

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO PARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS E EDUCAÇÃO
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA



Lucas Haniel Gomes e Gomes

Introdução à Física do Grafeno

Belém, PA

2022

Lucas Haniel Gomes e Gomes

Introdução à Física do Grafeno

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do Grau no curso de Licenciatura em Física, da Universidade do Estado do Pará. Sob a orientação do Prof. Dr. Andrey Gomes Martins.

Belém, PA

2022

Gomes e Gomes, Lucas Haniel.

Introdução à Física do Grafeno/ Lucas Haniel Gomes e Gomes; Orientador, Prof. Dr. Andrey Gomes Martins - 2022.

p.: 61. color; 30 cm.

Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Física) - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO PARÁ, CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS E EDUCAÇÃO, Belém, 2022.

1. Física do Estado Sólido. 2. Grafeno. 2. Férmions de Dirac sem massa.
I. Gomes e Gomes, Lucas Haniel. II. Gomes Martins, Andrey, orient. III. Universidade do Estado do Pará. IV. Introdução à Física do Grafeno.

CDD 530: ed. 1

Lucas Haniel Gomes e Gomes

Introdução à Física do Grafeno

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do Grau no curso de Licenciatura em Física, da Universidade do Estado do Pará. Sob a orientação do Prof. Dr. Andrey Gomes Martins.

Data da aprovação: 18/08/2022

Prof. Dr. Andrey Gomes Martins
Orientador

Prof. Dr. Penn Lee Menezes Rodrigues
Examinador 1

Prof. Dr. Alexandre Sampaio da Silva
Examinador 2

Belém, PA

2022

Dedico esta monografia à minha mãe Maria Luíza Sousa Gomes (in memoriam), pelo ser de luz que foi em vida, amada mãe, esposa e amiga.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

... primeiramente ao meu pai, por todos esses anos de investimento em meus estudos, pela educação e valores repassados, por todas as refeições preparadas em empatia às minhas poucas horas de descanso durante esses difíceis anos da graduação, e pelo amor incondicional que me deu e me dá. Eu o amo!

... aos meus irmãos, pelo amor incondicional que me dão desde meu nascimento; pela compreensão de minha frequente ausência desde o início de minhas imensuráveis curiosidades intelectuais, e pelo espaço e respeito a mim cedido durante esses anos. Amo vocês!

... a minha companheira, Amanda Nathalia, pelo investimento nos meus estudos, por acreditar em mim, pela lealdade e companheirismo nos momentos bons e ruins, e pelo amor imensurável e acolhedor. Sei o quão difícil é me acompanhar rumo a esse deslumbre de um futuro que é incerto e longínquo, extraindo a melhor versão de mim, contigo evito perder toda a beleza do caminho. Eu a amo!

... aos meus amigos, por todos esses anos de uma sólida amizade, não abalada por minha frequente ausência em nossas reuniões repentinas, quando o sentimento da necessidade do conhecimento falara mais alto. Sei que sentem, e também sinto falta das reuniões e alegrias de uma vida mais simples e despreocupada. Espero que não nos percamos no caminho, amo vocês!

... a meu orientador, Andrey Gomes Martins, pela orientação atenciosa – inclusive durante período de férias –, por todas as críticas construtivas que teceu do início ao fim deste trabalho, visando extrair a melhor versão para o mesmo; pela sugestão do objeto de estudo; pelas discussões travadas sobre o tema, me instigando a me aprofundar e refletir mais a respeito de certos tópicos, e pela troca de referências, bem como as atenciosas análises feitas a elas.

... aos meus professores da graduação, em especial, os professores: João Paulo, Francisco Neto, Andrey Gomes, Penn Lee, Nelson Cardoso, Frederico Bicalho e Erick Elisson, cujo as características da atividade docente, a saber: sensibilidade e empatia social, didática, profissionalismo e valor epistêmico e conceitual do conhecimento científico/Físico, eu levarei para minha própria conduta docente e científica.

... aos professores e instituições que se prestam a divulgar conteúdo online e gratuito, que me ajudaram desde o ingresso na universidade até a realização deste trabalho, a saber: Prof. Marcelo Boaro, Procópio, Juan Martin, Javier Garcia, Gustavo Viegas, etc. e os projetos institucionais de aulas gravadas da USP, UFF, IMPA e INIVESP.

E por último, a todos os rappers que falam de povo e para o povo, contribuindo para a minha formação de cega resiliência e determinação, em especial: Djonga, Rashid, Kendrick Lamar, Kanye West, Racionais, Criolo, Sabotage, Edi Rock e Emicida.

*“[...] Mano, eu garimpei, quase desisti
Nada encontrei, mas eu insisti
Desacreditei, mas em riste investi
Porque é triste seu talento morrer
Enquanto o resto do mundo assiste
Decidi: vou correr,
não esperar pra saber se a sorte existe.”
(Rashid)*

RESUMO

GOMES, Lucas Haniel. **Introdução à Física do Grafeno**. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura Plena em Física). Universidade do Estado do Pará. Belém, 2022.

O grafeno é um estado alotrópico do carbono, com características cristalinas e propriedades físico-químicas únicas. Há uma ampla literatura desde artigos à livros didáticos descrevendo as propriedades físico-químicas, estruturais e aplicações do mesmo. No entanto, identificamos que a literatura didática voltada à uma introdução ao grafeno, tem seus textos direcionados para um perfil de leitor pós graduado ou graduado na área de Física e cursos afins, tendo como pré-requisito que haja uma familiaridade com conceitos e modelos da Física do estado sólido aplicados nos tópicos sobre o grafeno e, com isso, tornando tardio o contato com este objeto. Tendo em vista esse panorama, como objetivo primário, buscamos apresentar uma introdução explícita ao grafeno, isto é, a sua estrutura, propriedades geométricas, físicas, e a emergência da teoria de férmions de Dirac sem massa para o grafeno, onde os elétrons se comportam como partículas “relativísticas” sem massa em um espaço-tempo de $(1 + 2)$ dimensões. Como objetivos específicos, fornecemos os subsídios teóricos da Física do estado sólido que julgamos serem necessários e suficientes, para a compreensão do processo de certos resultados obtidos nos tópicos destinados ao grafeno, com o intuito de que este material possa ser usado por leitores com interesse em estudar o grafeno, mas sem uma formação prévia em Física do estado sólido, e que também sirva de referência a professores em seus objetivos, agregando, assim, a literatura já existente. A pesquisa feita na realização deste trabalho é classificada como bibliográfica, pois o desenvolvemos a partir do material já elaborado. No trabalho, o desenvolvimento matemático na obtenção dos resultados é tomado de forma explícita, quando não, o raciocínio na obtenção destes resultados é descrito em discurso, bem como, a física contida neles. Contudo, alcançamos os objetivos sobre o qual este trabalho foi proposto, de modo que ele possa ser utilizado como referência para um estudo introdutório sobre o grafeno.

Palavras-chave: Física do Estado Sólido. Grafeno. Férmions de Dirac sem massa.

ABSTRACT

GOMES, Lucas Haniel. **Introduction to Graphene Physics**. Completion of course work (Full Degree in Physics). University of Pará State. Belém, 2022.

Graphene is an allotropic state of carbon, with unique crystalline characteristics and physico-chemical properties. There is a wide literature from articles to textbooks described as physical-chemical and structural properties and applications of the same. However, we identified that the literature was graded to its specification for an introduction to its graphene profile of post reader and targeted texts, having as a prerequisite that there is a familiarity with concepts and models of physics. The expected solid state, with contact with Graphene and that, establishing late Physics the contact with this object. Having this panorama, as a primary objective, we present an introduction to graphene, that is, its explicit structure in view of the massless Dirac fermion theory for graphene, where it seeks to behave as “relativistic” massless particles in a space- time of $(1 + 2)$ dimensions. As specific objectives, we provide the advanced modules of continuous state physics that we select the material, and the composition, the understanding of the process of results obtained in the studies of understanding of the process of completion, with the interest of being used by readers with an interest that this material can be used by readers to study graphene, but without previous training in solid state physics, and that also serve as a reference for their teachers in their objectives, thus adding to the existing literature. The realization of this research is carried out from bibliographic research, since the development of the material has already been elaborated. Without the proven mathematical development of results when it is not done well, such as explicit, thought out and detailed work, the results are presented in physical terms and contained within it. However, we have achieved the objectives on which this work was proposed, so that it can be used as a reference for an introductory study on graphene.

Keywords: Solid State Physics. Graphene. Massless Dirac Fermion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<p>Figura 1 – Os estados alotrópicos do carbono, sendo: a) Diamante, b) Grafite, c) Lonsdaleíta, d) C₆₀ buckminsterfulereno, e) C₅₄₀ Fullerite, f) C₇₀, g) carbono amorfo e h) nanotubo de carbono. Atente-se na estrutura do grafite, pois a estrutura do grafeno é exatamente um plano deste (do grafite) isolado, sendo o único material verdadeiramente bidimensional.</p>	19
<p>Figura 2 – (a) Estrutura atômica de um átomo de carbono. (b) Níveis de energia de elétrons externos em átomos de carbono. (c) A formação do sp^2 híbridos. (d) A rede cristalina do grafeno, onde A e B são átomos de carbono pertencentes a diferentes sub-redes, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores de células unitárias. (e) Ligações σ e ligações π formados pela hibridização sp^2.</p>	20
<p>Figura 3 – Ilustração de uma célula de Wigner-Seitz (W-S) para uma rede de formato hexagonal. Os passos usuais para obtenção de uma célula de W-S são: <i>selecionar um ponto da rede</i> \rightarrow <i>traçar segmentos de retas entre o ponto escolhido e seus vizinhos mais próximos</i> \rightarrow <i>desenhar planos perpendiculares aos pontos médios dos segmentos traçados</i>.</p>	25
<p>Figura 4 – Exemplo da violação das condições de Rede Bravais pelo Favo de mel. Os pontos, P e S possuem uma ordenação diferente em seus primeiros vizinhos, não sendo, portanto, equivalentes.</p>	25
<p>Figura 5 – A estrutura geométrica da rede Favo de Mel, formada pelas sub-redes A e B, onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são vetores da sub-rede A.</p>	27
<p>Figura 6 – A conexão dada pelos vetores δ_1, δ_2 e δ_3, entre um átomo da sub-rede A e seus primeiros vizinhos.</p>	27
<p>Figura 7 – (a) A estrutura hexagonal da rede recíproca do favo de mel gerada pelos vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 e, (b) a primeira ZB e seus pontos de alta simetria.</p>	28
<p>Figura 8 – (a) As bandas $E_{\pm}(\mathbf{k})$ de energia do grafeno na primeira Z.B em função de $\vec{k} = (k_x; k_y)$, com o nível de Fermi passando em $E = 0$. (b) Mapa de contorno da banda de maior energia do grafeno mostradas na primeira Z.B, em função de $\vec{k} = (k_x; k_y)$.</p>	35
<p>Figura 9 – Cadeias monoatômicas, harmônicas e unidimensionais de partículas de massa m idênticas, em que a é a distância entre os átomos (também definida como parâmetro de rede), k é a constante elástica da mola e $\delta x_{n\pm 1}$ é a posição de equilíbrio do n-ésimo átomo.</p>	46
<p>Figura 10 – Relação de dispersão vibracional para uma cadeia monoatômica, harmônica e unidimensional. Na extremidade esquerda temos os valores ω em relação a k. A região delimitada pelo intervalo $k = [-\pi/a, \pi/a]$ é a primeira zona de Brillouin.</p>	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades excepcionais do grafeno (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017) 21

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

W.S	Wigner-Seits
Z.B	Zona de Brillouin

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	NOÇÕES GERAIS SOBRE O GRAFENO	19
3	ESTRUTURA CRISTALINA E GEOMETRIA DOS SÓLIDOS	23
3.1	Rede de Bravais	23
3.2	Células unitárias e células primitivas	24
3.2.1	Célula de Wigner-Seitz	24
3.3	A rede favos de mel e o grafeno	24
4	O MÉTODO TIGHT-BINDING	29
4.0.1	Diagonalização do hamiltoniano de tight-binding do grafeno	30
4.0.1.1	Preliminares física	30
4.0.1.2	Diagonalizando o hamiltoniano	33
4.0.2	As bandas de energia do grafeno	34
5	O ANÁLOGO DA EQUAÇÃO DE DIRAC PARA O GRAFENO	37
5.0.1	Considerações conceituais da seção	40
5.1	Por meio do formalismo Lagrangiano e Hamiltoniano	40
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
	REFERÊNCIAS	43
	APÊNDICES	45
	APÊNDICE A – RUDIMENTOS DA ESTRUTURA DOS SÓLIDOS	46
A.1	A zona de Brillouin	46
A.2	A Rede Recíproca	48
A.2.1	A rede recíproca no espaço 3D	49
	APÊNDICE B – A EQUAÇÃO DE DIRAC E AS PROPRIEDADES ALGÉBRICAS DAS MATRIZES DE PAULI E DIRAC-PAULI	51
B.1	Equação de Dirac	51
B.1.1	Matrizes de Dirac	52
B.1.2	Covariância da Equação de Dirac	52
B.2	Sobre as Matrizes de Pauli e Dirac-Pauli	53
B.2.1	Matrizes de Pauli	54
B.2.2	Matrizes de Dirac-Pauli	55
	APÊNDICE C – FORMALISMO DE SEGUNDA QUANTIZAÇÃO	58

C.1	Operadores de criação e aniquilação de partículas	58
C.1.1	Operadores de número de ocupação	59
C.2	Relações de comutação e anti-comutação	59
C.3	Variáveis dinâmicas (observáveis)	59

ANEXOS **61**

ANEXO A – TABELA PERIÓDICA	
---	--

NOTAÇÕES E CONVENÇÕES

Neste trabalho, utilizamos a convenção de Einstein para somatórios de índice repetidos, ou seja: $\sum_i^n a_i b_i = a_i b_i$ (ou ainda, na notação quadrivetorial, $\sum_{\mu=0}^3 A_{\mu} B^{\mu} = A_{\mu} B^{\mu}$) tal que n é um inteiro qualquer onde o somatório é omitido. Ao longo do texto, para fins didáticos e de compreensão, explicitamos alguns somatórios que caberiam dentro desta convenção. Desse modo, o leitor devera perceber quando estará ou não em vigor a aplicação da convenção.

Referente a notação vetorial, decidimos utilizar o negrito, e a notação bra-ket da mecânica quântica, representada por $\langle \psi | \psi \rangle$, também é utilizada quando conveniente na descrição de estados quânticos, para algumas expressões e desenvolvimentos matemáticos. No entanto, na maioria dos casos utilizamos a notação de função de onda, sobretudo quando é de nosso interesse discursivo e formal destacar o argumento das funções.

Além disso, alguns símbolos especiais também são utilizados, são eles:

\dagger ou <i>h.c.</i>	hermitiano conjugado
*	complexo conjugado
∂_{μ}	operador vetorial covariante

tal que

$$\partial_{\mu} \equiv \frac{\partial}{\partial x^{\mu}} = \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \nabla \right)$$

$$\partial^{\mu} \equiv \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} = \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, -\nabla \right),$$

onde $x^{\mu} = (ct, x, y, z)$ com $\mu = 0, 1, 2, 3$ é a μ -ésima componente do vetor de coordenadas no espaço-tempo em 1 + 3 dimensões, e ∂^{μ} é o operador vetorial contravariante. O símbolo δ_{ij} conhecido como delta de Kronecker, é tido de tal modo que

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

A assinatura da métrica em um espaço de 3 + 1 dimensões, isto é, os elementos da diagonal principal, podem ser $(-, +, +, +)$ ou $(+, -, -, -)$, dependendo da convenção adotada. No presente trabalho, adotamos a convenção de (BJORKEN; DRELL; KAHN, 1966), cujo a assinatura é $diag(+, -, -, -)$.

Apresentamos um caso mais geral dos símbolos utilizados em um espaço tempo de $(3 + 1)$ dimensões por motivos de clareza. Todavia, nós trabalharemos em um espaço tempo de $(2 + 1)$ dimensões, a assinatura da métrica nessa situação é $diag(+, -, -)$, e o vetor coordenada toma a forma $x^{\mu} = (ct, x, y)$.

1 INTRODUÇÃO

A teoria de férmions de Dirac sem massa em $(1 + 2)$ dimensões e as bandas de energia do grafeno estão relacionadas desde 1984 com os trabalhos de G.W. Semenoff (SEMENOFF, 1984), mas foi após o método de obtenção do grafeno desenvolvido pelos físicos russos A. Geim e K. Novoselov (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015; NOVOSELOV et al., 2005; NOVOSELOV et al., 2004), no qual o grafeno é obtido através de esfoliação mecânica, que ocorreu um crescente aumento na produção científica a respeito do grafeno (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017). Desde então, há uma ampla literatura investigando as diversas propriedades físicas e químicas que esse material oferece (ALLEN; TUNG; KANER, 2010; RAY, 2015; YANG et al., 2018).

No entanto, na literatura que utilizamos de referência (KATSNELSON, 2007; FUCHS; GOERBIG, 2008; PROCTOR; ARMADA; VIJAYARAGHAVAN, 2017; TORRES; ROCHE; CHARLIER, 2014), em específico, nos livros textos de introdução ao grafeno, em determinado ponto, percebemos que tópicos introdutórios a respeito do grafeno careciam de certos conceitos e cálculos que na literatura consultada não recebiam uma discussão, em nossas considerações, satisfatória. Foi nesse momento que decidimos construir este trabalho, visando fornecer uma introdução à Física do Grafeno passando por tópicos da física do estado sólido. Por conseguinte, utilizamos dos fundamentos da física de férmions de Dirac para mostrar como surge o modelo efetivo no grafeno para dinâmica eletrônica em baixas energias, sendo um fato importante que toda física relevante do grafeno em baixas energias pode ser descrita por este modelo.

