



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA
LUSOFONIA AFRO-BRASILEIRA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA - ICEN
CURSO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

EMÍLIA DE SOUSA UCHÔA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS BORDAS NO ESPECTRO DE FITAS
DE LIEB**

ACARAPE

2020

EMÍLIA DE SOUSA UCHÔA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS BORDAS NO ESPECTRO DE FITAS DE LIEB

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Física do Instituto de Ciências Exatas e da Natureza - ICEN da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciatura em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Silvia Helena Roberto de Sena

ACARAPE

2020

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Uchôa, Emilia de Sousa.

U17e

Estudo da influência das bordas no espectro de fitas de Lieb /
Emilia de Sousa Uchôa. - Redenção, 2021.
54f: il.

Monografia - Curso de Física, Instituto de Ciências Exatas e da
Natureza, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia
Afro-Brasileira, Redenção, 2021.

Orientadora: Prof.^a Dra. Silvia Helena Roberto de Sena.

1. Física. 2. Espectro de Energia. 3. Fitas de Lieb. I.
Título

CE/UF/BSCA

CDD 541

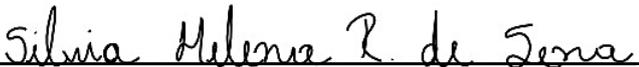
EMÍLIA DE SOUSA UCHÔA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS BORDAS NO ESPECTRO DE FITAS DE LIEB

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Física do Instituto de Ciências Exatas e da Natureza - ICEN da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciatura em Física.

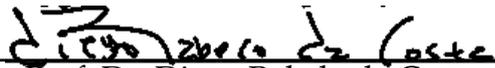
Aprovada em: 29/01/2021

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Silvia Helena Roberto de Sena (Orientadora)

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)



Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa
Universidade Federal do Ceará - UFC



Ms. Wellisson Pires Lima
Doutorando do Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física - UFC

À minha família, por sua capacidade de acreditar e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação manifestaram em mim a vontade de seguir em frente na minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e todas as oportunidades concedidas a mim. Pela saúde e força que têm me sustentado nos momentos difíceis.

Sou inteiramente grata a minha mãe, Liduina de Sousa Uchôa, que sempre foi mãe e pai, que nunca me deixou faltar o essencial e sempre fez de tudo para que eu pudesse me dedicar aos estudos, sem ela nada disso seria possível. A ela dedico todo este trabalho, agradeço por estar comigo sempre, me ajudando e encontrando soluções quando eu julgava não mais encontrá-las.

Agradeço a toda minha família, em especial, Maria Vitória, Lavínia, Alice Maria, Ísis, Valkíria e Davi, que são as luzes da minha vida. Assim como minhas primas, D'Ávila, Juliana, Marina e Nádia, que acompanharam minha caminhada e torcem sempre por mim.

Agradeço aos meus professores, Prof. Dra. Silvia Helena Roberto de Sena, Prof. Dr. Michel Lopes Granjeiro, Prof. Dra. Cinthia Marques Magalhães Pashoal, Prof. Dr. João Philipe Macedo Braga, Prof. Dr. Aristeu Rosendo Pontes Lima, Prof. Dra. Mylene Ribeiro Moura Miranda, Prof. Dr. Levi Rodrigues Leite, Prof. Dr. Aurélio Wildson Teixeira de Noronha, que contribuíram para minha formação, agradeço por toda disponibilidade e vontade em ajudar os alunos que buscam aprender.

Em especial, agradeço a minha orientadora, Prof. Dra. Silvia Helena Roberto de Sena, que sempre foi para mim, um modelo a ser seguido, a ela toda minha admiração e respeito. Sou grata por todos os ensinamentos, paciência, comprometimento e por confiar em mim. Obrigada por me inspirar, de forma pessoal e profissional, encontro em minha orientadora uma mulher forte e inteligente capaz de conquistar o que desejar.

Agradeço também ao Dr. Diego Rabelo da Costa e Ms. Wellisson Pires Lima, por aceitarem fazer parte da banca avaliadora, sou grata pela contribuição de ambos no desenvolvimento e aperfeiçoamento deste trabalho. Ao Wellisson por me ajudar sempre que precisei e pela paciência em me ensinar de forma simples e didática.

Sou grata ao Grupo de Ensino, Pesquisa e Popularização da Astronomia e Astrofísica (GEPPAA) por toda a experiência que o grupo me proporcionou, a ele dedico maior parte de minha evolução pessoal e acadêmica, foi no GEPPAA que consegui amadurecer e me transformar na pessoa que sou hoje. Agradeço ao Prof. Dr. Michel Lopes Granjeiro por ter me orientado em meu primeiro projeto de iniciação científica,

Projeto FísicAstro: o ensino de Física por meio da Astronomia, por ter acompanhado meu crescimento desde a primeira disciplina do curso às últimas. Prof. Michel obrigada por compartilhar momentos especiais e nos tratar como família, pois é isso que somos no GEPPAA, uma família.

Sou grata aos meus amigos, Mazé Galvão, Lucas Santos e Veridiano Araújo, por vivenciar comigo momentos de alegria e também alguns de tristeza, nos ajudando e buscando melhorar a cada novo semestre, foram nestes momentos que nossa amizade se mostrou ainda mais essencial em minha vida.

Ao Mateus, por estar ao meu lado durante toda minha jornada acadêmica, me ajudando e me dando forças para continuar. Obrigada por acreditar em meu potencial e nunca me deixar desistir no meio do caminho.

Por fim, agradeço a minha melhor amiga, Clara, por estar comigo desde antes do ingresso no ensino superior. Obrigada por nossa cumplicidade e respeito mútuo, por me entender tão bem e me ajudar sempre que preciso.

“Se vi mais longe, foi por estar sobre ombros
de gigantes”

(Isaac Newton)

RESUMO

Desde o isolamento do grafeno em 2004, a comunidade acadêmica tem se empenhado bastante na investigação de materiais bidimensionais (2D). Sabe-se que a geometria da rede cristalina é um fator chave para sua estrutura de bandas eletrônica. Isso levou à investigação teórica de possíveis cristais projetados com geometrias que levassem às propriedades físicas desejadas. Nesse contexto, a rede de Lieb, uma estrutura 2D quadrada de borda centrada, não existente em materiais conhecidos, mas que pode ser projetada, apresenta bandas de energia exóticas. Sua estrutura de bandas eletrônica é caracterizada por duas bandas formando um cone de Dirac e uma terceira banda plana. Como o estudo do espectro eletrônico é fundamental para a compreensão das propriedades físicas de um sistema, o método *Tight-Binding* foi aplicado para obter o espectro de energia da rede infinita de Lieb, comparando os resultados com a aproximação contínua para o regime de baixas energias. Os efeitos de tamanho finito no espectro eletrônico também foram investigados através do estudo de fitas com três tipos diferentes de bordas: retas, barbadadas e assimétricas. Os resultados mostram que os modos planos persistem, mas o cone de Dirac é removido e um *gap* aparece no espectro para fitas com bordas barbadadas e assimétricas.

Palavras-chave: Rede de Lieb. Espectro Eletrônico. *Tight-Binding*.

ABSTRACT

Since the isolation of graphene in 2004, the academic community has been putting a great deal of effort into investigating two-dimensional (2D) materials. It is known that the geometry of the crystal lattice is a key factor for their electronic band structure. This led to theoretical investigation of possible designed crystals with desired geometries and interesting physical properties. In this context, the Lieb lattice, a 2D edge-centered square lattice, presents exotic energy bands. This lattice does not exist in nature, but it has been recently realized in photonic and cold atoms systems. Its electronic band structure is characterized by two bands forming a Dirac cone and a third flat band. The flat band was shown to present robustness even in the presence of magnetic field and disorder. Since the study of the electronic spectrum is fundamental for understanding the physical properties of a system, the Tight-Binding method was applied to obtain the energy spectrum of the infinite Lieb lattice, comparing the results with the continuous approximation for the low energy regime. The finite size effects on the electronic spectrum was also investigated by studying ribbons with three types of edges: straight, bearded and asymmetry edges. The results show that the flat modes persists, but the Dirac cone is removed and a gap appears in the spectrum for ribbons with bearded and asymmetry edges.

Keywords: Lieb Lattice. Electronic Spectrum. Tight-Binding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rede de Lieb, estrutura 2D quadrada de borda centrada. Constituída por três sítios não equivalentes: A, B e c, os símbolos de cor vermelha representam os sítios do tipo A, os verdes representam os sítios do tipo B e os azuis representam os sítios do tipo C.	14
Figura 2 – Representação dos (a) arranjo (i) e (b) arranjo (ii).	15
Figura 3 – Representação do arranjo (iii)	16
Figura 4 – Estrutura do Poliacetileno com célula unitária limitada pela caixa com linha pontilhadas, mostrando dois tipos de sítios, A e B.	20
Figura 5 – Dispersão de energia do Poliacetileno, obtida pela Eq. (2.42). Linha sólida (pontilhada) representa o valor de energia tomando o sinal + (-) na Eq. (2.42).	23
Figura 6 – Representação da rede de Lieb formada pelos sítios A(bolinhas vermelhas), B(bolinhas rosas) e C(bolinhas azuis) não equivalentes. \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos. t é o parâmetro de hopping para os primeiros vizinhos e t' é o parâmetro de hopping para os segundos vizinhos. . . .	26
Figura 7 – Representação da primeira ZB da rede de Lieb. O triângulo tracejado representa a zona de alta simetria formada pelos pontos M (símbolos vermelhos), Γ (símbolos lilás) e X (símbolos verdes). \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca.	27
Figura 8 – (a) Espectro eletrônico para rede infinita de Lieb obtida por meio do cálculo TB; (b) Representação da dispersão de energia ao longo do triângulo tracejado que conecta os pontos de alta simetria	31
Figura 9 – Comparação dos espectros de energia usando o modelo TB (linha preta) e modelo contínuo (linha vermelha) para rede de Lieb infinita	33
Figura 10 – Fitas de Lieb com diferentes tipos de bordas: (a) borda reta, (b) borda barbada e (c) borda assimétrica. Os símbolos vermelhos representam os sítios do tipo A, os verdes do tipo B e os azuis do tipo C. Destacamos abaixo de cada borda a contagem de número de linhas.	34
Figura 11 – Espectro das fitas de Lieb com modelo TB para o caso borda reta (a) com $N = 11$, (b) com $N = 51$, borda barbada (c) com $N = 11$, (d) com $N = 51$, borda assimétrica (e) com $N = 11$ e (f) com $N = 51$	46

Figura 12 – Resultados encontrados na Ref. [18].	47
Figura 13 – Comparação dos espectros das fitas de Lieb com modelo TB e aproximação contínua, representadas pelas linhas azuis e as linhas tracejadas respectivamente, com bordas (a) retas, (b) barbadas e (c) assimétricas	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	MODELO <i>TIGHT-BINDING</i>	17
2.1	Modelo <i>Tight-Binding</i>	17
2.2	Estrutura eletrônica do Poliacetileno	19
3	REDE DE LIEB	25
3.1	Rede de Lieb	25
3.2	Espectro eletrônico de Lieb	28
3.3	Modelo contínuo para rede de Lieb	32
4	NANOFITAS DE LIEB	34
4.1	Nanofitas de Lieb	34
4.2	<i>Tight-binding</i> para nanofitas de Lieb	35
4.2.1	<i>Borda Barbada</i>	39
4.2.2	<i>Borda Reta</i>	40
4.2.3	<i>Borda Assimétrica</i>	40
4.3	Modelo contínuo para nanofitas de Lieb	41
4.3.1	<i>Borda Barbada</i>	43
4.3.2	<i>Borda Reta</i>	44
4.3.3	<i>Borda Assimétrica</i>	44
4.4	Resultados	45
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	50
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

A Física do estado sólido é uma abrangente área da Física que entre vários tópicos englobados também se dedica ao estudo dos cristais, que são sólidos com estrutura periódica da rede de Bravais [1, 2, 3]. Dentro desse contexto, uma nova classe de sólidos cristalinos vem chamando bastante atenção desde no início do século, os materiais bidimensionais (2D). Este trabalho se dedica ao estudo do espectro eletrônico de uma estrutura 2D recentemente produzida, a rede de Lieb [4].

