

PGF5110 - Estado Sólido I

Lista de exercícios 3 - 2018 (entrega em 5/11/2018)

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 consistem em: (i) considerar apenas um orbital π por átomo de carbono i ($|\phi_i^\pi\rangle$); (ii) considerar que a 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 de 4 átomos de carbono:

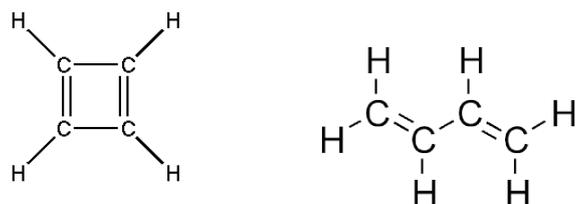


Figura 1.1: (a) Ciclo-butadieno C_4H_4 (b) butadieno C_4H_6 .

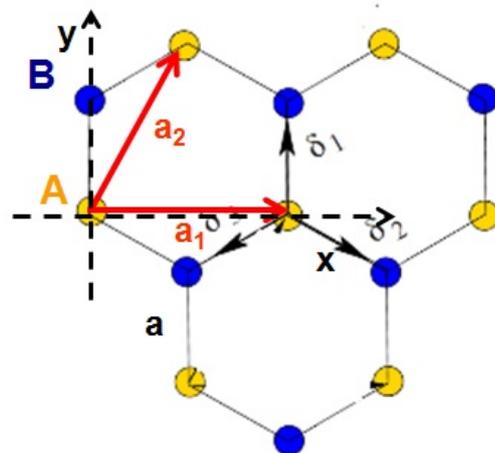
As fórmulas químicas são parecidas mas veremos que a estrutura de níveis é completamente diferente.

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.

Discuta qual o efeito da ligação $C - C$ extra na estrutura de orbitais moleculares do ciclo-butadieno.

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.



- Escreva os vetores primitivos \mathbf{A}_1 e \mathbf{A}_2 da rede recíproca. Mostre que a rede recíproca também é triangular e que um sítio tem seis primeiros vizinhos.
- 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.
- Escolha um sistema de coordenadas com origem no centro da 1ZB ($q_x = 0, q_y = 0$) 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.
- Considere um dos vértices da 1ZB 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 este 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 dos hexágono que forma a 1ZB 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.

- 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 $H = H_{\text{at}} + \Delta V$ nesta base:

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

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. Para os termos diagonais, repita os passos da Tarefa 11.

- (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 o seu programa preferido (MatLab, Octave, Python, Mathematica, Julia, etc.) e 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.