Em meio a literatura consultada que constam nas referências, todos os livros que tratam do grafeno (KATSNELSON, 2007; FUCHS; GOERBIG, 2008; PROCTOR; ARMADA; VIJAYARAGHAVAN, 2017; TORRES; ROCHE; CHARLIER, 2014), dos mais específicos aos intitulados introdutórios, mencionam tópicos como: estrutura geométrica, bandas de energia, resultados de aplicações de modelos da física do estado sólido, de forma condensada e resumida, sem relações contextuais aos modelos da Física do estado sólido, que servem de base teórica para as relações obtidas nos tópicos mencionados. Isso ocorre porque quem faz física do estado sólido utiliza as ferramentas dessa disciplina para estudar sólidos no geral, sendo o grafeno apenas um tipo de sólido ao qual ela é aplicada. Apesar de termos noção disso, em se tratando de materiais introdutórios, julgamos ser importante ao cunho formativo que as relações entre tópicos da física do estado sólido e os resultados obtidos para o grafeno, bem como a descrição desses resultados, sejam realizadas de forma explícita e com sua motivação bem justificada.

Evidentemente, conceitos e modelos da disciplina (física do estado sólido), como: célula unitária, célula primitiva, zonas de Brillouin, redes, etc. são todos mencionados. A questão que se põe é que esses tópicos não são relacionados de forma conceitual, e que nos resultados matemáticos obtidos não são feitas menções a algum modelo ou descrição (em detalhes) de como foram obtidos. Entendemos que não é o propósito desses livros ser um livro didático de

Física do estado sólido, de modo que poderiam ser considerados como destinados a, por exemplo, um público alvo de pós graduação, que já tenha passado por disciplinas introdutórias de Física do estado sólido, como é comum em cursos de bacharelado em Física, ciências dos materiais, algumas engenharias, dentre outros cursos que a tenham em sua grade curricular.

No que tange aos artigos consultados, há artigos que abordam bem os métodos de obtenção do grafeno (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017), outros que abordam bem as propriedades físicas (de modo específico, as propriedades eletrônicas) (NETO et al., 2009; ZHANG et al., 2005) e químicas do grafeno (ALLEN; TUNG; KANER, 2010; GARG; BISHT; LING, 2014), mas o único visando um conteúdo didático sobre o grafeno e que se destaca é (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015). Ainda assim, (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015) não explora – talvez pelas limitações do tipo texto artigo – de forma “detalhada” algumas relações entre a física do estado sólido e o grafeno¹ como, por exemplo, algumas das mencionadas anteriormente: zonas de Brillouin, rede de Bravais (que para estrutura particular do grafeno, uma discussão detalhada baseada nas definições de rede de Bravais, faz-se necessário). Não obstante, fica a recomendação de leitura do mesmo, por ser um ótimo material introdutório e apresentação do conteúdo.

Contudo, o objetivo geral deste trabalho é fornecer uma introdução ao estudo do grafeno, isto é, suas propriedades geométricas, algumas físicas, e a emergência da teoria de férmions de Dirac para o grafeno, que o leva a uma descrição de férmions de Dirac sem massa em $(2 + 1)$ dimensões, através de uma equação análoga a de Dirac. Como objetivos específicos, buscamos expor alguns dos tópicos da física do estado sólido, além do próprio grafeno, a fim de que este trabalho possa ser utilizado como material introdutório ao conteúdo, por alunos que tenham passado pelo ciclo básico dos cursos de Física e Engenharia, ou por professores, como material auxiliar a seus propósitos (por exemplo, em aulas sobre o grafeno), assim, agregando à literatura já existente. Com isso, o contato de estudantes que tenham interesse em estudar o grafeno ocorreria mais precocemente, o que é conveniente dado a contemporaneidade dos métodos de obtenção dele, trazendo novas perspectivas de produção científica, seja em âmbitos teóricos ou de aplicações.

Acreditamos ser possível que o grafeno seja estudado logo na graduação, e que não seja necessário – ainda que não há nenhuma oposição caso se tenha – um curso específico de Física do estado sólido servindo como um pré-requisito para se estudar o grafeno de modo introdutório. É nesse sentido que, logo nos capítulos iniciais, buscamos apresentar alguns dos principais conceitos teóricos da Física do estado sólido, fazendo, por conseguinte, uma relação direta deles ao grafeno, ao passo que, outros conceitos e modelos foram sendo apresentados durante a abordagem de algum tópico específico, como iremos mencionar a seguir.

Referente à estruturação do trabalho, no capítulo 2 apresentamos o grafeno de forma

¹ Também vale a justificativa dada no terceiro parágrafo, referente ao interesse dos pesquisadores em Física do Estado Sólido ser sólidos em geral, sendo o grafeno apenas um material de investigação.

geral, como: sua composição dada por um arranjo particular de átomos de carbono, bem como citamos os outros tipos de estados que este átomo possui, a distribuição eletrônica do carbono e como isso está relacionado às funções de ondas que surgem do processo de hibridização dos orbitais de valência, além de citarmos algumas importantes propriedades físicas do grafeno que não foram abordadas neste trabalho.

No capítulo 3, buscamos fornecer subsídios teóricos de física do estado sólido (e áreas afins), que descrevem a estrutura dos sólidos, para a compreensão da estrutura bidimensional do grafeno em meio a seus aspectos geométricos e físicos, pois é acerca das relações geométricas obtidas que obteremos os pontos de Dirac, cujas as noções desempenham fundamental importância para o que é feito nos capítulos 4 e 5. Para este capítulo (3), nos baseamos principalmente em (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011) e (SIMON, 2013) na construção dos tópicos sobre teoria dos sólidos, e em (NETO et al., 2009) e (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015) na construção dos tópicos sobre o grafeno.

Já no capítulo 4, abordamos o método *Tight-Binding*, um dos métodos desenvolvidos para o cálculo de estrutura de bandas. Apresentamos esse método de forma resumida, partindo direto para uma aplicação ao hamiltoniano que surge para o grafeno através desse método. O hamiltoniano é descrito em termos dos operadores de criação e aniquilação, e os detalhes de sua obtenção (isto é, de seu cálculo) mencionados nos livros textos e artigos utilizados de referência ². Desse modo, buscamos descrever como ele é obtido através do formalismo de segunda quantização. Por conseguinte, ainda no mesmo capítulo, exploramos um pouco do teorema de Bloch, porque além de ser de fundamental importância para a física do estado sólido, o utilizamos como subsidio teórico para obtenção da transformação dos operadores de criação e aniquilação, do espaço real ao espaço- k (e vice versa), como ficará claro no texto. Essa transformação é usada para diagonalizar o hamiltoniano fornecido pelo método *Tight-Binding* e, com isso, obter as bandas de energias do grafeno.

Ademais, no capítulo 5, nos empenhamos em encontrar uma solução dos resultados obtidos pelo método *Tight-Binding* próxima aos pontos de energia nula conhecidos como pontos de Dirac. A solução encontrada é um hamiltoniano análogo ao existente em uma equação de Dirac para férmions sem massa, além disso, quando esse hamiltoniano é substituído na equação do tipo Schrodinger, temos uma equação dinâmica para o férmion (elétron) em torno desses pontos, ou seja, uma equação efetiva para uma física de baixas energias no grafeno. Além do mais, quando escrevemos a equação do tipo Schrodinger em notação quadrivetorial, temos a equação do tipo Dirac. Também obtemos uma equação dinâmica por meio do formalismo da mecânica analítica, isto é, por meio do formalismo lagrangiano e hamiltoniano.

Por fim, os apêndices foram pensados em função do objetivo primário e secundário, de

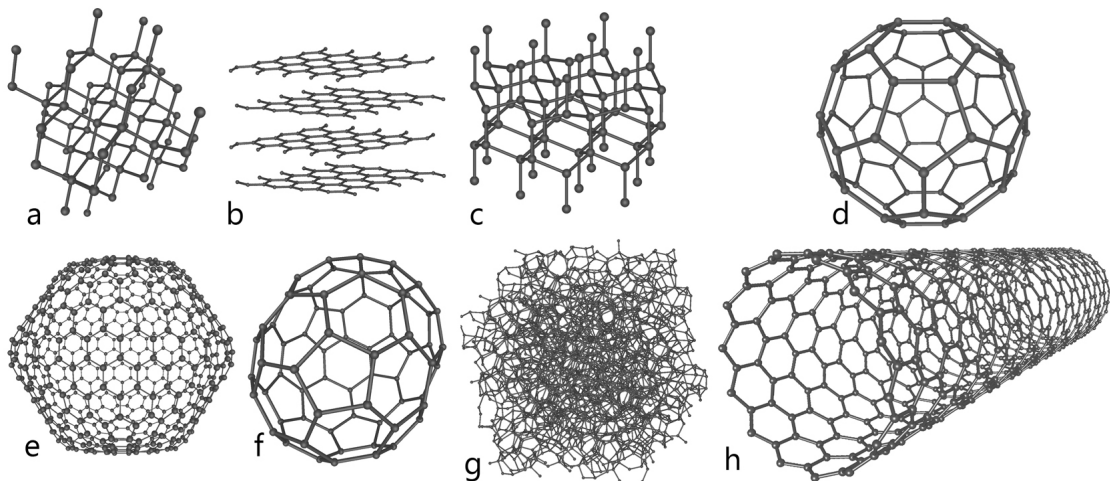
² A única descrição de como o hamiltoniano com essa particular estrutura é obtido, está em (ALTLAND; SIMONS, 2010). No entanto, não é tido como um resultado de aplicação do método *Tight-Binding* ao grafeno, mas sim modelo mais geral, intitulado de *Rubard – Model*, e sua obtenção é tida através da teoria quântica de campos.

modo que buscamos expor algumas aplicações de alguns conceitos usados em algumas das outras seções do trabalho. Não somente, mas também exploramos de modo quase totalmente explícito as propriedades das matrizes de Pauli e Dirac, pois consideramos importante o entendimento destas propriedades ao entendimento de seu uso no capítulo 5. Apesar das matrizes utilizadas no capítulo mencionado serem matrizes de pseudo-spin, ao passo que as matrizes de Pauli são de spin verdadeiro, isso não se configura um problema matemático, pois ambas as matrizes obedecem a mesma álgebra, tendo suas diferenças estabelecidas através de seus conceitos.

2 NOÇÕES GERAIS SOBRE O GRAFENO

O Grafeno é um material bi-dimensional com uma estrutura cristalina típica que proporciona características únicas, tornando-o um excelente condutor elétrico e térmico, propriedades ópticas notáveis, e uma ultra resistência mecânica devido ao caráter da ligação química que é feita entre seus átomos (YANG et al., 2018). No entanto, apesar desta ultra-resistência ele é, de modo surpreendente, bem maleável¹. A sua composição é de átomos de carbono, de modo mais específico, ele é um estado alotrópico de átomos de carbono², além disso, o grafeno serve de base e ponto de partida para o conhecimento de outros estados alotrópicos do carbono como, por exemplo, o nanotubo de carbono e o *Fullerite*. Na figura (1) é possível ver os estados alotrópicos conhecidos do carbono.

Figura 1 – Os estados alotrópicos do carbono, sendo: a) Diamante, b) Grafite, c) Lonsdaleíta, d) C₆₀ buckminsterfulereno, e) C₅₄₀ Fullerite, f) C₇₀, g) carbono amorfo e h) nanotubo de carbono. Atente-se na estrutura do grafite, pois a estrutura do grafeno é exatamente um plano deste (do grafite) isolado, sendo o único material verdadeiramente bidimensional.



Disponível em: <https://myslenkyocemkoli.blogspot.com/2021/06/ztraceny-klic-cast-6.html>.

A configuração eletrônica do átomo de carbono é $1s^22s^22p^2$, onde, de modo evidente, seu número quântico principal é $n = 2$. Como se pode notar especificado em negrito, sua camada de valência é $2s^22p^2$, logo, ele possui 4 elétrons em sua camada de valência (ver figura 2(a)), tendo cada um deles um função de onda orbital de valência, dadas por sp , p_x , p_y e p_z . Levando em consideração a degenerescência dos orbitais devido ao spin do elétron, podemos expressar sua distribuição eletrônica da seguinte forma: $1s^22s^22p_x^12p_y^12p_z^0$ (ver figura 2(b)).

Podemos descrever as ligações químicas do carbono através da utilização de orbitais híbridos, que são obtidos da superposição adequada dos orbitais atômicos (ALONSO; FINN, 1968; DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015). Na camada de valência do carbono temos três

¹ Alguns detalhes e exemplos de aplicações do grafeno podem ser vistos em (YANG et al., 2018).

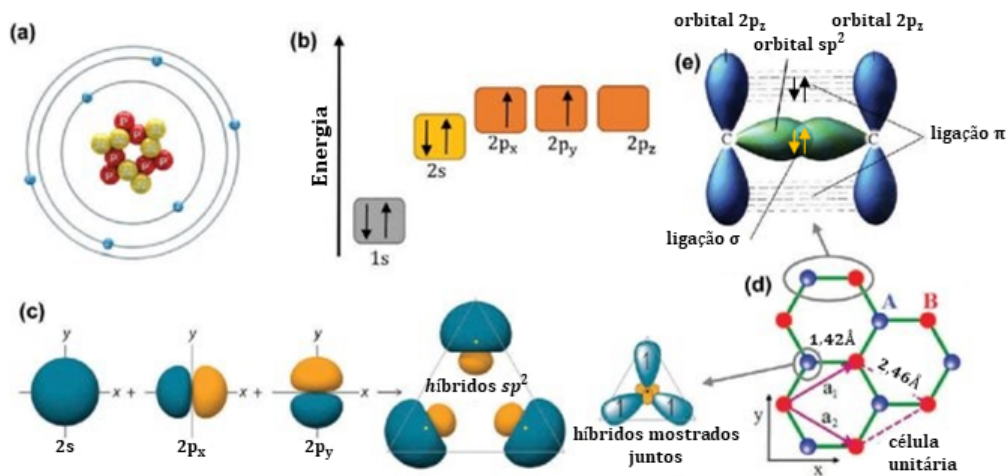
² Alotropia é o fenômeno que ocorre quando um elemento químico forma duas ou mais substâncias simples diferentes (FELTRE, 2004).

tipos de hibridização possíveis para os elétrons, são elas: sp , sp^2 e sp^3 . A estrutura do grafeno pode ser entendida através da hibridização do tipo sp^2 . Nela, os orbitais p_x e p_y se combinam com o orbital sp (ver figura 2(c)) gerando os seguintes orbitais híbridos (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015):

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle) \\ |\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|s\rangle + |p_x\rangle - 2|p_y\rangle) \\ |\psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|s\rangle - |p_x\rangle) . \end{aligned} \quad (2.1)$$

Esse processo ocorre entre um átomo de carbono e seus primeiros vizinhos, razão pela qual a estrutura do grafeno é formada por camadas do tipo favos de mel (ver figura 2(d)). Além disso, as funções orbitais (2.1) são ortogonais entre si no espaço de Hilbert e formam um ângulo de 120° entre si no espaço real (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015).

Figura 2 – (a) Estrutura atômica de um átomo de carbono. (b) Níveis de energia de elétrons externos em átomos de carbono. (c) A formação do sp^2 híbridos. (d) A rede cristalina do grafeno, onde A e B são átomos de carbono pertencentes a diferentes sub-redes, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores de células unitárias. (e) Ligações σ e ligações π formados pela hibridização sp^2 .



Fonte: Imagem adaptada de (YANG et al., 2018), disponível em https://www.researchgate.net/figure/a-Atomic-structure-of-a-carbon-atom-b-Energy-levels-of-outer-electrons-in-carbon_fig1327286907.

As hibridizações do tipo sp^2 entre dois átomos de carbono formam uma ligação covalente do tipo π fora do plano cristalino, composta pelos orbitais $2p_z$. Na figura 2(e) é possível notar que os orbitais p_z são perpendiculares ao plano, por este motivo ele não é levado em conta na hibridização (2.1), formada pelos orbitais sp^2 ($2s$, $2p_x$ e $2p_y$). Por outro lado, entre os átomos de carbono no plano (x, y) formam-se ligações covalentes σ , de comprimento interatômico $1,42\text{Å}$ (YANG et al., 2018).

As ligações de tipo σ proporcionam ao grafeno propriedades mecânicas únicas, como a ultra-resistência mencionada no início do capítulo (detalhes de algumas propriedades podem ser vista na tabela 1). No entanto, sua contribuição para o fenômeno de transporte eletrônico é desprezível. São as ligações do tipo π que carregam toda física relevante de transporte eletrônico. Para um número muito grande de átomos da estrutura cristalina, os orbitais p_z se combinam e formam uma nuvem eletrônica, passando a ser conhecidos como bandas de energia π (menor energia) e π^* (maior energia), cujos elétrons que localizam-se nessas bandas são fracamente ligados a seus átomos de carbono (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015), o que gera facilidade em transportá-los. Os portadores de carga que realizam esse transporte eletrônico, se comportam como férmions de Dirac sem massa (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017). Devido a isso, a equação utilizada para descrever essa física é um análogo da equação de Dirac em (1+2) dimensões (a analogia ficará clara ao longo do trabalho).

Tabela 1 – Propriedades excepcionais do grafeno (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017)

Propriedades	Detalhes
Transparência óptica	97.7%
Mobilidade elétrica	200.000 $cm^2v^{-1}s^{-1}$
Condutividade térmica	5000 $Wm^{-1}K^{-1}$
Área de superfície específica	2630 m^2g^{-1}
Resistência a ruptura	42 Nm^{-1}
Módulo elástico	0.25 TPa

No que tange à obtenção sintética de grafeno, existem várias técnicas usadas hoje em dia. As principais são: i) exfoliação mecânica, da qual derivam os métodos de microscopia de força atômica (AFM) e a "fita adesiva"; ii) exfoliação química; iii) síntese química, da qual derivam o método por sonicação e o óxido de grafeno reduzido (RGO); iv) crescimento epitaxial; v) pirólise; vi) deposição química em fase vapor (CVD), da qual deriva o método por plasma ou térmico (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017).