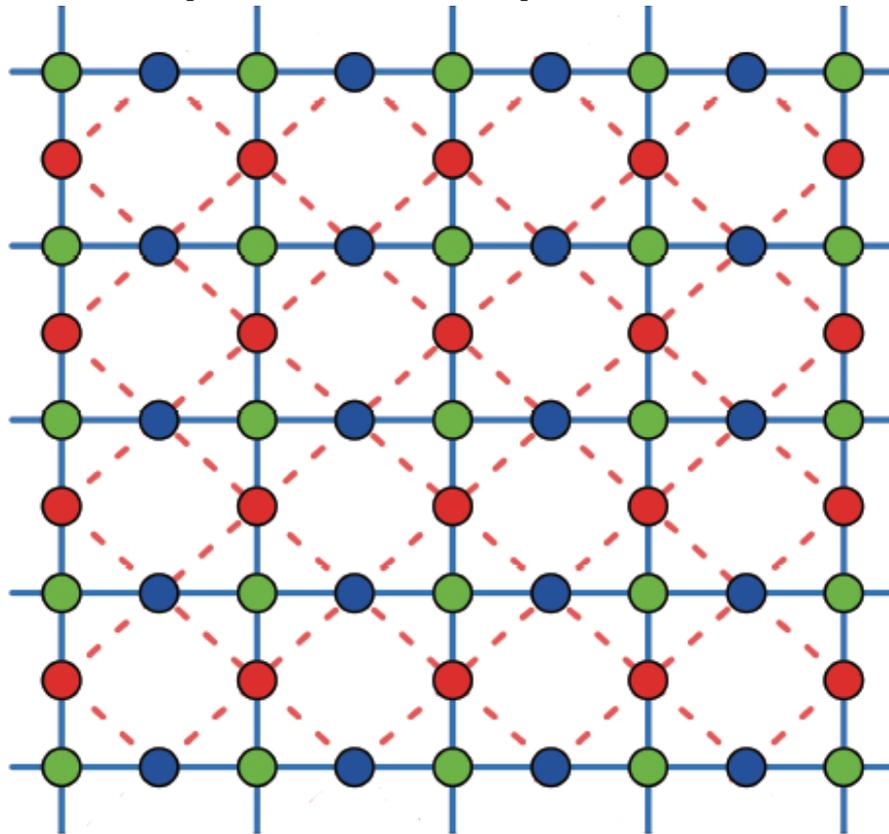
Os materiais 2D estão sendo alvo de pesquisas para seu investimento na indústria eletrônica, devido a suas propriedades físicas. Estes materiais são, em geral, formados por uma única camada de átomos, tendo assim uma espessura mínima, o que era considerado experimentalmente impossível até a realização [5], tendo em vista que um dos materiais 2D que mais se destaca dentro dessa grande família é o grafeno, que em 2004 foi isolado e vem chamando a atenção da comunidade acadêmica por ser um semicondutor de *gap* nulo e apresentar bandas de energia cônicas [6, 7]. A geometria desses materiais é um fator chave para a estrutura de banda eletrônica dos mesmos, pois algumas geometrias específicas dão origem a novas e exóticas bandas de energia, desta forma isso levou à investigação teórica de possíveis cristais projetados com geometrias desejadas e propriedades físicas interessantes [8].

Encontrar as energias permitidas de um cristal é fundamental para o estudo de suas propriedades eletrônicas. Dentre os modelos usados para a obtenção, a estrutura eletrônica de cristais o modelo *tight-binding* (TB) se destaca por sua simplicidade e poder de apresentar bons resultados quando comparados com cálculos *ab initio*. O modelo TB lida com a superposição de funções de onda atômica, sendo conhecido também como combinação linear de orbitais atômicos. Em suma, este método fornece um modo instrutivo de se visualizar níveis de Bloch, tomando a função de Bloch como sendo uma combinação de funções de onda atômicas somadas sobre todas as N células do cristal, onde o número de funções pode ser pequeno comparado com o número de ondas planas [1, 9]. Os valores de energia de um elétron em um cristal são obtidos resolvendo uma equação conhecida como equação secular. Esses autovalores de energia são uma função periódica na rede recíproca, que pode ser descrita dentro da primeira zona de Brillouin.

Pensando em cristais com geometrias favoráveis destacamos a rede de Lieb, que é o análogo 2D da rede tridimensional (3D) exibida pelos perovskitas [19]. A rede de Lieb

é uma estrutura 2D quadrada (ver Fig.1), cuja o espectro é caracterizado por cones de Dirac cruzados por uma banda plana, foi recentemente realizada em sistemas de átomos frios e redes fotônicas [11, 12, 13, 14, 15]. A realização experimental e caracterização de uma rede de Lieb é mostrada de três formas distintas: (i) um arranjo formado por Cu(111) confinado por moléculas de monóxido de carbono (Fig. 2a); (ii) um arranjo formado por Estanho (Sn) na superfície Al(100) (Fig. 2b); e (iii) um arranjo formado a base de ligantes orgânicos (Fig. 3).

Figura 1 – Rede de Lieb, estrutura 2D quadrada de borda centrada. Constituída por três sítios não equivalentes: A, B e c, os símbolos de cor vermelha representam os sítios do tipo A, os verdes representam os sítios do tipo B e os azuis representam os sítios do tipo C.

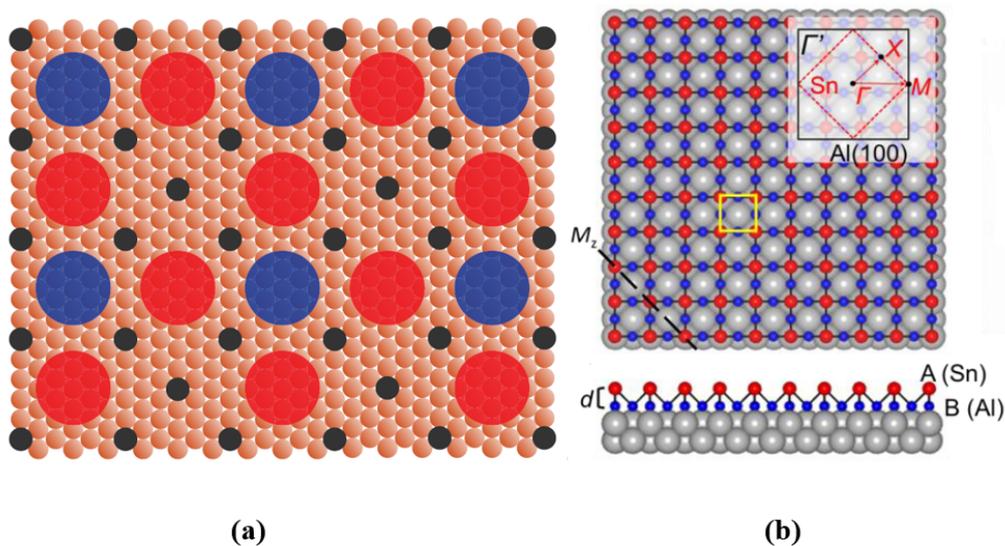


Fonte: Retirada da Ref. [18]

No primeiro arranjo, a estrutura de Lieb é formada pelos elétrons na superfície de Cu(111) confinados por uma série de moléculas de monóxido de carbono [4]. Usando o tunelamento de varredura microscópica, espectroscopia e mapeamento da função de onda, foi confirmada que a estrutura eletrônica prevista da rede de Lieb [8]. No segundo caso, foi realizado um sistema 2D composto por uma camada de estanho em um substrato

de alumínio através de epitaxia por feixe molecular. O arranjo de átomos de Sn na superfície Al(100) forma uma rede de Lieb estabilizada com fivela. A estrutura desse sistema também foi caracterizada experimentalmente usando espectroscopia de varredura por tunelamento e espectroscopia de fotoemissão com resolução de ângulo [16]. Por fim, destacamos também a realização da rede de Lieb em orgânicos covalentes com estruturas de topologia ajustável. Com base nos cálculos de primeiros princípios, previu-se que as duas estruturas orgânicas covalentes existentes $sp^2C - COF$ e $sp^2N - COF$ são realmente as duas primeiras realizações materiais da rede de Lieb à base de ligantes orgânicos [17].

Figura 2 – Representação dos (a) arranjo (i) e (b) arranjo (ii).



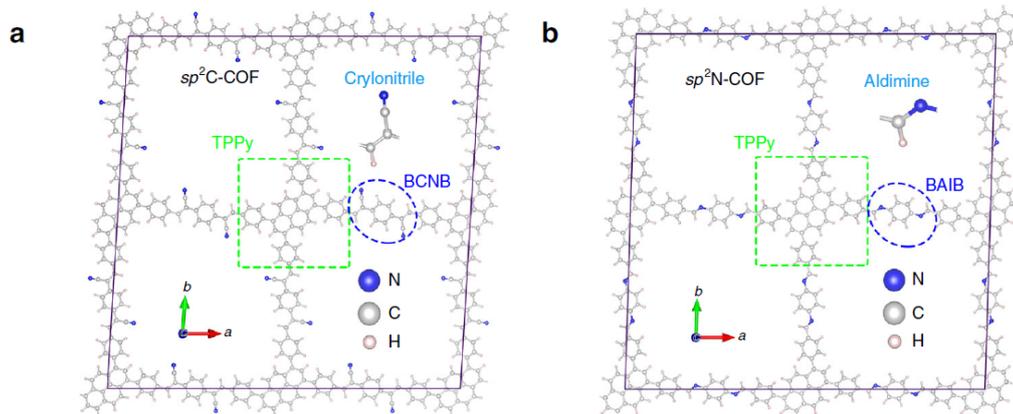
Fonte: Retirada da referência [16]

A Fig. 2(a) representa o arranjo geométrico de moléculas de Carbono CO(preto) em uma superfície de Cobre Cu(111) para gerar uma rede de Lieb eletrônica. Os círculos vermelho e azul correspondem aos sites de borda e canto na estrutura geométrica da rede de Lieb. Temos ao lado, Fig. 2(b), uma vista superior e lateral da treliça de Lieb com fivela compreendendo Estanho Sn em uma superestrutura e os átomos de Alumínio Al mais altos do substrato Al (100). As bolas vermelhas e azuis (cinza) representam os átomos de Sn e os de Al (de superfície), respectivamente. A célula unitária é indicada pelo quadrado amarelo. A zona de Brillouin (BZ) é mostrada como a inserção na vista superior.

