

PGF5110 - Estado Sólido I

Lista de exercícios 3 - 2017 (entrega em 8/11/2017)

1. Tight-binding para sistemas π -conjugados:

Em sala, vimos que a aproximação de Hückel para sistemas π -conjugados é equivalente a uma aproximação de tight-binding de um elétron por sítio. O modelo de Hückel consiste em: (i) considerar apenas um orbital π por átomo de carbono i ($|\phi_i^\pi\rangle$); (ii) considerar que as integrais de transferência $\alpha = \langle \phi_i^\pi | H_\Pi | \phi_i^\pi \rangle < 0$ (mesmo orbital) e $\beta = \langle \phi_i^\pi | H_\Pi | \phi_{i\pm 1}^\pi \rangle < 0$ (primeiros vizinhos) são iguais para todos os orbitais e as integrais de overlap $S = \langle \phi_i^\pi | \phi_{i\pm 1}^\pi \rangle$ são desprezadas.

Monte e resolva os determinantes seculares para os seguintes sistemas π -conjugados:

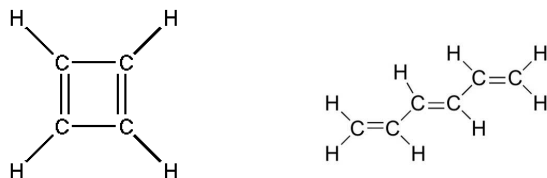
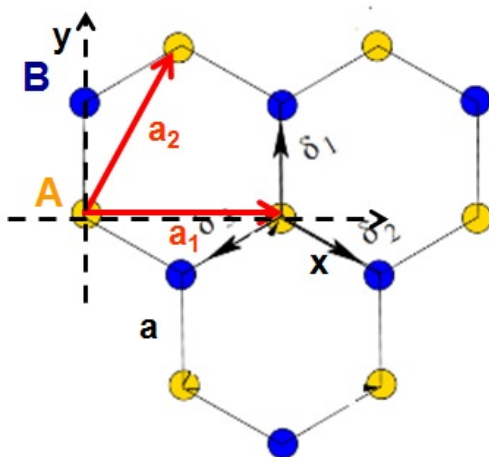


Figura 1.1: (a) Ciclo-butadieno (b) Hexatrieno.

Para cada caso, calcule e ordene os níveis de energia (lembrando que $\alpha, \beta < 0!$) e determine a ocupação de cada nível. Determine também a *Energia de Ligação* de cada molécula, definida como a soma das energias dos elétrons na molécula.

2. Grafeno I: 1a Zona de Brillouin

Considere os vetores primitivos da rede do grafeno no sistema de coordenadas mostrado na figura abaixo (obtidos na Tarefa 9). Assuma que os pontos da rede de Bravais (triangular) estão centrados na subrede A.



(a) Escreva os vetores primitivos \mathbf{A}_1 e \mathbf{A}_2 da rede re-

cíproca. Mostre que a rede recíproca também é triangular e que um sítio tem seis primeiros vizinhos.

(b) Construa a 1ª Zona de Brillouin e mostre que ela forma um hexágono. Calcule o comprimento do lado do hexágono no espaço recíproco em termos do inverso do parâmetro de rede a do grafeno.

(c) Escolha um sistema de coordenadas com origem no centro da 1ª Zona de Brillouin ($q_x = 0, q_y = 0$) e calcule as coordenadas $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$ dos vértices do hexágono ($\mathbf{q}_{v=1,6}$) e dos pontos médios M ($\mathbf{q}_{M=1,6}$) de cada um dos lados.

(d) Considere um dos vértices da 1ª Zona de Brillouin e mostre que é possível chegar a outros dois vértices com translações do tipo $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{A}_1 + m_2 \mathbf{A}_2$ com m_1 e m_2 inteiros. Isto faz com que estes três vértices sejam *equivalentes*. Mostre que os três vértices restantes não são equivalentes ao primeiro (ou seja, não existe um vetor de translação \mathbf{G} que os conecte). Com isso, conclua que os 6 vértices do hexágono que forma a 1ª Zona de Brillouin se dividem em dois tipos de pontos equivalentes, K e K' .