As técnicas de obtenção do grafeno refletem diretamente no perfil econômico de aplicação do mesmo, no sentido de que ou se usa técnicas de execução relativamente baratas, mas que se consegue pouco grafeno (ou de baixa qualidade), ou técnicas que é possível se obter uma boa quantidade de grafeno (ou de boa qualidade e, além disso, em uma quantidade não tão maior, em verdade, as vezes até menor que se consegue com as técnicas mais baratas) que, no entanto, são caras de se realizar. Esse é um dos obstáculos hoje existente que se busca solucionar, para que o grafeno possa ser de fácil comercialização e atenda às expectativas de aplicação como, por exemplo, a substituição do lítio e silício em componentes tecnológicos, sendo esta, apenas uma das várias possibilidades de aplicações que se projeta do grafeno³.

³ No artigo de Nabil et al (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017) é abordado com mais detalhes sobre os métodos sintéticos de obtenção do grafeno e sua relação custo/qualidade, além de uma revisão sobre a quantidade de pesquisas em alguns países ao longo dos anos, seus tópicos, e aplicações do grafeno.

Sobre as vantagens e desvantagens do grafeno, temos (GHANY; ELSHERIF; HANDAL, 2017; RAY, 2015; ALLEN; TUNG; KANER, 2010):

- **Vantagens:** material mais fino e resistente conhecido; excelente condutor de calor e eletricidade (condutividade elétrica se assemelha ao do cobre); boa barreira contra umidade; densidade quatro vezes menor que a do cobre; condutividade térmica cinco vezes maior que a do cobre; densidade menor que a do aço, mas é até 50 vezes mais forte.
- **Desvantagens:** não possui um gap (não pode ser deligado); é suscetível à atmosfera oxidativa quando usado como catalisador; possui alguns caracteres tóxicos; as bordas irregulares do grafeno podem atravessar facilmente as membranas celulares, para entrar na célula e perturbar as funções normais

A questão dele não ter gap será observada em mais detalhes no capítulo 4, quando tratarmos da banda de energia do grafeno, pois isto está associado ao cone de Dirac.

3 ESTRUTURA CRISTALINA E GEOMETRIA DOS SÓLIDOS

Um cristal é caracterizado por uma estrutura idêntica e de repetição periódica no preenchimento de determinado espaço, cujo a descrição é dada pela abstrata noção matemática de rede que, quando incorporado a descrição física dos pontos, fornecem uma descrição completa do cristal. Tais objetos possuem uma unidade estrutural, que são denominadas de *células unitárias*, e a célula unitária que possui menor volume imaginável é denominada de *célula unitária primitiva*. Se a célula unitária contiver mais de um ponto, podemos descrever a distância desses pontos com base no centro da célula com o uso de vetores que, não coincidentemente, são denominados *vetores de base*. Podemos, ainda, para um cristal de dimensão-d, dizer que um arranjo de infinitos pontos equivalentes entre si nas células unitárias representam um tipo particular de rede, definida como *rede de bravais*. Contudo, temos que

$$CRISTAL = REDE DE BRAVAIS + BASE .$$

3.1 Rede de Bravais

A definição de uma rede de Bravais não é única, como pode ser visto em (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011; SIMON, 2013). Neste trabalho, iremos seguir as definições dadas por Ascroft (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011) e, posteriormente, discutir as relações geométricas do grafeno com base nelas. Então,

Definição 1. *Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos dispostos e orientados de tal maneira que parece exatamente o mesmo, independente do ponto do qual a estrutura é observada.*

Definição 2. *Uma rede de Bravais (tridimensional) é o conjunto de todos os pontos, cujas posições são definidas pelos vetores \mathbf{R} , da forma*

$$\mathbf{R}_{[n_1 \ n_2 \ n_3]} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} , \quad (3.1)$$

onde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são quaisquer três vetores não-coplanares, denominados de **vetores primitivos**. Então, o ponto $\sum n_i \mathbf{a}_i$ é alcançado movendo-se n_i passos de comprimento $|\mathbf{a}_i|$ na direção de \mathbf{a}_i , para $i = 1, 2$ e 3 .

Através da definição 2, vemos que o conjunto que contém todos os vetores \mathbf{R} leva (por combinação linear entre números inteiros e os vetores primitivos) a todos os pontos da rede. No caso de um cristal, idealizamos que esses pontos são grupos de átomos e/ou íons. Assim, os pontos não são mais abstratos, tendo agora significado físico. É através dessas idealizações e conceitos definidos que posteriormente iremos descrever o grafeno. No nosso caso, os pontos

serão considerados como sendo os átomos de carbono¹ (em um estado alotrópico específico). Mas, para uma descrição completa, precisamos considerar os parâmetros físicos envolvidos.

3.2 Células unitárias e células primitivas

Assim como a rede de Bravais, as células unitárias não possuem uma única definição ou mesmo uma única forma (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011; SIMON, 2013). No presente trabalho, iremos adotar a definição de células unitárias como sendo uma região no espaço que, quando deslocada por um subconjunto dos vetores da rede de Bravais, é capaz de reconstruir a rede completa sem sobreposições. A célula unitária primitiva, por sua vez, é a célula unitária que contiver apenas um único ponto da rede, e também deve gerar a rede através de translações. Dessa forma, temos que o volume da célula unitária primitiva deve ser dado por $v = 1/n$, sendo n a densidade de pontos da rede. Perceba que não há dependência entre o volume e o formato da célula.

Segundo Ascroft (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011, pág. 73), costuma-se escolher a célula unitária como sendo maior que a célula primitiva², mas mantendo a mesma simetria da rede. Isso se deve pelo fato de que nem sempre é possível escolher uma célula primitiva com a mesma simetria da rede, sendo conveniente que essa simetria exista para se investigar e fornecer a descrição física do cristal. Quando isso é feito, costuma-se designar a célula unitária como sendo uma *célula unitária convencional*.

3.2.1 Célula de Wigner-Seitz

A célula de Wigner-Seitz ($W - S$) é uma região do espaço formada pelo conjunto de todos os pontos mais próximo de um dado ponto da rede (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011; SIMON, 2013). Ela possui as mesmas características de outras células primitivas, isto é, através dela é possível reconstruir todo o espaço (propriedade de translação) e, como não se tem nenhuma restrição na escolha dos vetores primitivos em sua definição, também é possível escolher eles de tal modo que sejam tão simétricos quanto os vetores da rede de Bravais. Desse modo, tornando possível gerá-la através da célula de $W - S$ (propriedade de simetria). Na figura 3 é mostrado um exemplo de célula de $W - S$ para uma rede hexagonal, além dos passos usuais para a obtenção de uma.

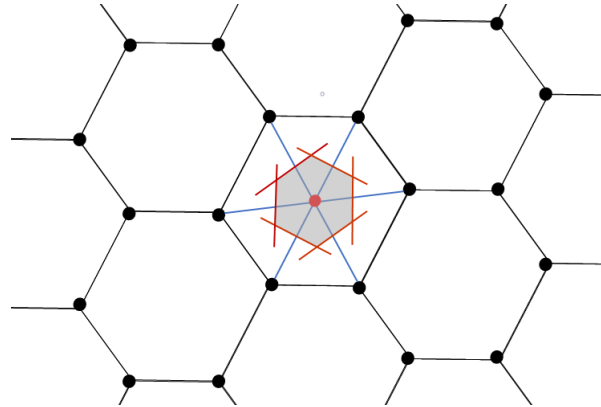
3.3 A rede favos de mel e o grafeno

A rede Favos de Mel (ou honeycomb) possui uma estrutura do tipo hexagonal. Tal estrutura, apesar de periódicas, não formam uma rede de Bravais com um átomo na base. Para

¹ As aplicações da teoria das redes são inúmeras nas ciências e até mesmo dentro da Física. A escolha de representação feita neste trabalho não esgotam as possibilidades.

² Iremos nos designar a célula unitária primitiva apenas por célula primitiva a partir de agora.

Figura 3 – Ilustração de uma célula de Wigner-Seitz (W-S) para uma rede de formato hexagonal. Os passos usuais para obtenção de uma célula de W-S são: *selecionar um ponto da rede* → *traçar seguimentos de retas entre o ponto escolhido e seus vizinhos mais próximos* → *desenhar planos perpendiculares aos pontos médios dos seguimentos traçados.*

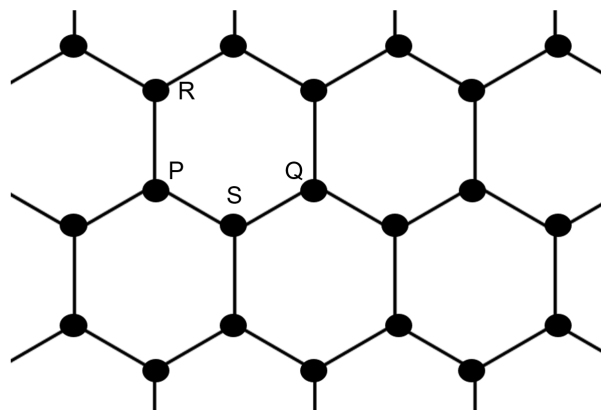


Fonte: Elaboração própria.

constatar isso, observe a figura 4. Nela, podemos perceber que os pontos não são equivalentes entre si.

Consideremos, por exemplo, os pontos P e S. Note que o ponto P possui primeiros vizinhos para cima, para baixo a esquerda e para baixo a direita. Por outro lado, o ponto S não possui primeiro vizinho a cima, mas sim para baixo, para cima a direita e para cima a esquerda. Em outras palavras, para qualquer dois vetores de rede primitivo não será possível gerar toda a rede, o que viola a definição 2 sobre uma rede de Bravais. Além disso, ver-se que existe uma relação de disposição entre os pontos (primeiro critério da definição 1 de uma rede de Bravais), pois estão dispostos da mesma forma. No entanto, as relações orientacionais não são as mesmas (violando o segundo critério da definição 1 de rede de Bravais), de modo que só obteríamos o arranjo dado pelos pontos R, P e S, se fosse feita uma rotação de 180° a cada deslocamento de um ponto ao próximo (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011).

Figura 4 – Exemplo da violação das condições de Rede Bravais pelo Favo de mel. Os pontos, P e S possuem uma ordenação diferente em seus primeiros vizinhos, não sendo, portanto, equivalentes.



Fonte: Elaboração própria.

A estrutura favos de mel é justamente a estrutura geométrica do grafeno. Então, utilizamos as relações geométricas dela para descrever o mesmo, de tal modo que consideramos que, ao invés de pontos abstratos, temos átomos de carbono, como já mencionado anteriormente. O leitor poderia se perguntar: ora, se um cristal é composto por uma *rede de Bravais + Base*, como poderia então esta ser a estrutura do grafeno, não sendo esta estrutura uma rede de Bravais? É uma dúvida legítima, e este problema pode ser solucionado. Façamos isso a seguir.

Note que, se consideramos apenas trios de átomos dispostos como na Fig. (5), estes são equivalentes entre si. Assim, formam uma rede de Bravais através de duas sub-redes: *A* e *B*, de modo que a sub-rede *B* pode ser gerada a menos de uma rotação de 180° da sub-rede *A*. A sub-rede *A* possui dois vetores de rede primitivos, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , que são suficientes para gerar toda a rede. Através das relações geométricas dadas na figura 5, temos que:

$$\mathbf{a}_1 = \sqrt{3}a\hat{x} \quad (3.2)$$

$$\mathbf{a}_2 = \sqrt{3}a \left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y} \right). \quad (3.3)$$

Uma descrição completa do cristal é dado pela *rede de Bravais + Base*. Sendo assim, note que ao centralizar a origem em um átomo azul (na Fig. 5), podemos utilizar as relações analíticas para encontrar a distância que os átomos cinza estão dos azuis e, com isso, encontrar a base³. Logo, tem-se que:

$$BASE : 0, \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2); \quad (3.4)$$

ou seja, é formada por dois átomos de carbono, sendo um da sub-rede *A* e outro da sub-rede *B*, cujo a distância entre os mesmos é $a \approx 1,42 \text{ \AA}$. Dessa forma, temos a descrição da estrutura cristalina. Perceba que não há contradição em relação as definições de rede de Bravais, pois os problemas (ou justificativas) que faziam com que a estrutura favos de mel não fosse considerada uma rede de Bravais, só ocorria considerando apenas com uma base de um átomo.

Apesar de termos a descrição da estrutura cristalina, é interessante – e fisicamente conveniente – explorar outros aspectos geométricos. Através da figura 6, temos que os vetores relativos aos primeiros vizinhos de um átomo da sub-rede *A* são:

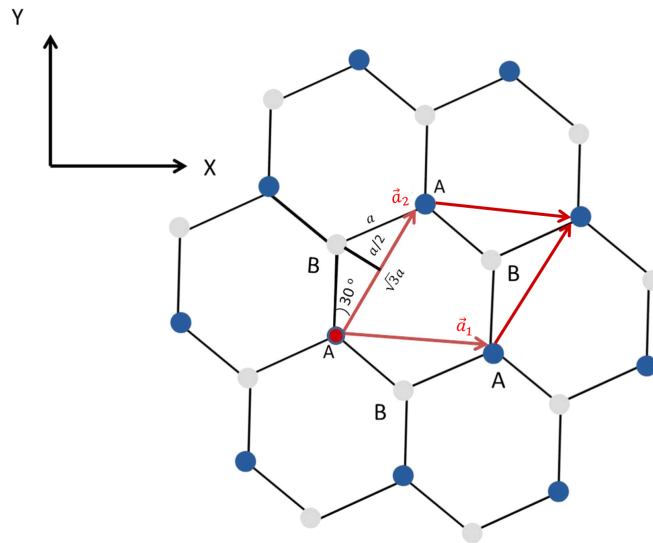
$$\boldsymbol{\delta}_1 = a\hat{y}, \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}), \quad \boldsymbol{\delta}_3 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}). \quad (3.5)$$

Nitidamente, os vetores que ligam um átomo *B* (pertencente a sub-rede *B*) a seus primeiros vizinhos são o inverso destes, ou seja: $-\boldsymbol{\delta}_1, -\boldsymbol{\delta}_2$ e $-\boldsymbol{\delta}_3$. Além disso, podemos obter os vetores da rede recíproca conforme a equação (A.12) do apêndice A. Desse modo, obtemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \hat{z}}{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \hat{z}} = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{1}{2}\hat{y} \right), \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\hat{z} \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \hat{z}} = \frac{4\pi}{3a}\hat{y}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

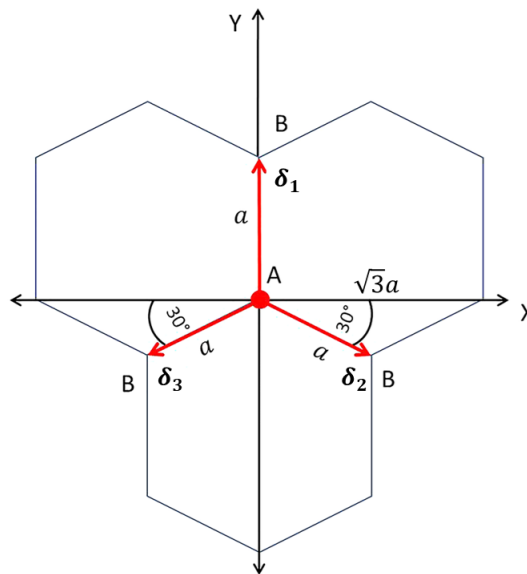
³ O conceito de Base utilizado aqui não é o mesmo utilizado na álgebra linear. A Base é para nós (isto é, no estudo da matéria condensada e áreas afins) os elementos contidos dentro da célula unitária.

Figura 5 – A estrutura geométrica da rede Favo de Mel, formada pelas sub-redes A e B, onde a_1 e a_2 são vetores da sub-rede A.



Fonte: Imagem adaptada de (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015).

Figura 6 – A conexão dada pelos vetores δ_1, δ_2 e δ_3 , entre um átomo da sub-rede A e seus primeiros vizinhos.

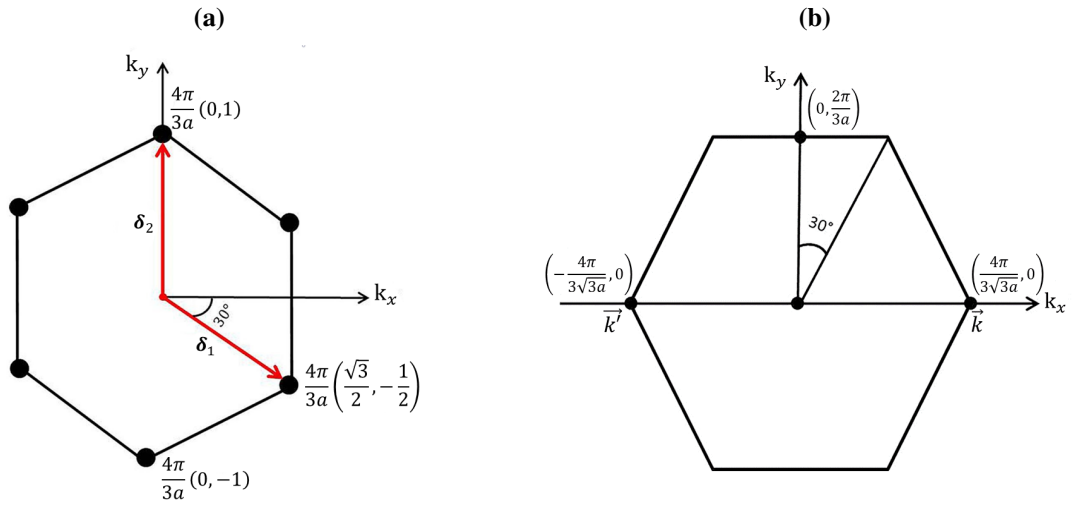


Fonte: Imagem adaptada de (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015).