A Fig. 3 mostra as vistas superiores de (a) $sp^2C - COF$ e (b) $sp^2N - COF$ em uma supercélula 2×2 . O canto (TPPy) e a borda (BCNB ou BAIB) são marcados pelos quadrados tracejados em verde e elipses tracejados em azul, respectivamente.

A capacidade de realizar artificialmente estruturas e materiais com a simetria

Figura 3 – Representação do arranjo (iii)



Fonte: Retirada da Ref. [17]

da rede de Lieb despertou o interesse pela investigação de possíveis propriedades físicas interessantes. Nesse sentido, dedicaremos esse trabalho ao estudo do espectro eletrônico dessa rede. No Capítulo 2 apresentaremos o modelo TB estabelecendo o passo-a-passo de como se dá sua aplicação e como exemplo calcularemos a estrutura de bandas do poliacetileno pela aproximação TB. No Capítulo 3 encontraremos o espectro de energia para rede de Lieb infinita, usando o modelo TB e o modelo contínuo, para então compararmos os resultados encontrados. No Capítulo 4 será apresentado as nanofitas de Lieb com diferentes tipos de bordas, sendo elas: bordas retas, bordas barbadadas e bordas assimétricas. No Capítulo 5 explicitaremos algumas conclusões com respeito a trabalho aqui desenvolvido e as perspectivas para trabalhos futuros.

2 MODELO *TIGHT-BINDING*

Neste capítulo iremos apresentar o modelo TB, e outras propriedades derivadas, como por exemplo, para calcular a estrutura de bandas eletrônicas de um cristal. Em seguida aplicaremos este modelo para obter os autovalores de energia para o Poliacetileno como exemplo, para que no próximo capítulo possamos usá-lo para adquirir a estrutura eletrônica da rede de Lieb, alvo de nosso estudo.

2.1 Modelo *Tight-Binding*

O cálculo para se obter a estrutura de bandas pode ser feito de forma simples e elegante usando o modelo TB, que significa ligação forte. Este método consiste em usar combinações lineares de orbitais atômicos.

Considere um sólido cristalino, devido à simetria translacional da célula unitária na direção dos vetores da rede, qualquer função do cristal satisfaz o teorema de Bloch

$$T_{\vec{a}_i} \Psi = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \Psi, \quad (2.1)$$

onde $T_{\vec{a}_i}$ é o operador de translação ao longo da rede de vetores \vec{a}_i com $i = 1, 2, 3, \dots$. A função de Bloch é dada por:

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.2)$$

onde N é o número de células unitárias. Aplicando o teorema de Bloch:

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} + \vec{a} - \vec{R}), \quad (2.3)$$

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}}}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{a})} \varphi_j(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{a})). \quad (2.4)$$

Encontramos que :

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.5)$$

Usando a condição de contorno periódica de Born-Von Karman, que são um conjunto de condições de fronteira que são frequentemente escolhidas para aproximar um sistema grande (infinito) usando uma pequena peça chamada célula unitária.

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \phi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.6)$$

onde $N_i = N^{1/3}$, já que $N = N_1 N_2 N_3$ é o número total de células primitivas no cristal. Na Eq. (2.5) tem-se que

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r} + N_i \vec{a}_i) = e^{i\vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.7)$$

Desta forma, obtemos que

$$e^{i\vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i} = 1. \quad (2.8)$$

As autofunções de um sólido são expressadas como combinações lineares de funções de Bloch, tal como

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.9)$$

onde $C_{jj'}(\vec{k})$ são os coeficientes a serem determinados. O j -ésimo autovalor $E_j(\vec{k})$ é dada por:

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} = \frac{\int \Psi_j^* H \Psi_j dr}{\int \Psi_j^* \Psi_j dr}. \quad (2.10)$$

Substituindo a Eq. (2.9) na Eq. (2.10), obtemos

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \phi_j | H | \phi_{j'} \rangle}{\sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle}, \quad (2.11)$$

que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}, \quad (2.12)$$

onde $H_{jj'}(\vec{k})$ é a matriz de transferência e $S_{jj'}(\vec{k})$ é a matriz de overlap, com a aplicação dessas matrizes, temos que, ao olharmos da perspectiva dos átomos $\vec{R}(\vec{R}')$, podemos considerar somente a contribuição dos átomos $\vec{R}'(\vec{R})$ que são os vizinhos mais próximos, de modo que, para melhorar os resultados, podemos considerar os segundos vizinhos e assim sucessivamente. Agora, note que o coeficiente C_{ij}^* também é uma função de \vec{k} e assim C_{ij}^* é determinado para cada \vec{k} . Então quando tomamos uma derivada parcial com respeito aos coeficientes C_{ij}^* , obtemos

$$\frac{\partial E_j}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j'=1}^n H_{jj'} C_{ij'} \sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'} - \sum_{j'=1}^n H_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'} \sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij'}}{(\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'})^2}. \quad (2.13)$$

Usando a condição para obtermos um mínimo local

$$\frac{\partial E_j}{\partial C_{ij}^*} = 0, \quad (2.14)$$

e multiplicando ambos os lados por $\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}$, obtemos:

$$\sum_{j'=1}^n H_{jj'} C_{ij'} = E_j(k) \sum_{j'=1}^n S_{jj'} C_{ij'}. \quad (2.15)$$

Temos então que $HC_i = E_i SC_i$, de forma que

$$[H - E_i S] C_i = 0, \quad (2.16)$$

se a matriz inversa existir obteríamos o caso trivial, onde os coeficientes C_i seriam todos iguais a zero, logo só há autofunções quando a matriz inversa não existir, isto é equivalente a tomar o determinante igual a zero.

$$\det[H - E_i S] = 0. \quad (2.17)$$

Esta equação é chamada de equação secular, cuja soluções nos fornecem todos os autovalores de E_i para um dado \vec{k} . Assim, para se obter a relação de dispersão de energia deve-se resolver a equação secular 2.17. Para maiores detalhes sugere-se a leitura do capítulo 2 do livro *Physical Properties of Carbon Nanotubes* [9].

2.2 Estrutura eletrônica do Poliacetileno

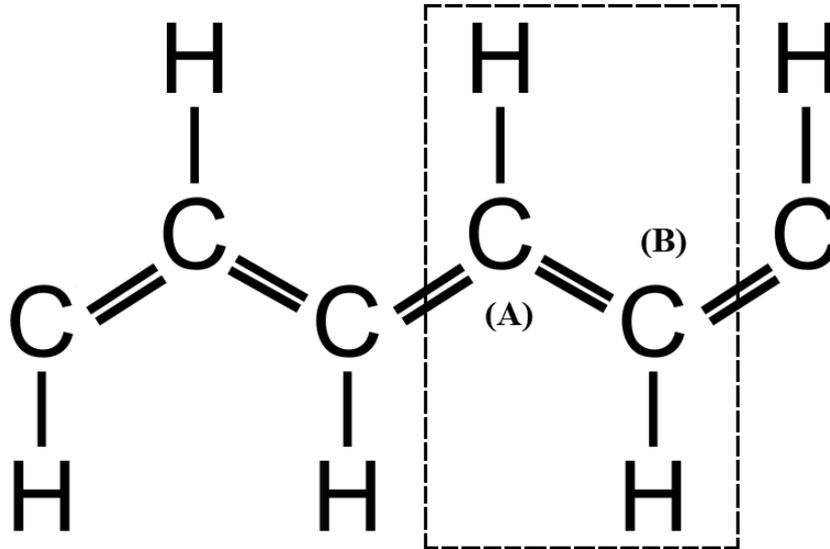
Como visto na seção anterior, com o método de TB obtemos os autovalores de energia resolvendo a equação secular, no entanto, não é trivial mostrar a relação de dispersão de energia em toda faixa de valores de \vec{k} em um sólido. Para se obter a estrutura de bandas devemos de início especificar a célula unitária e os vetores unitários \vec{a}_i , depois especificar as coordenadas dos átomos na célula unitária e selecionar n orbitais atômicos que são considerados no cálculo, evidenciar a zona de Brillouin e os vetores da rede recíproca \vec{b}_i . Então para cada \vec{k} , deve-se calcular a matriz de transferência H_{ij} e a matriz de overlap S_{ij} , e assim, após realizar este procedimento deve-se resolver a equação secular para obter finalmente os autovalores de energia E_i .

Como exemplo inicial vamos agora aplicar o procedimento descrito para o caso do Poliacetileno. A célula unitária do poliacetileno está representada na Fig. 9 sendo delimitada pela caixa pontilhada. Essa estrutura é mapeada numa rede 1D.

Note que a figura mostra dois carbonos não equivalentes A e B na célula unitária correspondente. A rede de vetores unitários \vec{a}_i e a rede recíproca de vetores \vec{b}_i são dados por:

$$\vec{a}_i = (a, 0, 0)$$

Figura 4 – Estrutura do Poliacetileno com célula unitária limitada pela caixa com linha pontilhadas, mostrando dois tipos de sítios, A e B.



e

$$\vec{b}_i = \left(\frac{a}{2\pi}, 0, 0 \right). \quad (2.18)$$

Os vetores \vec{b}_i são encontrados utilizando a seguinte equação:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_z}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_z)}. \quad (2.19)$$

A zona de Brillouin corresponde a:

$$-\frac{a}{\pi} < k < \frac{a}{\pi}. \quad (2.20)$$

Os orbitais atômicos de Bloch dos átomos A e B são dados pela Eq. (2.21), onde o somatório é realizado sobre a coordenada R do local do átomo, para os átomos de carbono A ou B.

$$\phi_j(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (2.21)$$

com $(\alpha = A, B)$. A matriz de transferência H_{ij} e a matriz de overlap S_{ij} são obtidas resolvendo as seguintes expressões:

$$H_{jj'} = \langle \phi_j | H | \phi_{j'} \rangle, \quad (2.22)$$

$$S_{jj'} = \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle. \quad (2.23)$$

As duas representações matriciais ficam:

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

e

$$S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Onde os elementos diagonais da matriz de transferência são obtidos da seguinte forma:

$$H_{AA}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}') | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) \rangle, \quad (2.26)$$

$$H_{BB}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \varphi_B(\vec{R} - \vec{R}') | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}) \rangle. \quad (2.27)$$

A contribuição máxima para os elementos da matriz H_{AA} e H_{BB} vem quando $R = R'$, isso nos dá a própria energia do orbital do nível $2p$, desta forma os termos do somatório quando $R = R' \pm a$, com n inteiro, serão negligenciados pela ordem de aproximação. Desta forma, temos os seguintes valores para os elementos da matriz H_{AA} e H_{BB} , respectivamente:

$$H_{AA}(\vec{r}) = H_{BB}(\vec{r}) = E_{2p}. \quad (2.28)$$

A contribuição máxima para o elemento da matriz H_{AB} vem quando os átomos A e B são vizinhos mais próximos, e assim, no somatório sobre R' consideramos apenas os casos em que $R' = R \pm \frac{a}{2}$ e negligenciamos os demais termos:

$$H_{AB}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}}^N \left[e^{\frac{ika}{2}} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R} - a/2) \rangle + e^{\frac{-ika}{2}} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R} + a/2) \rangle \right], \quad (2.29)$$

o que leva a seguinte expressão:

$$H_{AB}(\vec{r}) = 2t \cos\left(\frac{ka}{2}\right), \quad (2.30)$$

onde t é a integral de transferência, dada por:

$$t = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R} \pm a/2) \rangle. \quad (2.31)$$