3. Grafeno II - Tight-binding com 2os vizinhos -

Vamos considerar agora o cálculo de tight-binding para grafeno incluindo os 2os vizinhos. Para simplificar, use o sistema de coordenadas definido na questão anterior.

(a) Construa as funções de Bloch $\Psi_{\mathbf{q}}^{(A)}(\mathbf{r})$ e $\Psi_{\mathbf{q}}^{(B)}(\mathbf{r})$ envolvendo orbitais $\phi_{A(B)}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ das subredes A e B do grafeno que servirão como base.

(b) Assumindo que as energias dos orbitais atômicos são iguais a ϵ_0 , calcule os elementos de matriz do Hamiltoniano $H = H_{at} + \Delta V$ nesta base:

$$H_{\mathbf{q}}^{i,j} = \int (\Psi_{\mathbf{q}}^{(i)}(\mathbf{r}))^* H \Psi_{\mathbf{q}}^{(j)}(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r}$$

considerando as integrais de transferência do mesmo sítio ($\Delta\epsilon$) e de primeiros (t_1) e segundos (t_2) vizinhos na rede. Lembre que o primeiro vizinho de um átomo na subrede A é um átomo na subrede B e vice-versa.

Dica: use o fator $\gamma_{\mathbf{q}} = 1 + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)}$ que você calculou na Tarefa 9.

(c) Diagonalize o Hamiltoniano 2x2 resultante.

$$\mathcal{H}_{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{q}}^{A,A} & H_{\mathbf{q}}^{A,B} \\ H_{\mathbf{q}}^{B,A} & H_{\mathbf{q}}^{B,B} \end{pmatrix},$$

e obtenha as energias das bandas $E_{\pm}(\mathbf{q})$ (normalizada pelo número N de sítios no sistema) em termos de ϵ_0 , t_1 , t_2 e da integral de overlap

$$S_{AB} = \int (\phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} + \boldsymbol{\delta}_B))^* \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^2\mathbf{r} .$$

onde $\boldsymbol{\delta}_B$ é o vetor que liga um átomo na subrede A (ponto da rede de Bravais) ao átomo na subrede B.

- (d) Considerando $\epsilon_0 = 0$, $\Delta\epsilon = 0$ e $S_{AB} = 0$, faça plots 3D de $E_{\pm}(\mathbf{q})/t_1$ para $t_2 = 0$ e $t_2 = 0.1t_1$. Use Python, Mathematica, Julia, etc (anexe o código-fonte e a figura).

4. Grafeno III - Cones de Dirac - Considere as energias das duas bandas ($E_+(\mathbf{q})$ e $E_-(\mathbf{q})$) calculadas

no exercício anterior com $\epsilon_0 = 0$, $S_{AB} = 0$ e $t_2 = 0$.

- (a) Mostre que o gap $\Delta E = E_+(\mathbf{q}) - E_-(\mathbf{q})$ é zero nos vértices (\mathbf{q}_K e $\mathbf{q}_{K'}$) da 1ZB.
- (b) Escolha as coordenadas \mathbf{q}_K de um dos vértices (calculadas na Questão 2) e mostre que, para deslocamentos pequenos em torno deste ponto ($\delta\mathbf{q} = \mathbf{q} - \mathbf{q}_K$) as bandas $E_{\pm}(\delta\mathbf{q})$ formam *cones* com vértices em $\delta\mathbf{q} = 0$.
- (c) Mostre que, do resultado anterior, decorre que a dispersão é típica de “férmions relativísticos sem massa” do tipo $E_{\pm}(\delta\mathbf{q}) = \pm\hbar v_F |\delta\mathbf{q}|$. Calcule v_F em termos dos parâmetros do modelo.