Ora, a rede recíproca é uma rede de Bravais (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011, pág 87.). Portanto, através dos vetores (3.6) pode-se construir toda a rede realizando translações de simetria sobre um ponto de origem à escolha, dadas por: $\mathbf{K} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2$, tal que $m_1, m_2 \in \mathbb{Z}$ (vide A.13). Disso decorre a rede ilustrada na figura (7a) (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015).

A Z.B do espaço recíproco, ilustrada na Fig. 7b, pode ser obtida conforme os passos usuais de obtenção de uma célula de W-S (ver Fig. 3). A região delimitada que disso se segue é a Z.B. Note que a Z.B possui dois pontos inequivalentes: \mathbf{K} e $\mathbf{K}' = -\mathbf{K}$, conhecidos como pontos

Figura 7 – (a) A estrutura hexagonal da rede recíproca do favo de mel gerada pelos vetores b_1 e b_2 e, (b) a primeira ZB e seus pontos de alta simetria.



Fonte: Imagens adaptadas de (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015).

de Dirac.

4 O MÉTODO TIGHT-BINDING

O método *Tight-Binding* (ou método de ligação forte) consiste em algumas técnicas e aproximações, que surtem em um modelo útil para descrever a estrutura eletrônica de isolantes e bandas eletrônicas de energia de metais de transição (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011). Dentre às aproximações deste método, a primeira que destacamos é considerar que a hamiltoniana \hat{H} do cristal completo pode ser aproximada por uma hamiltoniana H_{at} de um único átomo i .

O equação de Schrodinger para um íon i do cristal é dada por:

$$H_{at} |\psi_i(\mathbf{r})\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion} \right) |\psi_i(\mathbf{r})\rangle = E_0 |\psi_i(\mathbf{r})\rangle, \quad (4.1)$$

em que $V_{ion} = \sum_{\mathbf{R}} V_i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ é o potencial coulombiano de interação entre um íon centrado na origem e outro obtido através de translações do vetor da rede \mathbf{R} , sendo $V_i(\mathbf{r})$ o potencial do íon centrado na origem.

De acordo com a teoria de perturbação, consideramos que um tratamento perturbativo é possível, desde que o hamiltoniano possa ser composto por uma parcela grande (H_0) e outra pequena (W) em relação a esta primeira, de tal forma que a primeira possa ser diagonalizada exatamente. De modo analítico, temos $H_\alpha = H_0 + \alpha W$, onde $0 < \alpha \leq 1$, sendo α um parâmetro. Nesse hamiltoniano, dizemos que H_0 é o termo não perturbado, ao passo que αW é a perturbação.

Nesse sentido, nos casos em que \hat{H} se diferencie muito de H_{at} , é o caso, por exemplo, quando \mathbf{r} se torna comparável a ordem da constante de rede, supomos que o hamiltoniano cristalino é dado por:

$$\hat{H} = H_{at} + \Delta V(r), \quad (4.2)$$

onde H_{at} é o hamiltoniano de um único átomo “ i ” e ΔV uma correção de potencial (uma perturbação), ocasionada pela interação com átomos vizinhos, de tal modo que ΔV é muito pequeno em relação à H_{at} , ou ainda, de outro modo: que $\Delta V(r) \rightarrow 0$ no centro de cada átomo do cristal. Ou seja, basta que tomemos a hamiltoniana de um único átomo da rede para obtermos a hamiltoniana de todo o cristal.

Agora, considere a interação entre um íon “ i ” centrado na origem e outro “ j ” a uma distância que exceda a da ordem da constante de rede. Neste caso, a função de onda cristalina $\psi_n \approx 0$, de modo que a função de onda de um único íon será uma ótima aproximação para a função de onda do cristal. Assim, os auto-estados de uma partícula única correspondem aos de um elétron interagindo com apenas um único íon, a saber:

$$H_{at} |\phi_i(\mathbf{r})\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_i \right) |\phi_i(\mathbf{r})\rangle = E_0 |\phi_i(\mathbf{r})\rangle. \quad (4.3)$$

Por outro lado, se considerarmos que o íon “ i ” esteja a uma distância próxima a da ordem da constante de rede de outro íon j , devemos considerar a interação coulombiana entre eles. Para

isso, escrevemos uma função de onda em termos da do íon centrado na origem, isto é, $\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. Contudo, podemos descrever o acoplamento entre $\phi_i(\mathbf{r})$ e $\phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ da seguinte forma:

$$\langle \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | H | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle \equiv -t_{ij}(\mathbf{r}) , \quad (4.4)$$

onde $-t_{ij}$ é denominado de *parâmetro de hopping*, uma constante com dimensão de energia cujo papel ficará mais claro adiante.

Com base nesses resultados, através de interações de um núcleo que não seja o i -ésimo, pode haver transporte de carga para um j -ésimo átomo, desde de que estejam bem próximos (uma “proximidade” próxima a da ordem da constante de rede). Isto é, esse transporte só ocorrerá entre primeiros vizinhos.

O processo de medição em mecânica quântica é feito através dos operadores hermitianos existentes no espaço de Hilbert, que estão associados às variáveis dinâmicas como, por exemplo, spin e energia. A partir do formalismo de segunda quantização¹, os operadores $\hat{\mathcal{O}}$ de 1 corpo podem ser escritos na forma:

$$\hat{\mathcal{O}} = \sum_{\lambda_i} o_{\lambda_i} \hat{N}_{\lambda_i} = \sum_{\lambda_i} \langle \lambda_i | \hat{\mathcal{O}} | \lambda_i \rangle \hat{a}_{\lambda_i}^\dagger \hat{a}_{\lambda_i} , \quad (4.5)$$

em que o_{λ_i} é o auto-valor do operador $\hat{\mathcal{O}}$, e \hat{N}_{λ_i} é o operador número. Desse modo, e considerando que temos duas sub-redes (A e B), o operador hamiltoniano cristalino pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left(\hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{j\sigma} + \hat{b}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} \right) , \quad (4.6)$$

tal que $\hat{a}_{i\sigma}(\hat{a}_{i\sigma}^\dagger)$ é um operador fermiônico que aniquila(cria) um elétron de spin verdadeiro $\sigma = \uparrow, \downarrow$ no i -ésimo átomo da sub-rede A , $\hat{b}_{j\sigma}(\hat{b}_{j\sigma}^\dagger)$ é um operador fermiônico que aniquila(cria) elétrons na sub-rede B e $\langle ij \rangle$ representa a soma sobre os primeiros vizinhos (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015; NETO et al., 2009). O auto-valor $t_{ij} \equiv t \approx 2,8 \text{ eV}$ do hamiltoniano \hat{H} é denominado de *parâmetro de hopping*, como já mencionado, é uma constante com dimensão de energia, cujo o papel fica claro agora: serve como uma medida de taxa de tunelamento.

Por fim, façamos uma importante observação a respeito de (4.6). A forma de (4.6) contendo os termos (operadores) correspondentes a sub-rede A e a sub-rede B , garante que ele seja hermitiano, isto é, $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$, satisfazendo, assim, uma importante condição da teoria quântica, a saber: os observáveis são representados por operadores hermitianos (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018).

4.0.1 Diagonalização do hamiltoniano de tight-binding do grafeno

4.0.1.1 Preliminares física

Antes de fazermos a diagonalização do hamiltoniano (4.6), vamos lançar mão de um importante teorema usado na física do estado sólido. Portanto,

¹ Um resumo do formalismo de segunda quantização pode ser conferido no apêndice C.

Teorema 1 (Teorema de Bloch). *Os autoestados ψ da Hamiltoniana monoelétrica $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + V(\mathbf{r})$, onde $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ para todo \mathbf{R} em uma rede de Bravais, podem assumir a forma de uma onda plana vezes uma função com a periodicidade da rede de Bravais, isto é:*

$$\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) \mid u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) , \quad (4.7)$$

para todo \mathbf{R} da rede de Bravais. Onde \mathbf{r} é o vetor posição, \mathbf{k} é o número de ondas (ou vetor de onda) e $u_{\mathbf{k}n}$ a função de mesma periodicidade do cristal² (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011, pág. 143).

Por conseguinte, segue-se do teorema (1) imediatamente que:

$$\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) , \quad (4.8)$$

onde n é um número discreto conhecido como *índice de bandas*, decorrente do fato de que, para um dado \mathbf{k} , haver vários auto-estados independentes (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011). Além disso, podemos restringir \mathbf{k} à primeira Z.B, ou ainda, a um vetor de onda qualquer fora dela, dado por: $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$, sendo \mathbf{K} um vetor da rede recíproca. De modo que um vetor de onda \mathbf{k}' , que se difere de um \mathbf{k} (confinado a primeira Z.B) apenas por um vetor da rede recíproca (\mathbf{R}), resulta na mesma forma de Bloch (4.8). Além disso, outra consequência importante que deve ser notada – e pode ser facilmente provada – é que a densidade de probabilidade entre estados transladados (4.8) é a mesma, uma vez que $|\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})|^2 = |\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2$. Desse modo, carregam a mesma informação física e possuem a mesma energia.

Estamos interessados em preservar o teorema de Bloch na descrição de *Tight-Binding*. Vejamos como isto é feito com base em (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011, pág. 190-192). Uma vez que \hat{H} (cristalina) tem a periodicidade da rede, nos caso em que \mathbf{r} é maior que a distância da ordem da constante de rede, uma função de onda $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ para todo \mathbf{R} na rede de Bravais, será uma ótima aproximação de onda de estado estacionário para \hat{H} . Nestes casos, a correção de potencial dada por: $\hat{H} = H_{at} + \Delta V(\mathbf{r})$, é satisfeita por qualquer função $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ que também satisfaça o hamiltoniano atômico $H_{at} \psi_n = E_n \psi_n$, desde que $\Delta V(\mathbf{r})$ desapareça onde quer que a função $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ não desapareça. Portanto, teríamos N níveis de potencial periódico com a função de onda (periódica) descrita para cada N sítios \mathbf{R} da rede. Desse modo, o teorema de Bloch nessas condições só é preservado pelas N combinações lineares que se segue:

$$\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) , \quad (4.9)$$

tal que $\mathbf{k} \in 1^\circ$ Z.B e consiste com as condições de contorno de Born-von Karman³.

² Provas sobre o teorema (1) podem ser vistas em (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011, pág. 144-150)

³ As condições de contorno de Born-von Karman mais gerais são dadas por $\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r})$, sendo $i = 1, 2, 3$; \mathbf{a}_i os vetores primitivos da rede e N_i o conjunto de números inteiros de ordem N_i , tal que $N = N_1 N_2 N_3$ representa o número total de células primitivas do cristal. Dois resultados importante que decorre dessas condições são: i) que o número de vetores de onda de Bloch permitidos é $\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j} \mathbf{b}_j$ ($m_j \in \mathbb{Z}$), e ii) “o número de vetores de onda permitidos em uma célula primitiva da rede recíproca é igual ao número de sítios do cristal”, analiticamente expresso por $\Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{N}$ (ver (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011, pág. 146-147)).

Agora, considere as funções de Wannier, dada por:

$$\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{V}{(2\pi)^d} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}), \quad (4.10)$$

onde V é o volume da célula unitária e d a sua dimensão. Com elas, as funções de Bloch $\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})$ (que valem para todo o cristal) são reduzidas à funções centradas em sítios atômicos. A inversa de (4.10) é

$$\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.11)$$

As funções $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ são ortogonais para diferentes sítios atômicos, isto é,

$$\int \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}') d\mathbf{r} \propto \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}.$$

Isto se configura o contrário das funções $\phi(\mathbf{r})$ do método de **Tight-Binding**, pois, apesar delas serem formadas de níveis atômicos localizados, neste caso, os elétrons tem a mesma probabilidade de serem encontrados em qualquer célula do cristal (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011). No que se segue, as funções de Wannier serão mais adequadas a nós, pois é de nosso interesse a posição espacial em que o elétron se encontra esteja restrita à célula unitária que contiver um íon “ i ” e um primeiro vizinho.

Note que, para um dado \mathbf{r} fixo, uma função $\psi_{\mathbf{k}n}$, do tipo (4.10), é periódica na rede recíproca. Isso nos permite fazer uma expansão em série de Fourier do tipo:

$$|\phi_{\mathbf{R}n}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in Z.B} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{\mathbf{k}n}\rangle, \quad |\psi_{\mathbf{k}n}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\phi_{\mathbf{R}n}\rangle; \quad (4.12)$$

onde $N^{-1/2}$ é o fator de normalização. Os estados $|\phi_{\mathbf{R}n}\rangle$ e $|\psi_{\mathbf{k}n}\rangle$ são conhecidos como *estados de Wannier*, eles formam um conjunto ortogonal completo no espaço de Hilbert. Considerando uma transformação entre o espaço real e uma representação unitária dos estados de Wannier, dada por: $|\mathbf{r}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} |\phi_{\mathbf{R}}\rangle \langle \phi_{\mathbf{R}}|\mathbf{r}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} \phi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) |\phi_{\mathbf{R}}\rangle$, somos induzidos a uma transformação do tipo:

$$a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \phi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) a_{\mathbf{R}\sigma}^{\dagger} \equiv \sum_i \phi_{\mathbf{R}_i}^*(\mathbf{r}) a_{i\sigma}^{\dagger}, \quad (4.13)$$

para um operador $a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})$ no espaço real e um $a_{i\sigma}^{\dagger}$ no espaço em que residem os operadores que servem de base aos estados de Wannier, sendo $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_i$ ($i = 1, \dots, N$) um vetor posição no i -ésimo átomo (ALTLAND; SIMONS, 2010). Por fim, de modo análogo, podemos descrever a transformação geral (4.12) através de:

$$a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} a_{i\sigma}^{\dagger} \quad e \quad a_{i\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}. \quad (4.14)$$

Em última análise, podemos aplicar a descrição (4.14) aos operadores de criação e aniquilação do hamiltoniano (4.6), o que nos leva às expressões:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}, & \hat{a}_{i\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}, \\ \hat{b}_{i\sigma}^{\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}, & \hat{b}_{i\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma}; \end{aligned} \quad (4.15)$$

tal que \mathbf{k} é um vetor de onda no espaço recíproco e N o número de átomos⁴. A interpretação física que se dá para (4.15), é dos operadores de criação e aniquilação sofrendo uma transformação do espaço real, onde estão localizadas as sub-redes A e B (representadas no hamiltoniano (4.6) pelos índices i e j), para o espaço dos momentos $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$. A bidimensionalidade dos espaços é justificada pela estrutura do grafeno, que é bidimensional.

4.0.1.2 Diagonalizando o hamiltoniano

Em posse do resultado (4.15), utilizamo-lo para diagonalizar o hamiltoniano de T-B para o grafeno. Mas antes, vamos fazer a seguinte mudança de representação:

$$\sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left(\hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{j\sigma} + \hat{b}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} \right) = \sum_{\sigma} \sum_{i \in A} \sum_{\boldsymbol{\delta}} \left(\hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{i+\boldsymbol{\delta},\sigma} + \hat{b}_{i+\boldsymbol{\delta},\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} \right). \quad (4.16)$$

De modo que consideramos um elétron localizado em um átomo i , existente na sub-rede A , e outro localizado em um átomo da sub-rede B , escrita em função da posição i através dos vetores $\boldsymbol{\delta}$ (lembrar do resultado (3.5), do capítulo anterior). Posto essa mudança, o resultado (4.15) deve ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, & \hat{a}_{i\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}, \\ \hat{b}_{i+\boldsymbol{\delta},\sigma}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}} \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, & \hat{b}_{i+\boldsymbol{\delta},\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}} \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Dando prosseguimento a diagonalização, substituindo (4.17) em (4.6) que, lembrando, é dado por:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left(\hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{j\sigma} + \hat{b}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} \right),$$

obtem-se:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{t}{N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{i \in A} \sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} \left(e^{-i\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\delta}} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma} + e^{i\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\delta}} \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \right) \\ &= -t \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\boldsymbol{\delta}} \left(e^{-i\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\delta}} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma} + e^{i\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\delta}} \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \right), \end{aligned} \quad (4.18)$$

onde na segunda linha usamos a delta de kronecker escrita na forma

$$\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{N} \sum_i e^{\pm i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i}. \quad (4.19)$$

Mas, o vetor delta é tal que $\boldsymbol{\delta} = \boldsymbol{\delta}_n$ ($n = 1, 2, 3$). Com isso, definimos a função $f(\mathbf{k}) = -t \sum_{n=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_n}$. Por fim, expressamos \hat{H} como:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \Psi_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger H_N \Psi_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (4.20)$$

⁴ Notar que, apesar de na sentença não estarmos restringindo o valor de \mathbf{k} a uma única célula primitiva como, por exemplo a 1° Z.B (como temos feito), isso não se torna um problema, pois o conjunto de todas as funções de onda e de níveis de energia para dois valores de \mathbf{k} , que diferem por um vetor da rede recíproca, deve ser idêntico (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011).

tal que H_N é uma matriz e $\Psi_{\mathbf{k}\sigma}$ ($\Psi_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$) é um pseudo-spinor na chamada representação de Nambu (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015), dados por:

$$\Psi_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \right) \quad , \quad \Psi_{\mathbf{k}\sigma} = \begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \\ \hat{b}_{\mathbf{k}\sigma} \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

e

$$H_N = \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

4.0.2 As bandas de energia do grafeno

Fazendo o cálculo dos autovalores de H_N nós obtemos as funções de energia através da relação $H_N |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$. Façamos isso. Seja

$$H_N |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad ; \quad \Psi = \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

onde os elementos ψ_A e ψ_B são as funções de ondas localizadas, respectivamente, na sub-rede A e na sub-rede B ; utilizando da representação (4.22) para H_N , segue-se que:

$$\begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}.$$

Disso, segue-se:

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} f & \times & \psi_B \\ f^* & \times & \psi_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & \times & \psi_A \\ E & \times & \psi_B \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} f\psi_B = E\psi_A \\ f^*\psi_A = E\psi_B \end{cases}.$$

Isolando E obtemos duas relações, são elas: $E = \frac{f\psi_B}{\psi_A}$ e $E = \frac{f^*\psi_A}{\psi_B}$. Sendo assim,

$$\begin{aligned} E^2 &= \frac{f\psi_B f^*\psi_A}{\psi_A\psi_B} = |f(\mathbf{k})|^2 \\ \therefore E &= \pm |f(\mathbf{k})|. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Agora, vamos calcular $f(\mathbf{k})$ explicitamente para obtermos a energia do sistema. Logo,

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}) &= -t(e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_3}) \\ &= -te^{i\mathbf{k}\cdot\delta_1} \left[1 + e^{i\mathbf{k}\cdot(\delta_2-\delta_1)} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\delta_3-\delta_1)} \right] \\ &= -te^{ik_y a} \left[1 + e^{ik_x a \sqrt{3}/2} e^{-i3K_y a/2} + e^{-ik_x a \sqrt{3}/2} e^{-i3K_y a/2} \right] \\ &= -te^{ik_y a} \left[1 + e^{-i\frac{3}{2}K_y a} \left(e^{ik_x a \sqrt{3}/2} + e^{-ik_x a \sqrt{3}/2} \right) \right] \\ &= -te^{ik_y a} \left[1 + 2e^{-i\frac{3}{2}K_y a} \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (4.25)$$

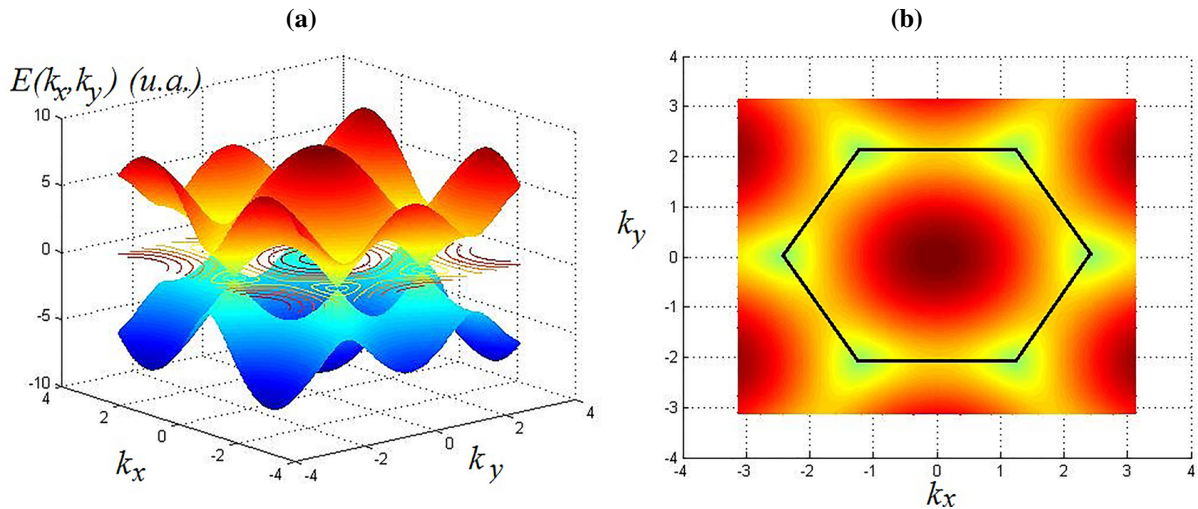
Contudo, com base no resultado (4.24), existem duas soluções de mesmo módulo e sinais contrários para as bandas de energia nesse modelo. Calculando o módulo de (4.25) e substituindo em (4.24), obtêm-se:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm |f(\mathbf{k})| = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)}, \quad (4.26)$$

em que a função $E_+(\mathbf{k})$ é a banda de maior energia e $E_-(\mathbf{k})$ a de menor energia.

O estado fundamental de N elétrons de Bloch é construído pela ocupação dos níveis monoelétrônicos determinados pelos "números quânticos" \mathbf{k} ($\mathbf{k} \in 1^\circ Z.B$ da rede recíproca) e n , com determinada energia $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ tal que $\varepsilon_n(\mathbf{k}) \leq \varepsilon_F$, onde ε_F é a energia de Fermi, "determinada pela exigência de que o número total de níveis monoelétrônicos com energias menor que ε_F seja igual ao número de elétrons" (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011, pág. 153). Em outras palavras, isso implica dizer que a energia do nível de Fermi é um certo limite de energia do nível mais energético ocupado, sendo ela sempre maior ou igual a ele. Em geral, $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ não possui uma forma explícita, de modo a ser necessário a utilização de alguns dos métodos conhecidos de cálculo de estrutura de bandas para sua determinação. Obtemos a forma dessa energia para o grafeno através do método *Tight-Binding*, ela é dada pela equação (4.26).

Figura 8 – (a) As bandas $E_{\pm}(\mathbf{k})$ de energia do grafeno na primeira Z.B em função de $\vec{k} = (k_x; k_y)$, com o nível de fermi passando em $E = 0$. (b) Mapa de contorno da banda de maior energia do grafeno mostradas na primeira Z.B, em função de $\vec{k} = (k_x; k_y)$.



Fonte: Imagens adaptadas de (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015), disponível em https://www.researchgate.net/publication/283858944_Os_fundamentos_da_fisica_dos_fermions_de_dirac_em_massa_m12-Deo_grafeno/figures?lo=1utm_source=bingutm_medium=organic.

Os níveis $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ são preenchidos um a um considerando o *princípio de exclusão de Pauli* (no qual, de modo resumido, dois férmions idênticos não ocupam o mesmo estado quântico de forma simultânea), quando começamos a preencher esses níveis a partir do mais baixo, dois tipos de configurações surgem, são elas: 1) determinado número de bandas pode ser completamente

preenchido, com todos os outros permanecendo vazios, e 2) determinado número de bandas pode ser parcialmente preenchido (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011). A distinção entre uma banda preenchida e uma parcialmente preenchida ou não preenchida, é feita através da energia de Fermi (ε_F), de modo que, quando a ε_F é maior que a última energia de uma banda ($\varepsilon_F > \varepsilon_n(\mathbf{k})$), diz-se que ela está completamente preenchida, caso contrário ($\varepsilon_F = \varepsilon_n(\mathbf{k})$), ela está parcialmente preenchida.

Do primeiro tipo de configuração, surge o que denomina-se de *gap de banda*, que nada mais é do que a diferença de energia entre o nível mais alto ocupado e o nível mais baixo desocupado, além disso, a última banda ocupada recebe o nome de *banda de valência*, ao passo que a primeira banda não ocupada recebe o nome de *banda de condução*. No segundo tipo de configuração, esse gap de banda não existe, e a ε_F situa-se na variação de energia entre os estados preenchidos e os vazios. Existe uma superfície no espaço- k para cada banda não preenchida, cujo o conjunto de todas as superfícies é a *superfície de Fermi* (ASHCROFT; MERMIN et al., 2011).

Conforme o exposto, na figura (8a) podemos ver que as bandas E_{\pm} (contidas dentro da primeira Z.B) são simétricas em relação a $E = 0$, por onde também passa o potencial químico do grafeno $\mu(T = 0) = E_F$, assim, podemos dizer que a superfície de Fermi é zero (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015). Além disso, fica claro que o grafeno não possui um gap de banda, como consequência disso, no ponto de energia nula tem-se que $E_+ = E_- = 0$. Na figura (8b) podemos ver que a banda se anula em dois pontos, sendo eles inequivalentes, esses pontos são justamente os pontos de Dirac que apresentamos na seção 3.3, e são dados por $\mathbf{K} = 4\pi/(3\sqrt{3}a\hat{x})$ e $\mathbf{K}' = -\mathbf{K}$, contidos na primeira Z.B no espaço recíproco.

Note que a função $f(\mathbf{k})$ também se anula nos outros quatro vértices do hexágono formado pelas 6 arestas, que é a primeira Z.B do espaço recíproco, como já mencionado. Isso, por sua vez, significa que ele é uma célula de W-S. Perceba também que, considerando a periodicidade da rede, um dado vértice do hexágono está sendo compartilhado com outros 2 hexágonos, sendo então, um total de 3 hexágonos compartilhando o mesmo vértice. Estendendo essa noção aos demais vértices, conclui-se que temos efetivamente $6 \times 1/3 = 2$ vértices (ou pontos), sendo por este motivo que há apenas dois pontos de Dirac que são inequivalentes (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015).

5 O ANÁLOGO DA EQUAÇÃO DE DIRAC PARA O GRAFENO

Neste capítulo iremos mostrar que quando expandimos a função $f(\mathbf{k})$ por séries de Taylor, em torno dos pontos de Dirac \mathbf{K} e \mathbf{K}' , obtemos uma equação análoga a equação de Dirac para férmions sem massa. Para isso, iremos seguir o roteiro de apresentação deste tópico adotado por (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015), que julgamos seguir uma boa linha de raciocínio.

Primeiramente, consideramos o momento relativo definido por \mathbf{q} , dado por $\mathbf{q} = (q_x, q_y) \equiv \mathbf{k} - \mathbf{K}$, levando-o em $f(\mathbf{k})$ (4.25) obtemos

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}) = f(\mathbf{k} - \mathbf{K}) &= -te^{ik_y a} e^{iq_y a} \left[1 + 2e^{-i3(k_y - q_y)a/2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}(k_x - q_x)a}{2}\right) \right] \\ &= -te^{ik_y a} e^{iq_y a} \left[1 - 2e^{-i3q_y a/2} \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\sqrt{3}a}{2}q_x\right) \right]. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Expandindo (5.1) em séries de Taylor sobre o ponto $\mathbf{q} = 0$, obtemos para primeira ordem

$$f(\mathbf{q}) = ie^{-ik_y a} \frac{3at}{2} (q_x - iq_y). \quad (5.2)$$

A fase em (5.2) não tem significado físico, então é fisicamente conveniente ignoramos $ie^{-ik_y a}$, desse modo, temos

$$f(\mathbf{q}) = \frac{3at}{2} (q_x - iq_y). \quad (5.3)$$

Realizando este mesmo processo para o ponto $\mathbf{K}' = -\mathbf{K}$, pode se mostrar que obtemos como resultado

$$f(\mathbf{q}) = \frac{3at}{2} (-q_x - iq_y). \quad (5.4)$$

A constante $3at/2$ é dimensionalmente igual a constante de Planck vezes velocidade¹, de modo que podemos expressá-la por $\hbar v_F$, onde v_F é a velocidade de Fermi, pois estamos expandindo a função justamente por onde passa a superfície de Fermi. Utilizando os valores das constantes para o grafeno, isto é, $t = 1,8 \text{ eV}$ e $a = 1,42 \text{ \AA}$, podemos encontrar o valor da velocidade de Fermi, dado por $v_F = 9 \times 10^5 \approx 10^6 \text{ m/s}$. Por fim, levando os resultados (5.3) e (5.4) – agora escritos em termos de $\hbar v_F$ – no hamiltoniano (4.20), segue-se que²:

$$\hat{H}_{\pm} = \hbar v_F \sum_{\mathbf{q}\sigma} \Psi_{\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} \begin{pmatrix} 0 & -iq_y \pm q_x \\ iq_y \pm q_x & 0 \end{pmatrix} \Psi_{\mathbf{q}\sigma}, \quad (5.5)$$

¹ Ou seja, $\hbar v_F = (eV \times s)(\text{\AA} \times s^{-1}) = eV \times \text{\AA}$, e como é dimensionalmente igual a $3/2at$, temos que $v_F = \frac{3/2at}{\hbar}$.
² Perceba que há duas teorias idênticas para os férmions de Dirac sem massa no grafeno, nesse sentido, utilizamos a notação S_{\pm} , em que S representa um símbolo qualquer, para representar essa duplicidade, onde o símbolo “+” representa os resultados que surgem da escolha de tomarmos o ponto \mathbf{K} como referência na expansão de Taylor, ao passo que o símbolo “-” segue a mesma ideia, porém, para o ponto \mathbf{K}' .

sendo $\Psi_{\mathbf{q}\sigma} = \begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{q}\sigma} \\ \hat{b}_{\mathbf{q}\sigma} \end{pmatrix}$ um pseudo-spinor de Nambu. A componente $\hat{a}_{\mathbf{q}\sigma}(\hat{b}_{\mathbf{q}\sigma})$ corresponde a amplitude de probabilidade de um elétron ocupar um átomo na sub-rede $A(B)$ com spin verdadeiro σ e momento cristalino \mathbf{q} em relação ao vetor \mathbf{k} (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015), de modo que o vetor de onda total tem a forma $\mathbf{k} = \mathbf{K}_{\pm} + \mathbf{q}$.

A matriz

$$H_N(\mathbf{K}_{\pm} + \mathbf{q}) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & -iq_y \pm q_x \\ iq_y \pm q_x & 0 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

pode ser diagonalizada. Feito isso, podemos obter os autovalores da energia através de um raciocínio semelhante ao que apresentamos à obtenção do resultado (4.24), do capítulo anterior. Logo, os autovalores da energia são:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{q}| = \pm \hbar v_F \sqrt{q_x^2 + q_y^2}. \quad (5.7)$$

Além disso, considerando as matrizes de Pauli para um pseudo-spin (ou espaço de isospin), dadas por:

$$\tau_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad (5.8)$$

podemos reescrever a matriz (5.6) como:

$$H_N(\mathbf{K}_{\pm} + \mathbf{q}) = \hbar v_F (\pm \tau_x q_x + \tau_y q_y), \quad (5.9)$$

ou ainda, de uma forma vetorial,

$$H_N(\mathbf{K}_{\pm} + \mathbf{q}) = \hbar v_F \boldsymbol{\tau}_{\pm} \cdot \mathbf{q}, \quad (5.10)$$

onde $\boldsymbol{\tau}_{\pm} = (\pm \tau_x, \tau_y)$. Assim, o hamiltoniano (5.12) é reduzido a forma:

$$\hat{H}_{\pm} = \hbar v_F \sum_{\mathbf{q}\sigma} \Psi_{\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} \boldsymbol{\tau}_{\pm} \cdot \mathbf{q} \Psi_{\mathbf{q}\sigma}. \quad (5.11)$$

Por fim, considerando a seguinte propriedade de filtragem da delta de Kronecker:

$$i, j \in \{1, \dots, n\} \Rightarrow \sum_{i,j=1}^n A_i B_j \delta_{ij} = \sum_i^n A_i B_i,$$

podemos reescrever (5.11) na seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\pm} &= \hbar v_F \sum_{\mathbf{q}'\sigma} \Psi_{\mathbf{q}'\sigma}^{\dagger} \boldsymbol{\tau}_{\pm} \cdot \mathbf{q}' \Psi_{\mathbf{q}'\sigma} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \\ &= \hbar v_F \frac{1}{N} \sum_j \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\sigma} \Psi_{\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} \boldsymbol{\tau}_{\pm} \cdot \mathbf{q}' \Psi_{\mathbf{q}'\sigma} e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_j}, \end{aligned} \quad (5.12)$$

tal que na segunda linha utilizamos a propriedade (4.19) da delta, apresentada anteriormente.

Relembremos agora da expansão (4.12), que diz respeito a transformação para as funções de Bloch-Wannier. Naquela oportunidade havia sentido destacar o índice de banda, para demonstrar a generalidade da expansão e sua dependência em relação ao índice de banda. No entanto, neste momento, estamos desenvolvendo os cálculos sobre a expansão em séries de Taylor em torno do ponto $\mathbf{q} = 0$, logo, não tem sentido de falar em índices de banda. Por esse motivo, e com todas as alterações de notação que fizemos até aqui (a saber, $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_i$ e $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$), invocamos (4.12) na forma:

$$\psi_\sigma(\mathbf{R}_i) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \psi_{\mathbf{q}\sigma}(\mathbf{q}) . \quad (5.13)$$

Isso posto, e levando o somatório em i do operador hamiltoniano (5.12) ao limite do continuum, segue-se que:^{3,4}

$$\hat{H} = -\hbar v_F \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} d^2\mathbf{r} \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{q}' \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) . \quad (5.14)$$

É de conhecimento da mecânica quântica que qualquer operador $\hat{\mathcal{O}}$, de uma dada função ψ , tem sua média (ou seu valor esperado) bem estabelecida(o) através da definição $\langle \psi | \hat{\mathcal{O}} | \psi \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \psi^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{O}} \psi(\mathbf{r})$, além disso, a equação de Dirac para férmions sem massa tem a forma $\hat{H}_D = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} = -i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla$. Ora, então há uma notável semelhança entre o operador \hat{H}_D e o operador \hat{H} (5.14), de modo que (5.14) é o *análogo* de \hat{H}_D em duas dimensões espaciais, tendo a velocidade de Fermi v_F fazendo o papel da velocidade da luz c , o vetor de matrizes de pseudo-spin $\boldsymbol{\tau}$ assumindo o papel do vetor de matrizes $\boldsymbol{\alpha}$ de Dirac e, além disso, desde de que $\mathbf{q}' = -i\nabla$. Considerando está *analogia*, passamos a escrever (5.14) da seguinte maneira:

$$\hat{H}_D = -i\hbar v_F \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla = v_F \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{p} , \quad (5.15)$$

onde \mathbf{p} é o operador momento na mecânica quântica.