A matriz de transferência é hermitiana, desta forma o elemento da matriz H_{BA} é obtido pela relação do conjugado hermitiano, assim:

$$H_{AB} = H_{BA}^*. \quad (2.32)$$

Os elementos da matriz de overlap são obtidos da seguinte forma:

$$S_{AA}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'}^N e^{i\vec{k} \cdot (R-R')} \left\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}') \middle| \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) \right\rangle, \quad (2.33)$$

e

$$S_{BB}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}-\vec{R}')} \left\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}') \middle| \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) \right\rangle. \quad (2.34)$$

A contribuição máxima para os elementos das matrizes S_{AA} e S_{BB} vem quando $R = R'$, isso nos dá as seguintes expressões para os elementos da matriz de overlap S_{AA} e S_{BB} :

$$S_{AA}(\vec{r}) = S_{BB}(\vec{r}) = 1. \quad (2.35)$$

Considerando que há uma sobreposição de B com relação a A, temos que o elemento da matriz de overlap S_{AB} dado por:

$$S_{AB}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}}^N \left[e^{\frac{ika}{2}} \left\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) \middle| \varphi_B(\vec{r} - \vec{R} - a/2) \right\rangle + e^{-\frac{ika}{2}} \left\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) \middle| \varphi_B(\vec{r} - \vec{R} + a/2) \right\rangle \right], \quad (2.36)$$

resultando em:

$$S_{AB}(\vec{r}) = 2S \cos\left(\frac{ka}{2}\right), \quad (2.37)$$

onde S é a integral de overlap, dada por:

$$S = \left\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) \middle| \varphi_B(\vec{r} - \vec{R} \pm a/2) \right\rangle. \quad (2.38)$$

Vamos definir a função $f(\vec{k})$ de forma a ter as seguintes expressões:

$$f(\vec{k}) = 2 \cos\left(\frac{ka}{2}\right), \quad (2.39)$$

de forma que podemos reescrever as Eq. (2.24) e Eq. (2.25) como sendo:

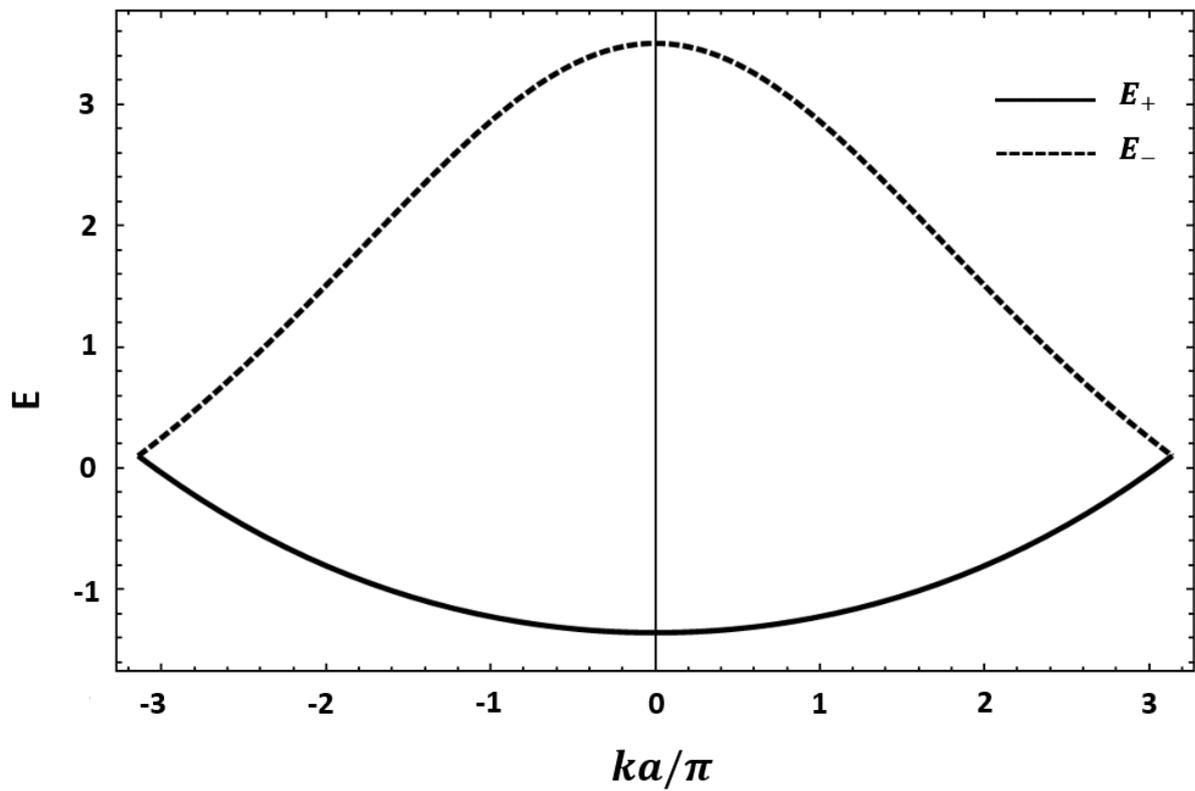
$$H = \begin{pmatrix} E_{2p} & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & E_{2p} \end{pmatrix}, \quad (2.40)$$

$$S = \begin{pmatrix} E_{2p} & S f(\vec{k}) \\ S f^*(\vec{k}) & E_{2p} \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

A função $f(\vec{k})$ é uma função real, onde $f(\vec{k})$ é iR . Usando a equação secular obtemos a seguinte expressão para os autovalores correspondentes a energia:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{E_{2p} \pm 2t \cos(ka/2)}{1 \pm 2S \cos(ka/2)}. \quad (2.42)$$

Figura 5 – Dispersão de energia do Poliacetileno, obtida pela Eq. (2.42). Linha sólida (pontilhada) representa o valor de energia tomando o sinal + (-) na Eq. (2.42).



A Fig. 5 mostra a relação de dispersão de energia para o Poliacetileno, com valores para os parâmetros $t = -1$ eV e $s = 0,2$, o gráfico é dado em unidades de t . A dispersão de energia nos resulta em duas bandas, pois temos dois átomos na célula unitária, onde E_+ representa as energias para a Eq. (2.42) com sinal + e E_- representa as energias para a Eq. (2.42) com sinal -. A banda é uma função do tipo cosseno que apresenta concavidades diferentes e se tocam no limite da ZB.

3 REDE DE LIEB

Neste capítulo apresentaremos a rede de Lieb usando a definição de um sólido cristalino, especificando seus vetores primitivos e estudando a ZB. Então, cacularemos o espectro eletrônico para rede de Lieb infinita usando dois modelos, o modelo da aproximação TB e o modelo contínuo.

3.1 Rede de Lieb

A rede de Lieb, uma estrutura 2D quadrada de borda centrada, formada por três sítios não equivalentes, não existente em materiais conhecidos, mas que pode ser projetada, apresenta, assim como o grafeno, bandas de energia exóticas.

Uma definição indispensável na descrição de qualquer sólido cristalino é a definição da rede de Bravais, que lida diretamente com a geometria da estrutura. Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos organizados e orientados de forma que esses pontos parecem os mesmos, independentemente de onde seja observada a estrutura. Matematicamente, temos que:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (3.1)$$

onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são quaisquer vetores não coplanares, que são responsáveis por gerar ou cobrir a rede, chamados de vetores primitivos.

Evidentemente, uma vez que consideramos todos os pontos equidistantes, a rede de Bravais deve ser infinita em extensão, isso parece contradizer o real, já que os cristais são finitos por natureza. No entanto ao analisarmos seu interior a maioria dos pontos estão distantes o suficiente da superfície, de forma que os efeitos de borda podem ser desconsiderados.

Pela Fig. 6 pode-se perceber que a rede de Lieb tem os seguintes vetores primitivos

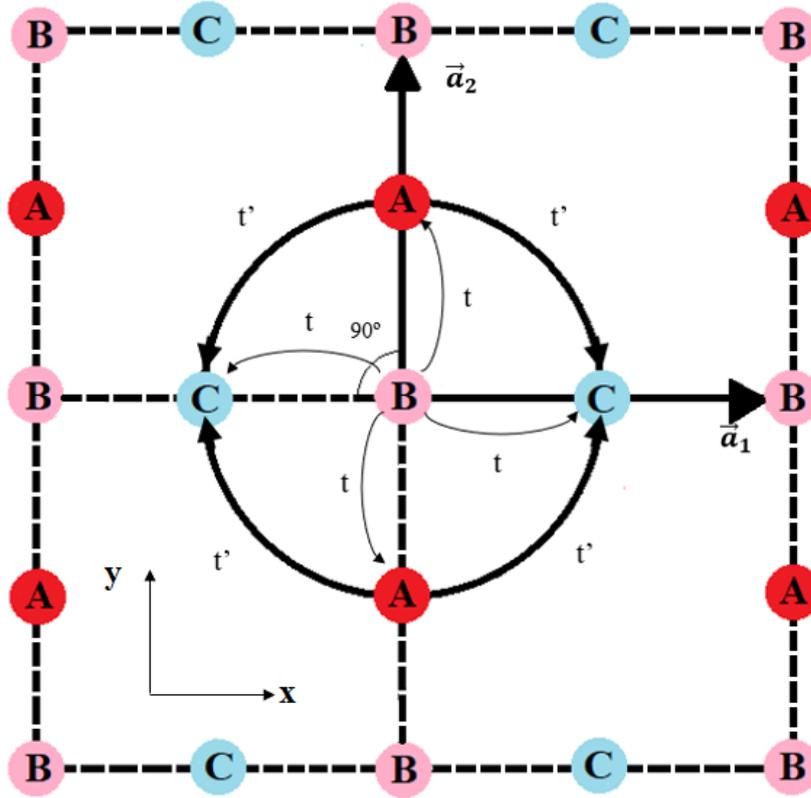
$$\vec{a}_1 = a(1,0), \quad \vec{a}_2 = a(0,1), \quad (3.2)$$

de forma que os vetores da rede recíproca são dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1). \quad (3.3)$$

O quadrado rosa pontilhado na Fig. 7 representa a primeira ZB e os vetores que geram a

