT=1)
H=0.0D0
DO I=1,NAT
DO J=1,NAT
DIST=DSQRT((X(I)-X(J))**2+(Y(I)-Y(J))**2+(Z(I)-Z(J))**2)
IF((DIST.GT.1.35).AND.(DIST.LT.1.47))THEN
H(I,J)=-3.0D0
END IF
END DO
END DO
ALLOCATE(WORK(1))
CALL
SYEV('N','U',NAT,H,NAT,E,WORK,-1,INFO)
LWORK=WORK(1)
DEALLOCATE(WORK)
ALLOCATE(WORK(LWORK))
CALL
SYEV('N','U',NAT,H,NAT,E,WORK,LWORK,INFO)
DO I=1,NAT
WRITE(*,*) I,E(I)

```

```
END DO
OPEN(UNIT=2,FILE='ENERGY.DAT')
DO I=1,NAT
WRITE(2,*) I,E(I)
END DO
WRITE(2,*) CLOSE(UNIT=2)
END PROGRAM ESP ENERGY
```