Para investigarmos a dinâmica de um processo quântico, utilizamos a equação de Schrodinger, vamos utilizar a equação de Schrodinger dependente do tempo para o Hamiltoniano (5.15), dada por:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\sigma}}{\partial t} = \hat{H}_D \psi_{\sigma} = -i\hbar v_F \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \psi_{\sigma} . \quad (5.16)$$

Ou ainda, fazendo uso da notação quadrivetorial, a saber,

$$\begin{aligned} x^{\mu} &= (v_F t, x, y) \\ g_{\mu\nu} &= (1, -1, -1) \\ \partial_{\mu} &= \frac{\partial}{\partial x^{\mu}} = \left(\frac{1}{v_F} \frac{\partial}{\partial t}, \nabla \right) \\ \boldsymbol{\gamma}^{\mu} &= (\boldsymbol{\gamma}^0, \boldsymbol{\gamma}^0 \boldsymbol{\tau}) = (\boldsymbol{\gamma}^0, \boldsymbol{\boldsymbol{\gamma}}) , \end{aligned} \quad (5.17)$$

³ Usamos a notação $d^2\mathbf{r} \equiv dx dy$ para designar as variáveis de integração espaciais, também usada em (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015).

⁴ Uma vez que tenha ficado claro que o \hat{H}_{\pm} e $\boldsymbol{\tau}_{\pm}$ simbolizam os dois caminhos teóricos possíveis, vamos retirar o \pm da notação, para não seguir muito carregada a partir daqui.

vem:⁵

$$i\gamma^\mu \partial_\mu \psi_\sigma = 0, \quad (5.18)$$

com um somatório em \sum_μ implícito devido a convenção de Einstein adotada neste trabalho e, tal que $\gamma^\mu = (\gamma^0, \boldsymbol{\gamma}) = (\gamma^0, \gamma^1, \gamma^2)$ são as matrizes de Dirac, onde

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad \gamma^i = \begin{pmatrix} 0 & \tau_i \\ -\tau_i & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.19)$$

sendo $i = x, y, z$ os índices que identificam as matrizes de pseudo-spin de Pauli.

Uma atenção especial deve ser prestada a γ^1 , pois, devido $\boldsymbol{\tau} = (\pm\tau_x, \tau_y)$, temos que:

$$\gamma^1 = \begin{pmatrix} 0 & \pm\tau_x \\ \mp\tau_x & 0 \end{pmatrix}.$$

Ou seja, dependendo de para qual ponto de Dirac (\mathbf{K} ou \mathbf{K}') a teoria for considerada, consequentemente, ocorrerá uma inversão de valores na matriz γ^1 , porque é como se tivéssemos realizando uma inversão de coordenadas $x \rightarrow -x$, o que faz inverter o sinal de k_x para manter a teoria invariante (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015).

5.0.1 Considerações conceituais da seção

A necessidade da implementação do pseudo-spin como um grau de liberdade adicional aos elétrons (como fizemos em 5.8), surge das propriedades materiais do grafeno, não sendo, portanto, uma característica intrínseca do portador, como é o caso do spin verdadeiro σ . Como vimos, o grafeno possui uma estrutura geométrica do tipo favo de mel, que pode ser gerada por translações de duas sub-redes: A e B . A inequivalência estrutural entre esses dois sítios atômicos gera uma degenerescência no estado do elétron, que pode estar localizado em um átomo de carbono ou da sub-rede A ou da sub-rede B . Essa liberdade pode ser matematicamente tratada como se fosse um spin para cima e outro para baixo (considerando a disposição de um átomo e seus primeiros vizinhos), por isso ele é dito ser um “pseudo-spin” (MANCHON et al., 2015).

5.1 Por meio do formalismo Lagrangiano e Hamiltoniano

Também é útil e oportuno definir uma equação dinâmica através do Formalismo lagrangiano. Façamos isso. Multiplicando a Eq. (5.18) por $\bar{\psi}_\sigma$, integrando sobre todo o espaço e considerando o princípio de Hamilton, tem-se

$$\delta S = v_F \delta \int d^2\mathbf{r} \bar{\psi}_\sigma (i\partial) \psi_\sigma = 0, \quad (5.20)$$

⁵ O processo matemático para se chegar a essa equação é o mesmo descrito no apêndice B, para a equação de Dirac na forma quadrivetorial.

tal que $\bar{\psi}_\sigma \equiv \psi_\sigma^\dagger \gamma^0$ e $\not{\partial} \equiv \gamma^\mu \partial_\mu$ e, além disso, como $\delta S = 0$, multiplicamos a segunda passagem por v_F por mera conveniência. Disso, temos como ansatz que a densidade de lagrangiana deva ser

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = \bar{\psi}_\sigma (iv_F \not{\partial}) \psi_\sigma &= \bar{\psi}_\sigma \left(i\gamma^0 \frac{\partial}{\partial t} + iv_F \boldsymbol{\gamma} \cdot \nabla \right) \psi_\sigma \\ &= i\psi_\sigma^\dagger \dot{\psi}_\sigma + iv_F \psi_\sigma^\dagger \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \psi_\sigma, \end{aligned} \quad (5.21)$$

tendo sido utilizado as propriedades $\gamma^0 = \beta$, $\beta^2 = \mathbf{1}$ e $\gamma^0 \boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{\tau}$, na segunda linha. Por conseguinte, iremos verificar se (5.21) é a Lagrangiana⁶ correta por meio da equação de Euler-Lagrange, para as matrizes $\bar{\psi}_\sigma$ e ψ_σ , sendo elas funções independentes.

A equação de Euler-Lagrange (E-L) para $\bar{\psi}$ é

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \bar{\psi}_\sigma} - \partial_\mu \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial_\mu \bar{\psi}_\sigma)} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \bar{\psi}_\sigma} = (iv_F \not{\partial}) \psi_\sigma = 0, \quad (5.22)$$

ou seja, é justamente a eq. (5.18) a menos de v_F . Por outro lado, da equação de E-L em relação a ψ vem:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\sigma} - \partial_\mu \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial_\mu \psi_\sigma)} = -\partial_\mu (iv_F \bar{\psi}_\sigma \gamma^\mu) = 0.$$

Ora, então, utilizando a equação de E-L, obtivemos a equação de Dirac e o adjunto da equação análoga à de Dirac, portanto, a \mathcal{L} é a lagrangiana correta (assumindo que a equação análoga à de Dirac seja a equação correta). De imediato, retornando para a lagrangiana em sua forma explícita (5.21), podemos definir os momentos canônicos conjugados a ψ_σ e ψ_σ^\dagger , são eles:

$$\pi_\sigma = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_\sigma} = i\psi^\dagger, \quad \pi_\sigma^\dagger = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_\sigma^\dagger} = 0. \quad (5.23)$$

Os momentos (5.23) representam os graus de liberdade (independentes) das equações análogas a de Dirac.

Uma vez que se tenha encontrado os momentos canônicos, podemos obter a descrição dinâmica por meio do formalismo hamiltoniano, através da equação de Legendre. Isto é⁷,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \pi_\sigma \dot{\psi}_\sigma + \pi_\sigma^\dagger \dot{\psi}_\sigma^\dagger - \mathcal{L} = i\psi^\dagger \dot{\psi} - i\psi^\dagger \dot{\psi} - iv_F \psi^\dagger \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \psi \\ &= -iv_F \psi_\sigma^\dagger (\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla) \psi_\sigma, \end{aligned} \quad (5.24)$$

em que \mathcal{H} é a densidade de hamiltoniana. Com isso, a hamiltoniana é dada por

$$H = \int d^2 \mathbf{r} \mathcal{H} = -iv_F \sum_\sigma \int d^2 \mathbf{r} \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) (\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla) \psi_\sigma(\mathbf{r}), \quad (5.25)$$

ou seja, exatamente o hamiltoniano (5.14).

⁶ É comum, na literatura, se dirigir a densidade de lagrangiana apenas como "lagrangiana". Assumindo que está claro a definição de \mathcal{L} , também iremos nos dirigir a ela apenas por "lagrangiana", para economia de palavras.

⁷ Como deve-se ter notado, estamos representado ψ_σ e ψ_σ^\dagger , respectivamente, por ψ e ψ^\dagger nas equações em destaque. O motivo disso é tornar a notação menos poluída. Além disso, não se pode esquecer que está em vigor a convenção de Einstein para \sum de índices repetidos, sendo, nesse caso, o índice σ .

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em suma, neste trabalho apresentamos o que acreditamos ser as principais características do grafeno em seu âmbito teórico, como sua composição, estrutura e descrição física. Além disso, mostramos como surge a equação análoga a equação de Dirac para férmions sem massa, emulando uma teoria física efetiva em baixas energias no grafeno, em torno dos pontos de Dirac. Essa introdução foi apresentada através de alusões aos conceitos e modelos da física do estado sólido, de modo que sirvam como subsídios teóricos para o bom entendimento dos tópicos destinados ao grafeno, apresentados aqui e em outras referências.

Nesse sentido, conquistamos os objetivos sobre o qual esse trabalho foi proposto, a saber: fornecer subsídios teóricos suficientes de tópicos da física do estado sólido, o encaminhando para uma síntese à um bom entendimento introdutório da Física do grafeno, destinado a um público sem formação prévia de Física do estado sólido. Como destacamos em nossa problemática motivadora, isso é algo que faltava em materiais que tratam do grafeno, sobretudo em língua portuguesa.

É válido ressaltar um ponto que destacamos no início do trabalho, não visamos (e nem poderíamos) substituir a literatura existente, mas sim agregar a elas com o que podemos oferecer de diferencial: uma abordagem contextualizada e explícita do grafeno e aos modelos da Física do estado sólido, além de discussões físico-conceituais do processo matemático envolvido, não obscurecendo noções importantes.

Sendo assim, o que apresentamos aqui pode servir tanto para o leitor que procura iniciar conhecer mais dos tópicos deste fascinante material que é o grafeno, quanto para o que busca estudá-lo mais a fundo, ou ainda, estudar os outros estados alotrópicos do carbono construídos a partir dele, para lidar com as problemáticas envolta dos mesmos ou apenas para investigá-los em novos horizontes teóricos, sem qualquer pretensão em uma aplicação prática.

Há ainda diversos outros tópicos do grafeno que não abordamos aqui, alguns deles mencionamos no capítulo de noções gerais sobre o grafeno, outros importantes tópicos são: a quiralidade no grafeno; outras propriedades eletrônicas como, por exemplo, o efeito hall quântico; termodinâmica, dentre outros. Optamos por não abordar outros assuntos, em detrimento dos que abordamos aqui, por romper o que acreditamos ter um caráter introdutório, sendo mais adequado a um aprofundamento e, para isso, já existe uma ampla literatura.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 110, n. 1, p. 132–145, 2010.
- ALONSO, M.; FINN, E. J. Fundamental university physics. vol. 3: Quantum and statistical physics. **Reading**, 1968.
- ALTLAND, A.; SIMONS, B. D. **Condensed matter field theory**. New York: Cambridge university press, 2010.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. et al. **Física do estado sólido**. São Paulo: holt, rinehart and winston, new york, London, são paulo, 2011.
- BJORKEN, J.; DRELL, S.; KAHN, P. B. Relativistic quantum fields. **American Journal of Physics**, v. 34, n. 4, p. 367–367, 1966.
- BULBUL, B.; SEZER, M.; GREINER, W. **Relativistic Quantum Mechanics—Wave Equations**. New Yourk: Springer, Berlin, Germany,, 2000.
- CARUSO, F.; OGURI, V. **Física moderna**. Rio de Janeiro: Grupo Gen-LTC, 2016.
- DARTORA, C.; JIMENEZ, M. J. S.; ZANELLA, F. Os fundamentos da física dos férmions de dirac sem massa em (1+ 2)-d e o grafeno. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 37, p. 3301–1, 2015.
- DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, The Royal Society London, v. 117, n. 778, p. 610–624, 1928.
- _____. The quantum theory of the electron. part ii. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, The Royal Society London, v. 118, n. 779, p. 351–361, 1928.
- FELTRE, R. **Química Geral, vol. 1**. São Paulo: Editora Moderna, São Paulo, 2004.
- FUCHS, J.-N.; GOERBIG, M. O. Introduction to the physical properties of graphene. **Lecture notes**, v. 10, p. 11–12, 2008.
- GARG, B.; BISHT, T.; LING, Y.-C. Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: a comprehensive perspective. **Molecules**, MDPI, v. 19, n. 9, p. 14582–14614, 2014.
- GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A.; HANDAL, H. T. Revolution of graphene for different applications: State-of-the-art. **Surfaces and Interfaces**, Elsevier, v. 9, p. 93–106, 2017.
- GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. **Introduction to quantum mechanics**. New York: Cambridge University Press, 2018.
- JR, W. P. On the hydrogen spectrum from the standpoint of the new quantum mechanics. In: **Dynamical Groups and Spectrum Generating Algebras: (In 2 Volumes)**. www.worldscientific.com: World Scientific, 1988. p. 369–399.
- KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. **Materials today**, Elsevier, v. 10, n. 1-2, p. 20–27, 2007.

- MANCHON, A.; KOO, H. C.; NITTA, J.; FROLOV, S.; DUINE, R. New perspectives for rashba spin–orbit coupling. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 14, n. 9, p. 871–882, 2015.
- NETO, A. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- NETO, J. Teoria de campos e a natureza: Parte quântica. **São Paulo: Editora Livraria da Física**, 2017.
- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-e.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T.; KHOTKEVICH, V.; MOROZOV, S.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.
- PIZA, A. F. R. de T. **Mecânica quântica**. São Paulo: Edusp São Paulo, 2003.
- PROCTOR, J. E.; ARMADA, D. M.; VIJAYARAGHAVAN, A. **An introduction to graphene and carbon nanotubes**. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- RAY, S. **Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials**. Waltham: William Andrew, 2015.
- SEMENOFF, G. W. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. **Physical Review Letters**, APS, v. 53, n. 26, p. 2449, 1984.
- SIMON, S. H. **The Oxford solid state basics**. New York: OUP Oxford, 2013.
- TORRES, L. E. F.; ROCHE, S.; CHARLIER, J.-C. **Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport**. New York: Cambridge University Press, 2014.
- YANG, G.; LI, L.; LEE, W. B.; NG, M. C. Structure of graphene and its disorders: a review. **Science and technology of advanced materials**, Taylor & Francis, v. 19, n. 1, p. 613–648, 2018.
- ZHANG, Y.; TAN, Y.-W.; STORMER, H. L.; KIM, P. Experimental observation of the quantum hall effect and berry’s phase in graphene. **nature**, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 201–204, 2005.

Apêndices

APÊNDICE A – RUDIMENTOS DA ESTRUTURA DOS SÓLIDOS

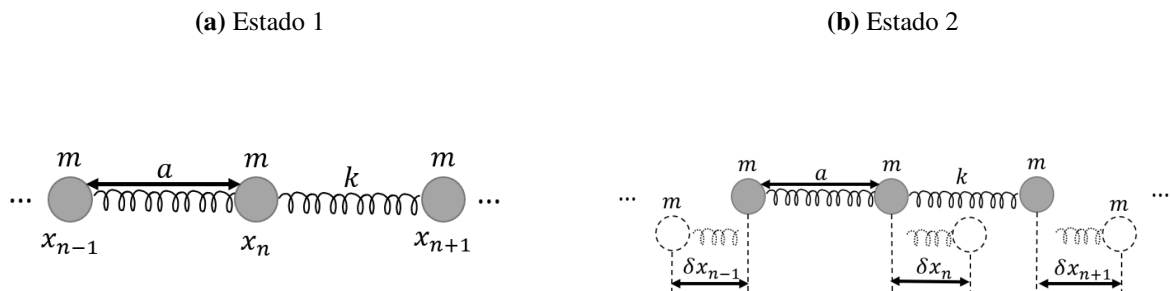
A.1 A zona de Brillouin

A zona de Brillouin surge como consequência das soluções descritivas à vibração dos sólidos, isto é, considerando uma cadeia monoatômica, harmônica e unidimensional de n átomos (figura 9), que está em vibração¹, temos que a posição do n -ésimo átomo deslocado de sua posição de equilíbrio é dada por:

$$\delta x_n = x_n - x_n^{eq},$$

em que x_n é a posição do n -ésimo átomo, x_n^{eq} é a posição de equilíbrio de um n -ésimo átomo e δx_n é a variação infinitesimal do átomo em relação a sua posição de equilíbrio (SIMON, 2013).

Figura 9 – Cadeias monoatômicas, harmônicas e unidimensionais de partículas de massa m idênticas, em que a é a distância entre os átomos (também definida como parâmetro de rede), k é a constante elástica da mola e $\delta x_{n\pm 1}$ é a posição de equilíbrio do n -ésimo átomo.



Fonte: Elaboração própria.

Agora, lembrando que a energia potencial elástica é

$$V_{tot} = \sum_i V_i = \sum_i \frac{1}{2} k (x_{i+1} - x_i)^2,$$

a força resultante aplicada a n -ésima partícula fica:

$$F_n = -\frac{\partial V_{tot}}{\partial x_n} = k(\delta x_{n+1} + \delta x_{n-1} - 2\delta x_n).$$

Ou ainda, através da segunda lei de Newton:

$$\begin{aligned} F_n = m(\delta \ddot{x}_n) &= k(\delta x_{n+1} - \delta x_n) - k(-\delta x_{n-1} + \delta x_n) \\ &= k(\delta x_{n+1} + \delta x_{n-1} - 2\delta x_n) \quad \forall n \in \mathbb{Z}. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

¹ O motivo de modelarmos o problema como se houvessem molas entre os átomos é que, para qualquer sistema oscilatório em um regime de pequenas oscilações, seu comportamento é análogo ao de um sistema massa mola, e esse tipo de sistema possui soluções analíticas mais fáceis de resolver.

De modo que temos as contribuições de força dos primeiros vizinhos contidas dentro dos parênteses que faz produto com K .