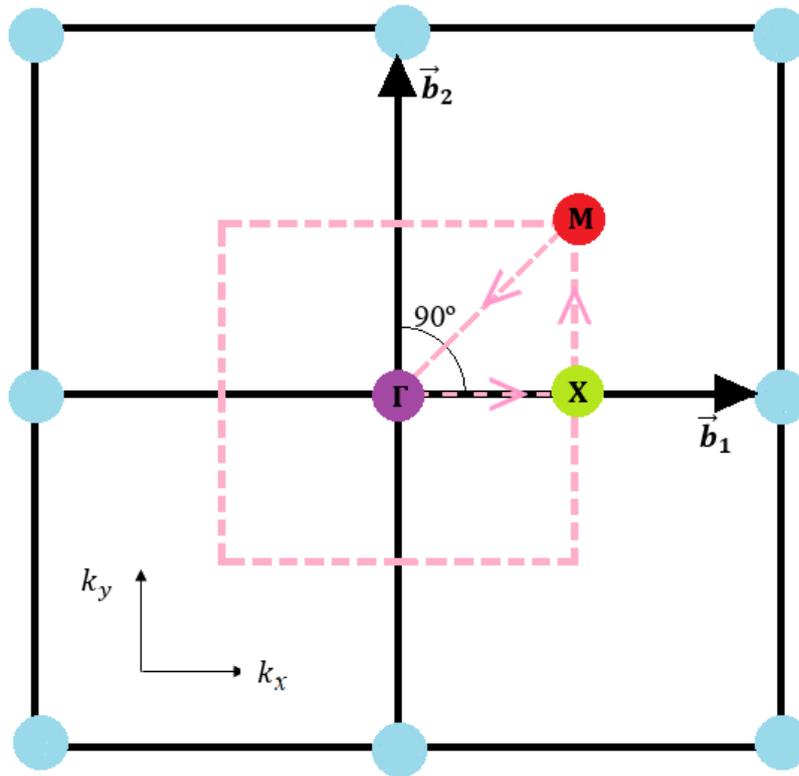
Figura 6 – Representação da rede de Lieb formada pelos sítios A (bolinhas vermelhas), B (bolinhas rosas) e C (bolinhas azuis) não equivalentes. \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos. t é o parâmetro de hopping para os primeiros vizinhos e t' é o parâmetro de hopping para os segundos vizinhos.



rede recíproca. Os pontos de alta simetria são dados por

$$\vec{\Gamma} = (0,0), \quad \vec{M} = \frac{\pi}{a}(1,1), \quad \vec{X} = \frac{\pi}{a}(1,0). \quad (3.4)$$

Figura 7 – Representação da primeira ZB da rede de Lieb. O triângulo tracejado representa a zona de alta simetria formada pelos pontos M (símbolos vermelhos), Γ (símbolos lilás) e X (símbolos verdes). \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca.



A ZB é definida como a célula unitária do espaço recíproco. Da mesma forma que a rede cristalina é dividida em células de Wigner-Seitz para redes de Bravais, a rede recíproca associada é dividida em zonas de Brillouin. [2] Os limites da primeira zona são dados pelos planos equidistantes dos pontos da rede recíproca, e sua aplicação principal é nas funções de onda de Bloch. Conseguimos sua obtenção esquemática traçando retas equidistantes paralelas e perpendiculares entre si. Após definir a célula unitária, os vetores unitários, especificar as coordenadas dos sítios na célula unitária, evidenciar a ZB e os vetores da rede recíproca, basta selecionar os orbitais atômicos que são considerados no cálculo para a obtenção do espectro de energia da rede.

3.2 Espectro eletrônico de Lieb

Os autoestados do elétron serão uma combinação linear das funções de Bloch, assim:

$$\Phi_j(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_\alpha}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (3.5)$$

onde $\alpha = A, B, C$. A matriz de transferência é dada por:

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} & H_{AC} \\ H_{BA} & H_{BB} & H_{BC} \\ H_{CA} & H_{CB} & H_{CC} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Os elementos da matriz são obtidos pela Eq. (2.10), que nos dá:

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A}^N \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle = E_A, \quad (3.7)$$

$$H_{BB} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_B}^N \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle = E_B, \quad (3.8)$$

$$H_{CC} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_C}^N \langle \varphi_C(\vec{r} - \vec{R}_C) | H | \varphi_C(\vec{r} - \vec{R}_C) \rangle = E_C, \quad (3.9)$$

onde E_A, E_B e E_C são as energias dos sítios A, B e C, respectivamente. Analisando a contribuição do sítio A com relação ao sítio B, temos que

$$H_{BA} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_B, \vec{R}_A}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle. \quad (3.10)$$

Usando a aproximação TB até primeiros vizinhos para o sítio A com relação ao sítio B:

$$\vec{R}_A = \vec{R}_B \pm \frac{\vec{a}_2}{2} \Rightarrow \vec{R}_A - \vec{R}_B = \pm \frac{\vec{a}_2}{2},$$

obtemos

$$H_{BA} = 2t_{BA} \cos\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_2}{2}\right), \quad (3.11)$$

onde

$$t_{BA} = \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle. \quad (3.12)$$

Analisando agora a contribuição do sítio C com relação ao sítio B, temos que

$$H_{BC} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_B, \vec{R}_C}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_C - \vec{R}_B)} \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) | H | \varphi_C(\vec{r} - \vec{R}_C) \rangle . \quad (3.13)$$

Usando a aproximação TB até segundos vizinhos para o sítio C com relação ao sítio B:

$$\vec{R}_C = \vec{R}_B \pm \frac{\vec{a}_1}{2} \Rightarrow \vec{R}_C - \vec{R}_B = \pm \frac{\vec{a}_1}{2}, \quad (3.14)$$

obtemos

$$H_{BC} = 2t_{BC} \cos\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_1}{2}\right), \quad (3.15)$$

onde

$$t_{BC} = \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) | H | \varphi_C(\vec{r} - \vec{R}_C) \rangle . \quad (3.16)$$

Para analisarmos H_{AC} devemos considerar a contribuição dos sítios em $\pm \frac{(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}{2}$ e $\pm \frac{(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}{2}$.

Logo

$$H_{AC} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_C}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_C - \vec{R}_A)} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_C(\vec{r} - \vec{R}_C) \rangle . \quad (3.17)$$

Usando a aproximação TB até segundos vizinhos para o sítio C com relação ao sítio A, temos que:

$$\vec{R}_C = \vec{R}_A \pm \frac{(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}{2} \Rightarrow \vec{R}_C - \vec{R}_A = \pm \frac{(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}{2},$$

$$\vec{R}_C = \vec{R}_A \pm \frac{(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}{2} \Rightarrow \vec{R}_C - \vec{R}_A = \pm \frac{(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}{2}.$$

Então

$$H_{AC} = 2t_{AC}^- \cos\left(\vec{k} \cdot \frac{(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}{2}\right) + 2t_{AC}^+ \cos\left(\vec{k} \cdot \frac{(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}{2}\right), \quad (3.18)$$

onde

$$t_{AC}^- = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_C(\vec{r} - \vec{R}_A \mp \frac{(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}{2}) \rangle, \quad (3.19)$$

e

$$t_{AC}^+ = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_C(\vec{r} - \vec{R}_A \mp \frac{(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}{2}) \rangle . \quad (3.20)$$

Desta forma, como a matriz de transferência é hermitiana, obtemos:

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{BA}^* & H_{AC} \\ H_{BA} & H_{BB} & H_{BC} \\ H_{AC}^* & H_{BC}^* & H_{CC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{BA} & H_{AC} \\ H_{BA} & H_{BB} & H_{BC} \\ H_{AC} & H_{BC} & H_{CC} \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

Tomando $E_A = E_B = E_C = 0$, e negligenciando os segundos vizinhos, temos:

$$H_{AC} = H_{CA} = 0. \quad (3.22)$$

Logo,

$$H = 2t \begin{pmatrix} 0 & \cos\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_2}{2}\right) & 0 \\ \cos\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_2}{2}\right) & 0 & \cos\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_1}{2}\right) \\ 0 & \cos\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_1}{2}\right) & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

A matriz de overlap é dada por:

$$S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} & S_{AC} \\ S_{BA} & S_{BB} & S_{BC} \\ S_{CA} & S_{CB} & S_{CC} \end{pmatrix}. \quad (3.24)$$

Os elementos da matriz são adquiridos pela Eq. (2.11), que nos dá:

$$S_{AA} = S_{BB} = S_{CC} = 1. \quad (3.25)$$

Não iremos considerar a sobreposição de um sítio com respeito ao outro, desta maneira encontramos que a matriz de overlap é a própria matriz identidade

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

Usando a equação secular, encontramos as seguintes expressões para as autoenergias:

$$E_1 = 0, \quad (3.27)$$

e

$$E_{2,3} = \pm 2t \sqrt{\cos^2\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_2}{2}\right)}. \quad (3.28)$$

Definindo a função $g(\vec{k})$, temos

$$g(\vec{k}) = \cos^2\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_2}{2}\right). \quad (3.29)$$

Podemos reescrever os autovalores de energia como sendo:

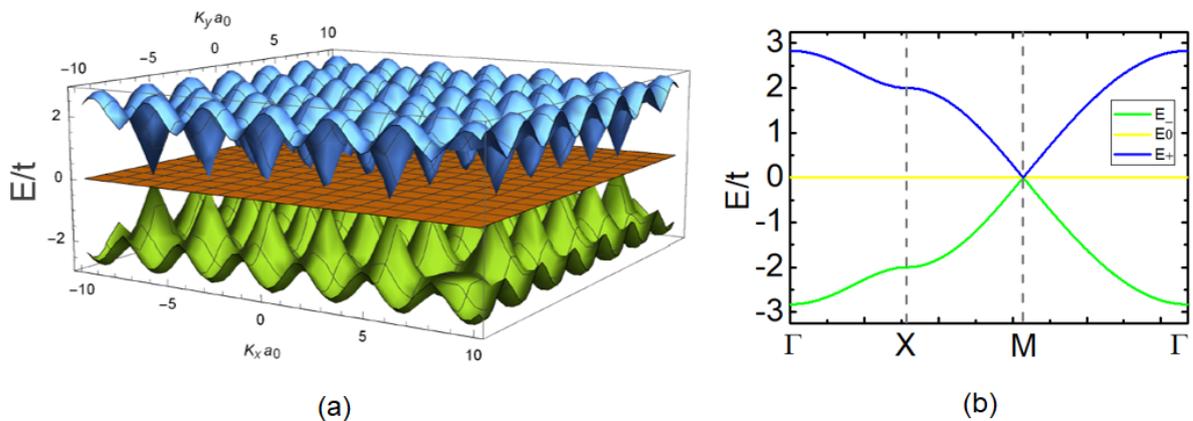
$$E_1 = 0, \quad (3.30)$$

$$E_2 = 2t\sqrt{g(\vec{k})}, \quad (3.31)$$

e

$$E_3 = -2t\sqrt{g(\vec{k})}. \quad (3.32)$$

Figura 8 – (a) Espectro eletrônico para rede infinita de Lieb obtida por meio do cálculo TB; (b) Representação da dispersão de energia ao longo do triângulo tracejado que conecta os pontos de alta simetria



Na Fig. 8 podemos observar que o espectro de energia para rede infinita de Lieb é formado por duas bandas dispersivas, que compõem um cone Dirac no ponto M na primeira ZB e uma terceira banda plana que cruza o ponto de Dirac. Note ainda que este espectro possui a ausência de um *gap* de energia.

Ao analisar os pontos de alta simetria da célula unitária, com a Fig. 8(b) percebe-se que Γ está no ponto mais alto da estrutura de banda, no entanto, X é o ponto mais baixo indo de Γ para Γ e o mais alto indo de M para M , ou seja, X está no ponto de sela, e M no ponto mais baixo da estrutura de banda. Note então que estes pontos, Γ , X e M , refletem a alta simetria da rede, dando noção ao que se encontra no centro da célula unitária, assim como no meio das arestas e nos vértices das arestas.

3.3 Modelo contínuo para rede de Lieb

Da estrutura de bandas mostrada na Fig. 9(b), vemos que para baixas energias, a única região do espectro acessível fica em torno do ponto M . Dessa forma, iremos então passar de um modelo discreto para um modelo contínuo fazendo uma aproximação para o Hamiltoniano em torno do ponto de alta simetria M . Para isto, iremos expandir em série de Taylor os termos diferente de zero do Hamiltoniano e tomar apenas os termos de primeira ordem em k_x e k_y . Note que $\vec{a}_1 = 2a_0\hat{x}$ e $\vec{a}_2 = 2a_0\hat{y}$, desta forma podemos escrever a Eq. (3.23) da seguinte forma:

$$H = 2t \begin{pmatrix} 0 & \cos(k_y a_0) & 0 \\ \cos(k_y a_0) & 0 & \cos(k_x a_0) \\ 0 & \cos(k_x a_0) & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.33)$$

Expandindo em série de Taylor cada termo em torno do ponto de alta simetria, $\vec{M} = M(M_x, M_y) = \frac{\pi}{a}(1, 1)$, para x tem-se

$$\cos(k_x a_0) \approx \cos(k_x a_0) \Big|_{k_x=M_x} + \frac{d}{dk_x}(k_x a_0) \Big|_{k_x=M_x} (k_x - M_x) + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dk_x^2}(k_x a_0) \Big|_{k_x=M_x} (k_x - M_x)^2, \quad (3.34)$$

e para y tem-se

$$\cos(k_y a_0) \approx \cos(k_y a_0) \Big|_{k_y=M_y} + \frac{d}{dk_y}(k_y a_0) \Big|_{k_y=M_y} (k_y - M_y) + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dk_y^2}(k_y a_0) \Big|_{k_y=M_y} (k_y - M_y)^2, \quad (3.35)$$

onde $a = 2a_0$, logo $M_x = \frac{\pi}{2a_0}$ e $M_y = \frac{\pi}{2a_0}$, de forma que

$$\cos(k_x a_0) \approx -a_0(k_x - M_x), \quad (3.36)$$

e

$$\cos(k_y a_0) \approx -a_0(k_y - M_y). \quad (3.37)$$

Com isso, temos que o Hamiltoniano aproximado resulta em

$$H = -2ta_0 \begin{pmatrix} 0 & k_y - M_y & 0 \\ k_y - M_y & 0 & k_x - M_x \\ 0 & k_x - M_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.38)$$

E usando a equação secular, obtemos o espectro eletrônico para o modelo contínuo com

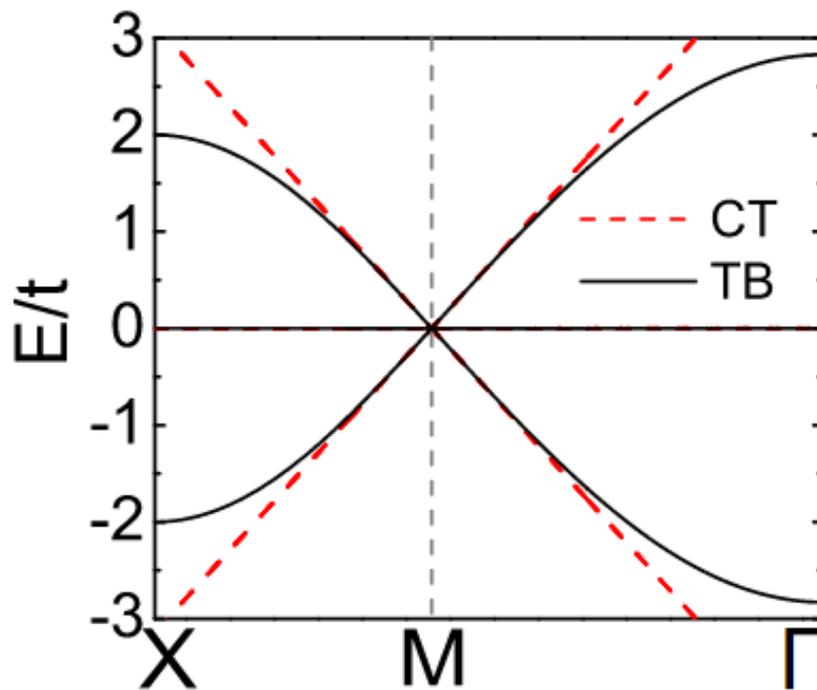
$$E_1 = 0, \quad (3.39)$$

$$E_2 = 2ta_0\sqrt{(k_x - M_x)^2 + (k_y - M_y)^2}, \quad (3.40)$$

e

$$E_3 = -2ta_0\sqrt{(k_x - M_x)^2 + (k_y - M_y)^2}. \quad (3.41)$$

Figura 9 – Comparação dos espectros de energia usando o modelo TB (linha preta) e modelo contínuo (linha vermelha) para rede de Lieb infinita



Na Fig. ?? temos o espectro eletrônico da rede de Lieb obtido pelo (curva de cor preta) modelo TB e (curva pontilhada) com a aproximação contínua. Ao compararmos estes resultados, observa-se que, para baixas energias, E da ordem de t , a aproximação contínua, com dispersão linear, se mostra satisfatória, mas o modelo TB se mostra mais eficaz para a análise de fenômenos que ocorram com $|E| > t$.

4 NANOFITAS DE LIEB

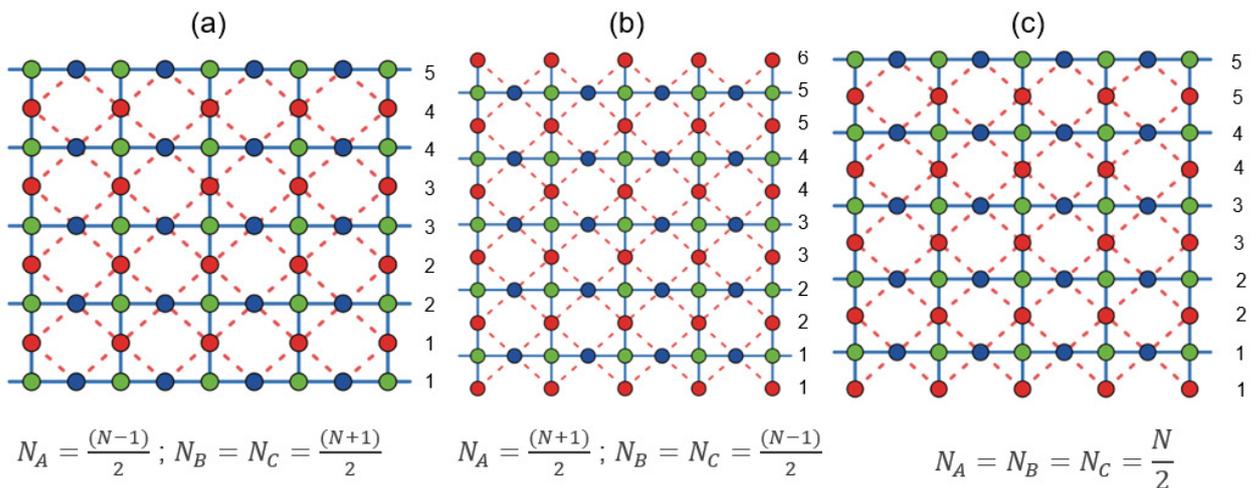
Neste capítulo, desenvolveremos uma forma de abordar fitas de Lieb com três tipos de bordas e então calcularemos seus espectros de energia por meio de dois modelos, inicialmente utilizaremos o modelo TB e por fim a aproximação contínua. Após encontrarmos o espectro de energia, iremos comparar os modelos utilizados.

4.1 Nanofitas de Lieb

Por fitas de Lieb entendemos sistemas que preservam a geometria da rede de Lieb e têm dimensão infinita ao longo de uma direção, a direção x por exemplo, mas possuem tamanho nanométrico ao longo da outra direção.

Interessados nos efeitos da geometria das bordas no espectro eletrônico das fitas de Lieb, trabalhamos com os seguintes três tipos de bordas, (a) borda reta, (b) borda barbada e (c) borda assimétrica.

Figura 10 – Fitas de Lieb com diferentes tipos de bordas: (a) borda reta, (b) borda barbada e (c) borda assimétrica. Os símbolos vermelhos representam os sítios do tipo A, os verdes do tipo B e os azuis do tipo C. Destacamos abaixo de cada borda a contagem de número de linhas.



Na Fig. 10(a) temos a borda reta que é caracterizada por sua primeira e última linha serem formadas por sítios do tipo B e C, na Fig. 10(b) temos a borda barbada que tem sua primeira e última linha formadas por sítios do tipo A, e na Fig. 10(c) temos a borda assimétrica que tem sua primeira linha formada com sítios do tipo A e sua última linha formada com sítios do tipo B e C.

Note que para o caso da borda barbada, temos $N_A = \frac{N+1}{2}$ e $N_B = N_C = \frac{N-1}{2}$, onde N_a, N_B e N_C correspondem o número de linhas dos sítios A, B e C, respectivamente, e N corresponde ao número total de linhas que define o tamanho da fita. Já para o caso da borda reta, temos $N_A = \frac{N-1}{2}$ e $N_B = N_C = \frac{N+1}{2}$. Finalmente, para o caso da borda assimétrica, onde a primeira linha é composta apenas por sítios do tipo A e a última linha é composta por sítios do tipo B e C com $N_A = N_B = N_C = \frac{N}{2}$. Vale ressaltar que no caso de bordas retas ou barbadas N é sempre ímpar, já para bordas assimétricas N é necessariamente um número par.