A cadeia ser monoatômica e harmônica nos leva a considerar que os átomos oscilam com a mesma frequência. Por sua vez, isso nos leva a considerar os ansatz do Modelo de Debye, para a cadeia como sendo um *Modo Normal*² (SIMON, 2013). Ou seja, como estamos lidando com oscilações, podemos supor para δx_0 soluções do tipo: $\delta x_0 = Ae^{i\omega t}$, em que A é a amplitude da oscilação e ω o vetor de onda (ou frequência angular). Logo, o primeiro vizinho deve ter solução $\delta x_1 = Ae^{i\omega t} e^{i\phi}$, pois é uma condição dos *modos normais* que os átomos não precisam oscilar necessariamente em fase. No que se segue, por mera conveniência, vamos adotar uma forma equivalente de escrever a fase ϕ , como sendo: $\phi = -ka$. Contudo, a solução para o modo normal deve ser

$$\delta x_n = Ae^{i\omega t - ikna}, \quad (\text{A.2})$$

com ω e k sendo, respectivamente, a frequência e o número de onda associado a fase.

As perguntas fundamentais a se fazer agora são: qual é a relação de dispersão? Como a frequência ω depende do vetor de onda k ? Se substituirmos a equação (A.2) na segunda lei de Newton (equação (A.1)), teremos a relação de dispersão para vibrações nos sólidos, a saber:

$$\begin{aligned} -\omega^2 Ae^{i\omega t - ikna} &= \frac{k}{m} (Ae^{i\omega t} e^{-ika(n+1)} + Ae^{i\omega t} e^{-ika(n-1)} - 2Ae^{i\omega t} e^{-ikan}) \\ \Rightarrow -\omega^2 e^{-ikna} &= \frac{k}{m} (e^{-ikna} e^{-ika} + e^{-ikna} e^{ika} - 2e^{-ikna}) \\ \Rightarrow \omega^2 &= -\frac{k}{m} (e^{-ika} + e^{ika} - 2). \end{aligned}$$

Sabendo que

$$\cos(nx) = \frac{e^{inx} + e^{-inx}}{2} \quad e \quad \text{sen}^2(nx) = \frac{1 - \cos(2nx)}{2},$$

então, temos que:

$$\omega^2 = \frac{2k}{m} (1 - \cos(ka)) = \frac{4k}{m} \text{sen}^2\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (\text{A.3})$$

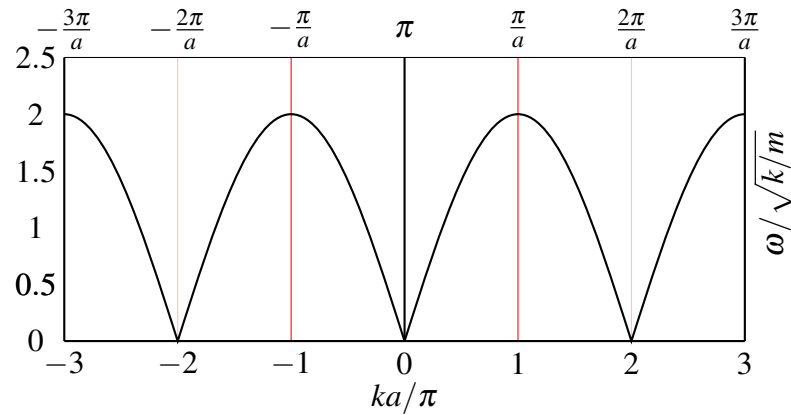
$$\omega = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \left| \text{sen}\left(\frac{ka}{2}\right) \right|. \quad (\text{A.4})$$

Assim, a relação de dispersão envolve uma função seno. Ora, funções senoidais são periódicas, nesse sentido, com uma operação do tipo $k \rightarrow k + 2\pi/a \mid k \in [-\pi/a, \pi/a]$ na função seno, nós obtemos o mesmo valor para ω . Portanto, basta que $k \in [-\pi/a, \pi/a]$ pra obtermos valores de ω no *espaço recíproco* (também chamado de *espaço-k*). Isso é uma zona de Brillouin.

A primeira zona de Brillouin é o nome dado para as células de Wigner-Seitz do espaço recíproco, recebe esse nome em homenagem a seu inventor Leon Brillouin. Ela possui como característica principal ser simétrica em torno do ponto $k = 0$. A região limitada por $k = \pm\pi/a$ é o

² Os Modos Normais são excitações coletivas na estrutura dos sólidos, onde os átomos oscilam com a mesma frequência.

Figura 10 – Relação de dispersão vibracional para uma cadeia monoatômica, harmônica e unidimensional. Na extremidade esquerda temos os valores ω em relação a k . A região delimitada pelo intervalo $k = [-\pi/a, \pi/a]$ é a primeira zona de Brillouin.



Fonte: Elaboração própria.

limite dessa zona de Brillouin. De outro modo, adotando uma abordagem conceitual, poderíamos dizer que:

Conceito 1. A primeira zona de Brillouin é uma região do espaço- k aos arredores de $k = 0$ e limitada por dois extremos, cujo as propriedades física fornece informação para todo o sólido e para um espaço recíproco.

A.2 A Rede Recíproca

Na seção anterior, vimos que a solução para uma cadeia monoatômica, harmônica e unidimensional vale a solução (A.2), e que na figura 10 é possível obter o mesmo valor de ω , por exemplo, com um deslocamento $2\pi/a$, ou seja, mostrando que também existe uma periodicidade em um espaço recíproco. Isso pode ser abordado de forma analítica fazendo a operação $k \rightarrow k + 2\pi/a$ na solução (A.2), isto é,

$$\begin{aligned} \delta x_n &= A e^{i\omega t - i(k+2\pi/a)na} = A e^{i\omega t - ikna - i2\pi n} = A e^{i\omega t - ikna} e^{-i2\pi n} \\ \Rightarrow \delta x_n &= A e^{i\omega t - ikna} \Leftrightarrow e^{-i2\pi n} = 1, \forall n \in \mathbb{N}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Essa condição tem que valer para que a relação de dispersão seja (A.3) e, junto a isso, as constatações verificadas na figura 10. Nesse sentido, o conjunto que contém todos os valores possíveis de k não é suficiente para garantir a periodicidade do espaço recíproco, mas existe um subconjunto deste que satisfazem a condição $e^{-i2\pi n} = 1$. Esse conjunto é dado por: $k' = k + K$, tal que $K := m2\pi/a$. Além disso, deve-se notar que a posição do átomo não se altera, isso significa que ondas com diferentes comprimentos de onda podem ser associadas de modo equivalente para a mesma vibração, tal fenômeno é denominado de *Aliasing*.

Tanto a cadeia unidimensional de posição $x_n = na$ trabalhada quanto o espaço recíproco, satisfazem a definição de rede de Bravais. Logo, podemos definir analiticamente a rede recíproca

como sendo

$$e^{iKx_n} = 1, \quad \forall m, n \in \mathbb{Z}. \quad (\text{A.6})$$

As equações (A.3) e (A.5) valem para infinitos valores de k , mas podemos supor a condição de contorno periódica $\delta x_1 = \delta x_N$ e, desse modo, discretizar a cadeia, o que por sua vez discretiza os k 's possíveis, isto é,

$$\begin{aligned} \delta x_1 &= \delta x_N \\ \Rightarrow Ae^{i\omega t} &= Ae^{i(\omega t - kNa)} \Rightarrow e^{ikNa} = 1. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Mas, $e^{-i2\pi n} = 1$, portanto:

$$k = \frac{n2\pi}{Na}, \quad (\text{A.8})$$

onde n é a posição do n -ésimo átomo e N o número total de átomos. Ou ainda, sabendo que $L = Na$ é o comprimento total da cadeia, temos que

$$k = \frac{n2\pi}{L}. \quad (\text{A.9})$$

A.2.1 A rede recíproca no espaço 3D

No caso tri dimensional, todas as características descritas para o 1D se preservam. No entanto, agora não lidaremos unicamente com o número de onda k e a posição x_n , mas sim com um *vetor de onda* e um *vetor posição*, ou seja $k \rightarrow \mathbf{k}$ e $x_n \rightarrow r$. Mas, como as condições de rede são satisfeitas, então $x_n \rightarrow \mathbf{R}$, onde \mathbf{R} é vetor da rede de Bravais. Com isso, temos que a definição analítica (A.6) fica:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1, \quad (\text{A.10})$$

para todo \mathbf{R} na rede Bravais. Uma descrição conceitual de rede recíproca, poderia ser dita da seguinte maneira:

Conceito 2. *O subconjunto de vetores \mathbf{K} define uma rede no espaço recíproco, denominada de **rede recíproca**. Ela é uma rede de Bravais e é recíproca a rede \mathbf{R} do espaço real, e deve satisfazer a relação $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$. Investigando as propriedades de uma obtém-se informações da outra.*

A rede recíproca atende a condição de rede de Bravais, como já mencionado. Então, podemos encontrar os vetores primitivos (descritos pela letra \mathbf{b}) dessa rede recíproca. Como vimos, a rede recíproca \mathbf{K} para o caso unidimensional tem vetor primitivo $\mathbf{b} = 2\pi/a$, para um caso mais geral, os vetores primitivos podem ser dados por³:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (\text{A.11})$$

³ A validade dessa propriedade pode ser verificada notando que $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{R} = 2\pi m_i$ com $\mathbf{R} = \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{a}_j$, satisfaz a condição (A.10).

sendo δ_{ij} a delta de Kronecker. Podemos, ainda, construir \mathbf{b}_i 's que satisfaçam (A.12), de modo usual temos:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (\text{A.12})$$

(ASHCROFT; MERMIN et al., 2011; SIMON, 2013). Contudo, a rede recíproca para um caso tri dimensional é

$$\mathbf{K} = \sum_j^3 m_j \mathbf{b}_j \quad m_j \in \mathbb{Z}. \quad (\text{A.13})$$

APÊNDICE B – A EQUAÇÃO DE DIRAC E AS PROPRIEDADES ALGÉBRICAS DAS MATRIZES DE PAULI E DIRAC-PAULI

B.1 Equação de Dirac

Afim de solucionar os problemas gerados pela não linearidade das equações de Klein-Gordon, Dirac propôs que o hamiltoniano fosse tomado da seguinte forma¹:

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2, \quad (\text{B.1})$$

onde $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ e, $\boldsymbol{\alpha}$ e β são coeficientes a se determinar. Substituindo a eq. (B.1) na equação de Schrodinger na forma

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi, \quad (\text{B.2})$$

podemos constatar que $\boldsymbol{\alpha}$ e β devem satisfazer as seguintes condições:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i &= 2\delta_{i,j} \\ \alpha_i\beta + \beta\alpha_i &= 0 \\ \alpha_i^2 &= \beta^2 = 1 \end{aligned} \right\} i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.3})$$

para que seja consistente com $E^2 = \vec{p}^2 + m^2$. Além disso, das relações (B.3), podemos constatar também que $\boldsymbol{\alpha}$ e β não podem ser número, pois não comutam, e nem devem ser elementos de uma álgebra de Grassmann (NETO, 2017), pois, se fosse o caso, α_i^2 e β^2 deveriam ser iguais a zero. Desse modo, concluímos que $\boldsymbol{\alpha}$ e β só podem ser matrizes e, além disso, devem ser hermitianas, pois o operador H é hermitiano.

Ora, se os coeficientes são matrizes, então Ψ deve ser uma matriz coluna que satisfaça a equação de Dirac (B.1). Tal matriz possui uma natureza spinorial, e é representado por uma matriz coluna de dimensões 4x4, a saber:

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_4 \end{bmatrix},$$

em que Ψ é denominado de spinor de Dirac ou bi-spinor.

¹ Paul Dirac publicou em 1928 seus dois artigos que buscavam solucionar alguns dos problemas teóricos da nova mecânica quântica que vinha sendo desenvolvida ((DIRAC, 1928a) e (DIRAC, 1928b)), isto é: quando a teoria era aplicada ao problema da estrutura do átomo com elétrons de carga pontual, obtinha-se resultados teóricos inconsistentes com os experimentais. Ele o faz apontando as inconsistências de teorias anteriores e fornecendo uma nova equação e suas soluções diferenciais, soluções essas, que trouxeram um grande impacto no meio e, por conseguinte, acarretando em uma grande mudança epistemológica no entendimento de partículas, com seu trabalho de 1931 ("Quantised singularities in the eletromagnetic field").

B.1.1 Matrizes de Dirac

Como vimos anteriormente, α_i e β anti-comutam entre si e devem ser matrizes hermitianas, logo, como o quadrado dessas duas matrizes é a unidade, então seus autovalores devem ser ± 1 . Desse modo, podemos diagonalizar apenas uma das 4 matrizes², será escolhido diagonalizar β .

Partindo das condições (B.3), temos que:

$$\alpha_i \beta = -\alpha_i \beta \Rightarrow \beta = -\alpha_i \beta \alpha_i$$

e

$$\text{tr} \beta = \text{tr}(-\alpha_i \beta \alpha_i) = \text{tr}(-\beta) \Rightarrow \text{tr} \beta = 0.$$

Analogamente, podemos combinar as condições (B.22) e obter o mesmo resultado com α_i , ou seja:

$$\text{tr} \alpha_i = 0.$$

Como o traço é a soma dos autovalores, concluímos que a dimensão das matrizes deve ser par. Porém, podemos descartar $d = 2$, pois qualquer matriz 2×2 pode ser descrita pelas matrizes de Pauli³, e o número máximo de matrizes que anticomutam é 3. As matrizes de spin de Pauli são:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

Sendo assim, insuficientes para satisfazer as 6 condições descritas em (B.3).

A menor dimensão possível para as matrizes de Dirac é $d = 4$, e existe mais de um conjunto que satisfazem essa e as outras 10 condições vistas anteriormente. Neste trabalho, adotamos a representação

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad e \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.5})$$

para a forma das matrizes que satisfazem as condições mencionadas, denominada representação de Dirac-Pauli.

B.1.2 Covariância da Equação de Dirac

As equações (B.1) e (B.2) podem ser combinadas a serem rescritas da seguinte forma:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = (-i \hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + \beta m c^2) \psi. \quad (\text{B.6})$$

² Isso decorre da propriedade de comutação das matrizes diagonais, e como sabemos, as matrizes abordadas anti-comutam entre si. Por esse mesmo argumento da comutação, a matriz escolhida também não pode ser múltiplo da identidade.

³ Algumas das propriedades das matrizes de Pauli e Dirac são exploradas no apêndice B.

A equação (B.6) ao ser multiplicada pela esquerda por β e ser manipulada algebricamente, se obtém a equação de Dirac na forma covariante⁴, dada por:

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m)\psi = 0 \quad (\mu = 0, \dots, 3), \quad (\text{B.7})$$

em que $\psi_\alpha(\mathbf{x})$ ($\alpha = 1, \dots, 4$) representa as funções spinoriais complexas da matriz Ψ ; $\partial_\mu = (\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \nabla)$ são operadores diferenciais na forma quadridimensional e $\gamma^\mu \equiv (\beta, \beta \boldsymbol{\alpha})$ são denominadas as Matrizes de Dirac. As possíveis representações de γ^μ podem ser obtidas utilizando as matrizes (B.5) e suas propriedades (ver apêndice B). Contudo, utilizando uma expressão simplética, as matrizes de Dirac ficam sendo $\gamma^\mu = (\gamma^0, \boldsymbol{\gamma}) = (\gamma^0, \gamma^1, \gamma^2, \gamma^3)$, onde

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad \gamma^i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^i \\ -\sigma^i & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.8})$$

É conveniente, neste momento, fazermos uma observação a respeito da Eq. (B.7): ela não serve apenas para o elétron, mas também para qualquer partícula massiva (ou não) de spin $\frac{1}{2}$, ou seja, partículas fermiônicas.

Para finalizar a seção, vamos mostrar uma outra representação da Eq. (B.7), em termo do operador momento. Partindo de (B.7), podemos expressá-la da seguinte forma:

$$(\gamma^\mu \hat{p}_\mu - m)\psi = (\gamma^0 \hat{p}^0 - \vec{\gamma} \cdot \hat{\mathbf{p}} - m)\psi = 0, \quad (\text{B.9})$$

tal que $p_\mu \equiv -i\partial_\mu$ denominamos de quadrioperador-momento covariante.

B.2 Sobre as Matrizes de Pauli e Dirac-Pauli

As matrizes de Pauli surgem em seu trabalho intitulado *On the hydrogen spectrum from the standpoint of the new quantum mechanics*⁵, publicado na *Zeitschrift für Physik* em janeiro de 1926 (JR, 1988). Já as matrizes de Dirac, foram introduzidas no artigo *The Quantum Theory of the Electron pt. I*, em *Proceedings of the Royal Society of London*, no ano de 1928 (DIRAC, 1928a). Não é nosso objetivo aqui fazer uma análise histórica/sociológica ou mesmo física das contribuições de W. Pauli e P. Dirac, mas sim abordar as propriedades algébricas que suas matrizes satisfazem, a fim de posteriormente relacioná-las as matrizes de Dirac-Pauli. Para isso, não será feito alusão a seus artigos ou suas notações, optando-se pelo uso da notação mais comumente vista em livros didáticos como (CARUSO; OGURI, 2016; NETO, 2017).

⁴ A rigor, não é possível concluir que esta (ou qualquer equação) seja covariante apenas por estar escrita na forma quadridimensional, sendo necessário, ainda, verificar como o spinor ψ se transforma. No entanto, como a equação (B.7) de fato é covariante, iremos assumir isso. Para mais detalhes sobre a demonstração da covariância desta equação, consultar a referência (NETO, 2017, pág. 49-50).

⁵ O artigo original de Pauli é intitulado de *Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt tier neuen Quantenmechanik*, para consulta deste trabalho foi utilizado uma versão traduzida para o inglês do artigo original em alemão.

B.2.1 Matrizes de Pauli

As matrizes de Pauli são:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.10})$$

Com elas, podemos verificar como as relações de *anti-comutação*, *comutação*, *hermiticidade*, seu *determinante* e *traço*, são satisfeitas. Isso será feito a seguir⁶.