4.2 *Tight-binding* para nanofitas de Lieb

Nessa seção iremos partir do Hamiltoniano para a rede de Lieb escrito na linguagem de segunda quântização:

$$H = t \sum_{i,j} (a_i^\dagger b_j + b_j^\dagger a_i) + t \sum_{j,m} (b_j^\dagger c_m + c_m^\dagger b_j), \quad (4.1)$$

onde d_i e $d_j^\dagger = a, b, c$ são operadores que destroem e criam elétrons nos sítios i e j , respectivamente. Como a estrutura de fitas é caracterizada pelo número de linhas, é conveniente escrever nossos operadores como:

$$d_i = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{k_x} \sum_n e^{ik_x r_{x_i}} d_{k_x, n}, \quad (4.2)$$

e

$$d_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{k'_x} \sum_{n'} e^{ik'_x r_{x_j}} d_{k'_x, n'}^\dagger, \quad (4.3)$$

com N_c representando o número de células unitárias ao longo da direção x , na qual a simetria de translação é mantida, e $d_{k_x, n} (d_{k'_x, n'}^\dagger)$ destrói (cria) um elétron com momento $\hbar k_n (\hbar k'_n)$ no sítio do tipo d na linha $n(n')$. Substituindo as Eqs. (4.2) e (4.3) na Eq (4.1), temos:

$$H = \frac{t}{N_c} \sum_{i,j} \left(\sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} e^{-ik_x r_{x_i}} e^{ik'_x r_{x_j}} a_{k_x, n}^\dagger b_{k'_x, n'} + e^{-ik'_x r_{x_j}} e^{ik_x r_{x_i}} b_{k'_x, n'}^\dagger a_{k_x, n} \right) + \quad (4.4)$$

$$\frac{t}{N_c} \sum_{j,m} \left(\sum_{k'_x, k''_x} \sum_{n', n''} e^{-ik'_x r_{x_j}} e^{ik''_x r_{x_m}} b_{k'_x, n'}^\dagger c_{k''_x, n''} + e^{-ik''_x r_{x_m}} e^{ik'_x r_{x_j}} c_{k''_x, n''}^\dagger b_{k'_x, n'} \right).$$

Multiplicando pelo fator

$$e^{-ik'_x r_{x_i}} e^{ik'_x r_{x_i}} = 1, \quad (4.5)$$

e organizando os termos, obtemos

$$\begin{aligned} H &= \frac{t}{N_c} \sum_{i,j} \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} e^{i(k'_x - k_x) r_{x_i}} e^{ik'_x (r_{x_j} - r_{x_i})} a_{k_x, n}^\dagger b_{k'_x, n'} + \\ &\frac{t}{N_c} \sum_{i,j} \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} e^{-i(k'_x - k_x) r_{x_j}} e^{ik'_x (r_{x_i} - r_{x_j})} b_{k'_x, n'}^\dagger a_{k_x, n} + \\ &\frac{t}{N_c} \sum_{j,m} \sum_{k'_x, k''_x} \sum_{n', n''} e^{i(k''_x - k'_x) r_{x_j}} e^{ik''_x (r_{x_m} - r_{x_j})} b_{k'_x, n'}^\dagger c_{k''_x, n''} + \\ &\frac{t}{N_c} \sum_{j,m} \sum_{k'_x, k''_x} \sum_{n', n''} e^{-i(k''_x - k'_x) r_{x_m}} e^{ik'_x (r_{x_j} - r_{x_m})} c_{k''_x, n''}^\dagger b_{k'_x, n'}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

No primeiro termo do lado direito da Eq. (4.6), vamos fixar a origem em um sítio i do tipo A, fazendo j variar sobre os primeiros vizinhos de B. No segundo termo vamos fixar a origem em um sítio j do tipo B, fazendo i variar sobre os primeiros vizinhos de A. No terceiro termo vamos fixar a origem em um sítio j do tipo B, fazendo m variar sobre os primeiros vizinhos de C. Por fim, o quarto termo vamos fixar a origem em um sítio m do tipo C, fazendo i variar sobre os primeiros vizinhos de B. Após esse procedimento, obtemos:

$$\begin{aligned} H &= \frac{t}{N_c} \sum_i \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} e^{i(k'_x - k_x) r_{x_i}} (\delta_{n, n'+1} + \delta_{n, n'}) a_{k_x, n}^\dagger b_{k'_x, n'} + \\ &\frac{t}{N_c} \sum_j \sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} e^{-i(k'_x - k_x) r_{x_j}} (\delta_{n', n} + \delta_{n', n-1}) b_{k'_x, n'}^\dagger a_{k_x, n} + \\ &\frac{t}{N_c} \sum_j \sum_{k'_x, k''_x} \sum_{n', n''} e^{i(k''_x - k'_x) r_{x_j}} (\delta_{n', n''} e^{-ik''_x a/2} + \delta_{n', n''} e^{ik''_x a/2}) b_{k'_x, n'}^\dagger c_{k''_x, n''} + \\ &\frac{t}{N_c} \sum_m \sum_{k'_x, k''_x} \sum_{n', n''} e^{-i(k''_x - k'_x) r_{x_m}} (\delta_{n', n''} e^{-ik''_x a/2} + \delta_{n', n''} e^{ik''_x a/2}) c_{k''_x, n''}^\dagger b_{k'_x, n'}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde os deltas de Kronecker aparecem para garantir apenas a transição entre linhas vizinhas. Introduzindo a função delta de Kronecker

$$\delta_{k_x, k'_x} = \frac{1}{N_c} \sum_i e^{i(k_x - k'_x) r_{x_i}}, \quad (4.8)$$

obtemos o seguinte Hamiltoniano

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{k_x} \sum_{n,n'} t(\delta_{n,n'+1} + \delta_{n,n'}) a_{k_x,n}^\dagger b_{k'_x,n'} + \\
& \sum_{k_x} \sum_{n,n'} t(\delta_{n',n} + \delta_{n',n-1}) b_{k'_x,n'}^\dagger a_{k_x,n} + \\
& \sum_{k'_x} \sum_{n',n''} 2t \cos(k'_x a/2) \delta_{n',n''} b_{k'_x,n'}^\dagger c_{k'_x,n''} + \\
& \sum_{k'_x} \sum_{n',n''} 2t \cos(k'_x a/2) \delta_{n'',n'} c_{k'_x,n''}^\dagger b_{k'_x,n'}.
\end{aligned} \tag{4.9}$$

Definindo

$$\tau_{n,n'}^{AB} = t(\delta_{n,n'+1} + \delta_{n,n'}), \tag{4.10}$$

$$\tau_{n',n}^{BA} = t(\delta_{n',n} + \delta_{n',n-1}), \tag{4.11}$$

e

$$\tau_{n',n''}^{BC} = 2t \cos(k'_x a/2) \delta_{n',n''}, \tag{4.12}$$

onde $\tau_{n,n'}^{AB}$, $\tau_{n',n}^{BA}$ e $\tau_{n',n''}^{BC}$ correspondem aos elementos das matrizes T^{AB} , T^{BA} e T^{BC} , respectivamente, chegamos ao seguinte Hamiltoniano

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{k_x} \sum_{n,n'} (\tau_{n,n'}^{AB} a_{k_x,n}^\dagger b_{k'_x,n'} + \tau_{n',n}^{BA} b_{k'_x,n'}^\dagger a_{k_x,n}) + \\
& \sum_{k'_x} \sum_{n',n''} (\tau_{n',n''}^{BC} b_{k'_x,n'}^\dagger c_{k'_x,n''} + \tau_{n'',n'}^{BC} c_{k'_x,n''}^\dagger b_{k'_x,n'}).
\end{aligned} \tag{4.13}$$

Uma forma de obtermos o espectro de H é aplicar a equação de Heisenberg para os operadores $a_{k_x,n}$, $b_{k_x,n}$ e $c_{k_x,n}$. Logo, precisamos da relação de comutação entre os operadores e H .

$$[a_{k_x,n}, H] = \sum_{\bar{k}_x} \sum_{\bar{n},\bar{n}'} \tau_{\bar{n},\bar{n}'}^{AB} [a_{k_x,n}, a_{\bar{k}_x,\bar{n}}^\dagger] b_{\bar{k}_x,\bar{n}'}, \tag{4.14}$$

$$[a_{k_x,n}, H] = \sum_{\bar{k}_x} \sum_{\bar{n},\bar{n}'} \tau_{\bar{n},\bar{n}'}^{AB} \delta_{k_x,\bar{k}_x} \delta_{n,\bar{n}'} b_{\bar{k}_x,\bar{n}'}, \tag{4.15}$$

$$[a_{k_x,n}, H] = \sum_{\bar{n}'} \tau_{n,\bar{n}'}^{AB} b_{k_x,\bar{n}'}, \tag{4.16}$$

ou

$$[a_{k_x, n}, H] = \sum_{n'=1}^{N_B} \tau_{n, n'}^{AB} b_{k_x, n'}. \quad (4.17)$$

Realizando o mesmo procedimento para os operadores $b_{k_x, n}$ e $c_{k_x, n}$, obtemos

$$[b_{k_x, n}, H] = \sum_{n'=1}^{N_A} \tau_{n, n'}^{BA} a_{k_x, n'} + \sum_{n'=1}^{N_C} \tau_{n, n'}^{BC} c_{k_x, n'}, \quad (4.18)$$

e

$$[c_{k_x, n}, H] = \sum_{n'=1}^{N_B} \tau_{n, n'}^{BC} b_{k_x, n'}. \quad (4.19)$$

Na ausência de campos externos variando no tempo, podemos assumir que a dependência temporal dos operadores é $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$. Então:

$$\frac{d}{dt} a_{k_x, n} = -\frac{iE}{\hbar} a_{k_x, n} = -\frac{i}{\hbar} [a_{k_x, n}, H], \quad (4.20)$$

$$\frac{d}{dt} b_{k_x, n} = -\frac{iE}{\hbar} b_{k_x, n} = -\frac{i}{\hbar} [b_{k_x, n}, H], \quad (4.21)$$

$$\frac{d}{dt} c_{k_x, n} = -\frac{iE}{\hbar} c_{k_x, n} = -\frac{i}{\hbar} [c_{k_x, n}, H]. \quad (4.22)$$

Logo, temos que

$$\begin{cases} E a_{k_x, n} = [a_{k_x, n}, H], \\ E b_{k_x, n} = [b_{k_x, n}, H], \\ E c_{k_x, n} = [c_{k_x, n}, H]. \end{cases} \quad (4.23)$$

Substituindo as Eq. (4.17), Eq. (4.18) e Eq. (4.19) na Eq. (4.23), encontramos três equações acopladas para os operadores $a_{k_x, n}$, $b_{k_x, n}$ e $c_{k_x, n}$, sendo estas

$$\begin{cases} \sum_{n'=1}^{N_B} \tau_{n, n'}^{AB} b_{k_x, n'} = E a_{k_x, n}, \quad n = 1, 2, \dots, N_A; \\ \sum_{n'=1}^{N_A} \tau_{n, n'}^{BA} a_{k_x, n'} + \sum_{n'=1}^{N_C} \tau_{n, n'}^{BC} c_{k_x, n'} = E b_{k_x, n}, \quad n = 1, 2, \dots, N_B; \\ \sum_{n'=1}^{N_B} \tau_{n, n'}^{BC} b_{k_x, n'} = E c_{k_x, n}, \quad n = 1, 2, \dots, N_C. \end{cases} \quad (4.24)$$

Na forma matricial, temos

$$T \begin{pmatrix} a_{k_x, n} \\ b_{k_x, n} \\ c_{k_x, n} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_{k_x, n} \\ b_{k_x, n} \\ c_{k_x, n} \end{pmatrix}, \quad (4.25)$$

onde T é uma matriz de ordem $N_A + N_B + N_C$ dada por:

$$T = \begin{pmatrix} [O]_{N_A \times N_A} & [T^{AB}]_{N_A \times N_B} & [O]_{N_A \times N_C} \\ [T^{BA}]_{N_B \times N_A} & [O]_{N_B \times N_B} & [T^{BC}]_{N_B \times N_C} \\ [O]_{N_C \times N_A} & [T^{BC}]_{N_C \times N_B} & [O]_{N_C \times N_C} \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

Assim, tudo que precisamos fazer para encontrar os modos de energia é diagonalizar a matriz T . Vamos agora exemplificar a obtenção de T para os três tipos de bordas.