- **Anticomutação**

Partindo de (B.10), chega-se a:

$$\begin{aligned} \sigma_1^2 &= \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \mathbf{1} \\ \Rightarrow \sigma_i^2 &= \mathbf{1}, \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

onde $\mathbf{1}$ é a matriz identidade e $i = 1, 2, 3$. Além disso, o resultado (B.11) implica que os autovalores devem ser ± 1 . Agora, fazendo operações do tipo $\sigma_i \sigma_j$, com $i, j = 1, 2, 3$, obtêm-se:

$$\sigma_i \sigma_j = -\sigma_j \sigma_i \mid i \neq j. \quad (\text{B.12})$$

Juntando os resultados (B.11) e (B.12), podemos representá-los através da definição de anti-comutador para dois operadores A e B diferentes, a saber $\{A, B\} \equiv AB + BA$, ou seja:

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}\mathbf{1}, \quad (\text{B.13})$$

sendo δ_{ij} a delta de Kronecker.

- **Comutação:**

Através das operações $\sigma_i \sigma_j$, obtêm-se:

$$\begin{aligned} \sigma_1 \sigma_2 &= i\sigma_3, \quad \sigma_1 \sigma_3 = -i\sigma_2, \quad \sigma_2 \sigma_3 = i\sigma_1; \\ \sigma_2 \sigma_1 &= -i\sigma_3, \quad \sigma_3 \sigma_1 = i\sigma_2, \quad \sigma_3 \sigma_2 = -i\sigma_1. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Sendo $[A, B] \equiv AB - BA$ a definição do comutador, podemos escrever os resultados (B.14) de uma forma mais simples e geral, isto é,

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k. \quad (\text{B.15})$$

donde ε_{ijk} é o tensor de Levi-Civita.

⁶ A referência (BULBUL; SEZER; GREINER, 2000) aborda os resultados mostrados a seguir de forma ainda mais explícita.

- **Determinante e traço**

Calculando os determinantes das matrizes (B.10), tem-se:

$$\begin{aligned} \det \sigma_1 &= \det \sigma_2 = \det \sigma_3 = -1 \\ \Rightarrow \det \sigma_i &= -1 \quad (i = 1, 2, 3). \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

E seu traço é:

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\sigma_1) &= \text{Tr}(\sigma_2) = \text{Tr}(\sigma_3) = 0 \\ \Rightarrow \text{Tr}(\sigma_i) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

- **A inversa**

Uma matriz \mathbf{A} é dita inversível, a grosso modo, se $\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{1}$ e $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{1}$. A matriz inversa pode ser obtida através da relação:

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{\det \mathbf{A}} \text{adj}(\mathbf{A}) \mid \mathbf{A} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}. \quad (\text{B.18})$$

Desse modo, temos para as matrizes de Pauli:

$$\sigma_i^{-1} = \sigma_i. \quad (\text{B.19})$$

- **Hermiticidade**

Uma matriz A é dita hermitiana (ou auto-adjunta) quando $\mathbf{A} = (\mathbf{A}^T)^* = \mathbf{A}^\dagger$, isto é, quando a matriz é igual ao complexo conjugado de sua transposta⁷. Nesse sentido, temos para as matrizes (B.10) que:

$$\sigma_i^\dagger = \sigma_i^{-1} = \sigma_i. \quad (\text{B.20})$$

B.2.2 Matrizes de Dirac-Pauli

A equação de Dirac

$$H\psi = (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m) \psi, \quad (\text{B.21})$$

para ser compatível com a energia relativística $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$, necessita que:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i &= 2\delta_{ij} \\ \alpha_i \beta + \beta \alpha_i &= 0 \\ \alpha_i^2 &= \beta^2 = 1 \end{aligned} \right\} i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.22})$$

pois

$$\begin{aligned} H^2 \psi &= E^2 \psi \\ [(\alpha_i p_i + \beta m)(\alpha_j p_j + \beta m)] \psi &= (p^2 + c^2) \psi. \end{aligned}$$

⁷ O símbolo \dagger representa, por definição, justamente isso: transposto complexo conjugado.

Com isso, podemos explorar as propriedades dessas matrizes: α e β .

Os autovalores das matrizes α e β devem ser ± 1 (vide (B.22)), e como as matrizes anti-comutam entre si, apenas uma pode ser diagonalizada. No presente trabalho, decidiu-se diagonalizar β .

- **Explorando β**

Considerando os resultados (B.22), note que:

$$\alpha_i \beta = -\beta \alpha_i \Rightarrow \alpha_i \beta \alpha_i = -\beta \alpha_i^2 = -\beta .$$

Logo,

$$Tr(\alpha_i \beta \alpha_i) = Tr(\alpha_i \alpha_i \beta) = Tr(\beta) .$$

Mas $\alpha_i \beta \alpha_i = -\beta$, disso, segue-se que:

$$Tr(\beta) = Tr(-\beta) = -Tr(\beta) \Rightarrow Tr(\beta) = 0 . \quad (B.23)$$

Assim sendo, a matriz β tem a seguinte estrutura:

$$\beta = \pm \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} , \quad (B.24)$$

onde a escolha do sinal é arbitrária. Por fim, adotando β_+ , é fácil ver que

$$\beta^{-1} = \beta^\dagger = \beta . \quad (B.25)$$

- **Explorando α**

Dado que $\alpha_i \beta = -\beta \alpha_i$, obtêm-se:

$$\alpha_i \beta \beta = -\beta \alpha_i \beta \Rightarrow \alpha_i = -\beta \alpha_i \beta , \quad (B.26)$$

e disso decorre que:

$$\begin{aligned} Tr(\alpha_i) &= Tr(-\beta \alpha_i \beta) = -Tr(\beta \alpha_i \beta) = -Tr(\alpha_i) \\ \therefore Tr(\alpha_i) &= 0 . \end{aligned} \quad (B.27)$$

Conseqüentemente,

$$Tr(\beta) = Tr(\alpha_i) = 0 . \quad (B.28)$$

Para os elementos indefinidos da matriz α_i , a saber,

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} A_i & B_i \\ C_i & D_i \end{pmatrix} ,$$

podemos associar valores fazendo uso das relações $\alpha_i \beta = -\beta \alpha_i$, $\alpha_i^2 = \mathbf{1}$ e $\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 0$, e os resultados que disso advém são satisfeitos pela anti-comutação das matrizes de Pauli (resultado (B.13)), implicando que:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} . \quad (B.29)$$

Por conseguinte, sabendo que as matrizes de Dirac em sua forma quadridimensional são dadas por: $\gamma^\mu = \beta + \beta \alpha$ ($\mu = 0, \dots, 3$), podemos substituir os valores de α e β encontrados. Disso, vem:

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \gamma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\gamma^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma^3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Isto posto, a matriz γ^μ satisfaz a seguinte relação de anti-comutação:

$$\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = \gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2g^{\mu\nu} \mathbf{1}, \quad (\text{B.30})$$

onde $g^{\mu\nu}$ é o tensor métrico no espaço tempo de Minkowski, cujo a assinatura⁸ adotada no presente trabalho é $diag(+, -, -, -)$, conforme a convenção de Bjorken-Drell (BJORKEN; DRELL; KAHN, 1966, pág. 377). A métrica é tal que $g^{\mu\nu} = g_{\mu\nu}$, devido a isso, ela tem a propriedade de subir e descer o índice de um vetor qualquer na forma: $A_\mu = g_{\mu\nu} A^\nu$ e $A^\mu = g^{\mu\nu} A_\nu$, como usualmente é feito no cálculo tensorial.

⁸ A assinatura da métrica são os seus elementos da diagonal principal.

APÊNDICE C – FORMALISMO DE SEGUNDA QUANTIZAÇÃO

Seja \hat{H} um operador hamiltoniano de 1 partícula, e seja $|\lambda\rangle$ um auto-vetor com auto-estado ε_λ :

$$\hat{H}|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda |\lambda\rangle, \quad (\text{C.1})$$

onde λ representa o conjunto de números quânticos do auto-vetor. Para um sistema formado por 2 partículas, a primeira ideia seria trabalhar com vetores de estado do tipo $|\lambda_1, \lambda_2\rangle$, indicando o auto-valor λ_i para a i -ésima partícula. Porém, para esse caso é preciso considerar a questão da simetrização do estado físico. Assim, no caso de um sistema de bósons, a função de onda deve ser simétrica na troca de partículas, ou seja:

$$|\lambda_1, \lambda_2\rangle_B = \frac{|\lambda_1, \lambda_2\rangle + |\lambda_2, \lambda_1\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (\text{C.2})$$

Já no caso de férmions, o estado físico deve ser antissimétrico, ou seja:

$$|\lambda_1, \lambda_2\rangle_F = \frac{|\lambda_1, \lambda_2\rangle - |\lambda_2, \lambda_1\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (\text{C.3})$$

Podemos generalizar a construção acima e definir estados de “ n ” partículas, denotados por $|\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle_{F(B)}$ ¹.

Agora, seja n_i o número de partículas do sistema com energia ε_i . Seja “ N ” o número total de partículas do sistema, de modo que $N = \sum_i n_i$. Uma base conveniente para descrever esse sistema é formada pelos vetores da forma

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle. \quad (\text{C.4})$$

Vamos representar o estado físico de “ N ” partículas por meio da combinação linear:

$$|\psi\rangle = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ (n_1 + n_2 + \dots = N)}} C_{n_1, n_2, \dots} |n_1, n_2, \dots\rangle. \quad (\text{C.5})$$

C.1 Operadores de criação e aniquilação de partículas

Quando, por razões físicas, o número de partículas do sistema for variável, é útil introduzir os operadores de criação e aniquilação, que atuam nos elementos da base $|n_1, \dots, n_i, \dots\rangle$ aumentando ou diminuindo os números de ocupação $\{n_1, \dots, n_i, \dots\}$ de ± 1 (mais ou menos uma unidade):

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &\propto |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \\ \hat{a}_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &\propto |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

¹ Para mais detalhes, ver (PIZA, 2003).

Os fatores de proporcionalidade para férmions e para bósons podem ser encontrados na literatura (ver (PIZA, 2003), por exemplo). Para o caso de férmions, há uma peculiaridade: os valores possíveis dos números de ocupação n_i são 0 e 1, de modo que se $n_i = 1$, então:

$$\hat{a}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = 0. \quad (\text{C.7})$$

C.1.1 Operadores de número de ocupação

A partir dos operadores de criação e aniquilação, podemos construir operadores que contam número de partículas com uma dada energia:

$$\hat{N}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i ; \hat{N}_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle. \quad (\text{C.8})$$

C.2 Relações de comutação e anti-comutação

Para bósons, a relação de comutação dos operadores de criação e aniquilação é dada por:

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad (\text{C.9})$$

onde $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$. Também são válidas as relações:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] &= 0 \\ [\hat{a}_i, \hat{a}_j] &= 0. \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Para férmions, a relação de anti-comutação dos operadores de criação e aniquilação é dada por:

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad (\text{C.11})$$

onde $\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$. Também são válidas as relações:

$$\begin{aligned} \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} &= 0 \\ \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} &= 0. \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

C.3 Variáveis dinâmicas (observáveis)

• Operadores de 1 corpo

Operadores de 1 corpo são operadores da forma

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i, \quad (\text{C.13})$$

onde \hat{f}_i é um operador que atua apenas no espaço de Hilbert, da i -ésima partícula. Por exemplo, temos a hamiltoniana de 1 átomo: $\hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{x}_i)$.

Seja $\{|\lambda_i\rangle\}$ o conjunto dos auto-vetores de \hat{f}_i , ou seja, $\hat{f}_i|\lambda_i\rangle = f_{\lambda_i}|\lambda_i\rangle$. Seja n_{λ_i} o número de partículas com números quânticos denotados pelo índice “ λ_i ”. Para representar operadores de 1 corpo na base dos números de ocupação, é necessário calcular o elemento de matriz

$$\langle n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots | \hat{F} | n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots \rangle = \langle n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots | \sum_{i=1}^N \hat{f}_i | n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots \rangle . \quad (\text{C.14})$$

No que segue, vamos aplicar a decomposição de \hat{f}_i na base dos seus auto-vetores, isto é,

$$\hat{f}_i = \sum_i f_{\lambda_i} |\lambda_i\rangle \langle \lambda_i| . \quad (\text{C.15})$$

Como o estado $|n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots\rangle$ descreve um sistema de partículas idênticas e indistinguíveis, o auto-valor λ_i aparece com “peso” n_{λ_i} na expressão do elemento de matriz do operador \hat{f}_i :

$$\langle n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots | \hat{F} | n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots \rangle = \sum_i n_{\lambda_i} f_{\lambda_i} \langle n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots | |\lambda_i\rangle \langle \lambda_i| | n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots \rangle . \quad (\text{C.16})$$

Por outro lado, usando a propriedade de operador número, isto é, $\hat{N}_{\lambda_i} = \hat{a}_{\lambda_i}^\dagger \hat{a}_{\lambda_i}$, onde

$$\hat{N}_{\lambda_i} |n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots\rangle = n_{\lambda_i} |n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots\rangle ,$$

temos:

$$\begin{aligned} \langle n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots | \hat{F} | n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots \rangle &= \sum_i f_{\lambda_i} \hat{N}_{\lambda_i} \langle n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots | |\lambda_i\rangle \langle \lambda_i| | n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots \rangle \\ &= \langle n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots | \sum_i f_{\lambda_i} \hat{N}_{\lambda_i} | n_{\lambda_1}, \dots, n_{\lambda_i}, \dots \rangle . \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Portanto, considerando (C.15), concluímos que qualquer operador \hat{F} de 1 corpo tem a seguinte estrutura:

$$\hat{F} = \sum_{\lambda_i} f_{\lambda_i} \hat{N}_{\lambda_i} = \sum_{\lambda_i} \langle \lambda_i | \hat{f} | \lambda_i \rangle \hat{a}_{\lambda_i}^\dagger \hat{a}_{\lambda_i} . \quad (\text{C.18})$$

Anexos

ANEXO A - TABELA PERIÓDICA

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hidrogênio 1,008	2 He Hélio 4,0026	3 Li Lítio 6,94	4 Be Berílio 9,0122	5 B Boro 10,81	6 C Carbono 12,011	7 N Azoto 14,007	8 O Oxigênio 15,999	9 F Fluor 18,998	10 Ne Neón 20,180	11 Na Sódio 22,990	12 Mg Magnésio 24,305	13 Al Alumínio 26,982	14 Si Silício 28,085	15 P Fósforo 30,974	16 S Enxofre 32,06	17 Cl Cloro 35,45	18 Ar Argônio 39,948
19 K Potássio 39,098	20 Ca Cálcio 40,078	21 Sc Escândio 44,956	22 Ti Titânio 47,867	23 V Vanádio 50,942	24 Cr Cromo 51,996	25 Mn Manganês 54,938	26 Fe Ferro 55,845	27 Co Cobalto 58,933	28 Ni Níquel 58,693	29 Cu Cobre 63,546	30 Zn Zinco 65,38	31 Ga Gálio 69,723	32 Ge Germanio 72,630	33 As Arsênio 74,922	34 Se Selênio 78,971	35 Br Bromo 79,904	36 Kr Cripton 83,798
37 Rb Rubídio 85,468	38 Sr Estrôncio 87,62	39 Y Ítrio 88,906	40 Zr Zircônio 91,224	41 Nb Níbio 92,906	42 Mo Molibdênio 95,95	43 Tc Técnicio (98)	44 Ru Rutênio 101,07	45 Rh Ródio 102,91	46 Pd Paládio 106,42	47 Ag Prata 107,87	48 Cd Cádmio 112,41	49 In Índio 114,82	50 Sn Estanho 118,71	51 Sb Antimônio 121,76	52 Te Telúrio 127,60	53 I Iodo 126,90	54 Xe Xenônio 131,29
55 Cs Césio 132,91	56 Ba Bário 137,33	57-71 Lantânio	72 Hf Háfnio 178,49	73 Ta Tântalo 180,95	74 W Tungstênio 183,84	75 Re Rênio 186,21	76 Os Osmio 190,23	77 Ir Iridio 192,22	78 Pt Platina 195,08	79 Au Ouro 196,97	80 Hg Mercúrio 200,59	81 Tl Talio 204,38	82 Pb Chumbo 207,2	83 Bi Bismuto 208,98	84 Po Polônio (209)	85 At Astato (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Frâncio (223)	88 Ra Rádio (226)	89-103 Atômio	104 Rf Rutherfordio (261)	105 Db Dubnio (268)	106 Sg Seabórgio (269)	107 Bh Bório (270)	108 Hs Hássio (271)	109 Mt Meitnério (278)	110 Ds Darmstádio (281)	111 Rg Roentgênio (282)	112 Cn Copernício (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Fleróvio (289)	115 Mc Moscóvio (290)	116 Lv Livermório (293)	117 Ts Tennesso (294)	118 Og Oganéssio (294)
89 Ac Actínio (227)	90 Th Tório 232,04	91 Pa Protactínio 231,04	92 U Urânio 238,03	93 Np Neptúnio (237)	94 Pu Plutônio (244)	95 Am Americio (243)	96 Cm Cúrio (247)	97 Bk Berkelio (247)	98 Cf Califórnio (251)	99 Es Ermistério (252)	100 Fm Fermio (257)	101 Md Mendelévio (258)	102 No Nobelio (259)	103 Lr Laurêncio (266)	69 Tm Tulio 168,93	70 Yb Ítérbio 173,05	71 Lu Lutécio 174,97

C Sólido

Hg Líquido

H Gás

Rf Desconhecido

Metal

- Metal alcalino
- Metal alcalinoterroso
- Lantanídeo
- Actinídeo
- Metal de transição
- Post-transition metals

Semimetal

Não metal

- Não metais
- Gás nobre

Para os elementos sem isótopos estáveis, o número de massa do isótopo com a meia-vida mais longa está entre parênteses.

Fonte: ptable.com



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO PARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS E EDUCAÇÃO
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