4.2.1 Borda Barbada

Tomando o caso particular, por exemplo, com $N = 3$, temos $N_A = 2$ e $N_B = N_C = 1$, e assim

$$T^{AB} = \begin{pmatrix} \tau_{1,1}^{AB} \\ \tau_{2,1}^{AB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t \\ t \end{pmatrix}, \quad (4.27)$$

$$T^{BA} = \begin{pmatrix} \tau_{1,1}^{BA} & \tau_{1,2}^{BA} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t & t \end{pmatrix}, \quad (4.28)$$

e

$$T^{BC} = 2t \cos(k'_x a/2). \quad (4.29)$$

Então

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 \\ t & t & 0 & 2t \cos(k'_x a/2) \\ 0 & 0 & 2t \cos(k'_x a/2) & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Seja $\alpha = t$ e $\beta = 2t \cos(k'_x a/2)$, temos então

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & 0 \\ \alpha & \alpha & 0 & \beta \\ 0 & 0 & \beta & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.31)$$

Como nesse caso $N_A = \frac{N+1}{2}$ e $N_B = N_C = \frac{N-1}{2}$, temos que $N_A + N_B + N_C = \frac{3N-1}{2}$ é a ordem da matriz T para o caso da borda barbada.

4.2.2 Borda Reta

Para o caso da borda reta temos que o caso particular em que $N = 3$, temos $N_A = 1$ e $N_B = N_C = 2$:

$$T^{AB} = \begin{pmatrix} \tau_{1,1}^{AB} & \tau_{1,2}^{AB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.32)$$

$$T^{BA} = \begin{pmatrix} \tau_{1,1}^{BA} \\ \tau_{2,1}^{BA} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

e

$$T^{BC} = \begin{pmatrix} \tau_{1,1}^{BC} & \tau_{1,2}^{BC} \\ \tau_{2,1}^{BC} & \tau_{2,2}^{BC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2t \cos(k'_x a/2) & 0 \\ 0 & 2t \cos(k'_x a/2) \end{pmatrix}. \quad (4.34)$$

Então

$$T = \begin{pmatrix} 0 & \tau_{1,1}^{AB} & \tau_{1,2}^{AB} & 0 & 0 \\ \tau_{1,1}^{BA} & 0 & 0 & \tau_{1,1}^{BC} & \tau_{1,2}^{BC} \\ \tau_{2,1}^{BA} & 0 & 0 & \tau_{2,1}^{BC} & \tau_{2,2}^{BC} \\ 0 & \tau_{1,1}^{BC} & \tau_{1,2}^{BC} & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{2,1}^{BC} & \tau_{2,2}^{BC} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.35)$$

Novamente escrevendo $\alpha = t$ e $\beta = 2t \cos(k'_x a/2)$, temos que:

$$T = \begin{pmatrix} 0 & \alpha & 0 & 0 & 0 \\ \alpha & 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta \\ 0 & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.36)$$

Nesse caso como $N_A = \frac{N-1}{2}$ e $N_B = N_C = \frac{N+1}{2}$, temos então que $N_A + N_B + N_C = \frac{3N+1}{2}$ é a ordem da matriz T para o caso da borda reta. Então temos 1 modo a mais para a borda reta que na borda barbada, onde a ordem é de $\frac{3N-1}{2}$.

4.2.3 Borda Assimétrica

Para o caso da borda assimétrica, vamos tomar o caso particular em que $N = 2$, temos $N_A = N_B = N_C = 1$, logo

$$T^{AB} = \tau_{1,1}^{AB} = t, \quad (4.37)$$

$$T^{BA} = \tau_{1,1}^{BA} = t, \quad (4.38)$$

e

$$T^{BC} = \tau_{1,1}^{BC} = 2t \cos(k'_a a/2). \quad (4.39)$$

Então

$$T = \begin{pmatrix} 0 & \tau_{1,1}^{AB} & 0 \\ \tau_{1,1}^{BA} & 0 & \tau_{1,1}^{BC} \\ 0 & \tau_{1,1}^{BC} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 \\ t & 0 & 2t \cos(k'_a a/2) \\ 0 & 2t \cos(k'_a a/2) & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.40)$$

Novamente, tomando $\alpha = t$ e $\beta = 2t \cos(k'_a a/2)$, temos que:

$$T = \begin{pmatrix} 0 & \alpha & 0 \\ \alpha & 0 & \beta \\ 0 & \beta & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.41)$$

Aqui $N_A = N_B = N_C = \frac{N}{2}$, assim tem-se que $N_A + N_B + N_C = \frac{3N}{2}$ é a ordem da matriz T para o caso da borda assimétrica.

4.3 Modelo contínuo para nanofitas de Lieb

Vimos no capítulo anterior que o Hamiltoniano aproximado para baixas energias é dado por:

$$H = -2ta_0 \begin{pmatrix} 0 & k_y - M_y & 0 \\ k_y - M_y & 0 & k_x - M_x \\ 0 & k_x - M_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.42)$$

Fazendo uma substituição simples de $q_x = k_x - M_x$ e $q_y = k_y - M_y$, temos a seguinte expressão para o Hamiltoniano

$$H = -2ta_0 \begin{pmatrix} 0 & q_y & 0 \\ q_y & 0 & q_x \\ 0 & q_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.43)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo nos dá para a rede de Lieb que

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (4.44)$$

onde $|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix}$ pois temos três átomos na célula unitária. Substituindo a Eq. (4.43) e a Eq. (4.3) na Eq. (4.44), temos que

$$-2ta_0 \begin{pmatrix} 0 & q_y & 0 \\ q_y & 0 & q_x \\ 0 & q_x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix}. \quad (4.45)$$

O momento é dado por $\hbar\vec{q} = \vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla}$, logo

$$-\frac{2ta_0}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} & 0 \\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} & 0 & -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \\ 0 & -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix}. \quad (4.46)$$

Da Eq. (4.46) percebe-se três equações acopladas, sendo elas:

$$\begin{cases} 2ita_0 \frac{\partial \psi_b}{\partial y} = E\psi_a, \\ 2ita_0 \left(\frac{\partial \psi_a}{\partial y} + \frac{\partial \psi_c}{\partial x} \right) = E\psi_b, \\ 2ita_0 \frac{\partial \psi_b}{\partial x} = E\psi_c. \end{cases} \quad (4.47)$$

Em geral, as funções de onda ψ_a , ψ_b e ψ_c são funções de x e y , no entanto, como temos simetria translacional ao longo da direção x , podemos supor:

$$\begin{cases} \psi_a(x, y) = e^{iq_x x} \psi_a(y), \\ \psi_b(x, y) = e^{iq_x x} \psi_b(y), \\ \psi_c(x, y) = e^{iq_x x} \psi_c(y). \end{cases} \quad (4.48)$$

Substituindo $\psi_a(x, y)$, $\psi_b(x, y)$ e $\psi_c(x, y)$ nas equações acopladas encontradas, obtemos

$$\begin{cases} \frac{d\psi_b(y)}{dy} = -i\varepsilon\psi_a(y), \\ \frac{d\psi_a(y)}{dy} = -i\varepsilon\psi_b(y) - iq_x\psi_c(y), \\ -q_x\psi_b(y) = \varepsilon\psi_c(y), \end{cases} \quad (4.49)$$

onde $\varepsilon = \frac{E}{2ta_0}$. Note que o conjunto de Eqs. (4.49) nos informa ψ_c na terceira equação, ao substituir este ψ_c na segunda Eq. (4.49) obtem-se:

$$\begin{cases} \frac{d\psi_b(y)}{dy} = -i\varepsilon\psi_a(y), \\ \frac{d\psi_a(y)}{dy} = i \left(\frac{q_x^2}{k} - \varepsilon \right) \psi_b(y). \end{cases} \quad (4.50)$$

Derivando a primeira Eq. (4.50) com respeito a y e em seguida substituindo a segunda Eq. (4.50) no resultado, obtém-se:

$$\frac{d^2\psi_b(y)}{dy^2} + k^2\psi_b(y) = 0, \quad (4.51)$$

onde $k^2 = \varepsilon^2 - q_x^2$. Desta forma temos que a solução é do tipo

$$\psi_b(y) = A\cos(ky) + B\sin(ky). \quad (4.52)$$

Note que $\psi_a(y)$ e $\psi_c(y)$ são facilmente encontrados substituindo a Eq. (4.52) na primeira e terceira Eq. (4.49), logo

$$\psi_a(y) = \frac{ik}{\varepsilon}[-A\sin(ky) + B\cos(ky)], \quad (4.53)$$

e

$$\psi_c(y) = -\frac{q_x}{\varepsilon}[A\cos(ky) + B\sin(ky)]. \quad (4.54)$$

Encontrando $\psi_a(y)$, $\psi_b(y)$ e $\psi_c(y)$, vamos analisar as condições de contorno para cada tipo de borda da fita de Lieb. Note que com ε como divisor estamos excluindo o caso em que $E = 0$ uma vez que $\varepsilon = \frac{E}{2ia_0}$.

4.3.1 Borda Barbada

Seja N o número de linhas de sítios do tipo A , então o tamanho da fita será $L = (N - 1)a_0$. Vamos impor as condições de contorno que nos parecem mais naturais. Assim, vamos supor que a função de onda nas bordas deve ser nula. Como no caso de bordas barbadas temos apenas sítios do tipos A nas bordas, impomos que:

$$\Psi_a(x, 0) = \Psi_a(x, L) = 0. \quad (4.55)$$

Desta forma, ao aplicar a condição de contorno em que $\Psi_a(x, 0) = 0$ na Eq. (4.53) encontra-se $B = 0$, assim

$$\begin{cases} \psi_a(y) = -\frac{ik}{\varepsilon}A\sin(ky), \\ \psi_b(y) = A\cos(ky), \\ \psi_c(y) = -\frac{q_x}{\varepsilon}A\cos(ky), \end{cases} \quad (4.56)$$

e em formato matricial:

$$\Psi(x, y) = Ae^{iq_x x} \begin{pmatrix} -\frac{ik}{\varepsilon}A\sin(ky) \\ A\cos(ky) \\ -\frac{q_x}{\varepsilon}A\cos(ky) \end{pmatrix}. \quad (4.57)$$

Aplicando agora a condição de contorno em que $\Psi_a(x, L) = 0$, obtemos a quantização de ε , uma vez que $\text{sen}(kL) = 0 \Rightarrow kL = n\pi$, logo

$$k_n = \frac{n\pi}{L},$$

com

$$n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.58)$$

Note que a quantização de k leva à quantização da energia, pois $k^2 = \varepsilon^2 - q_x^2$ e temos que $\varepsilon = \frac{E}{2ta_0}$. Então explicitando os valores de k e de ε , obtemos

$$E_n = \pm 2ta_0 \sqrt{\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 + q_x^2}. \quad (4.59)$$

Portanto, dentro do modelo contínuo, a Eq. (4.59) nos fornece o espectro de energia das fitas de Lieb para bordas barbadas.

4.3.2 Borda Reta

Nas extremidades deste tipo de borda encontram-se os átomos B e C , desta forma temos que

$$\begin{cases} \Psi_b(x, 0) = \Psi_c(x, 0) = 0, \\ \Psi_b(x, L) = \Psi_c(x, L) = 0. \end{cases} \quad (4.60)$$

Aplicando a condição de contorno em que $\Psi_b(x, 0) = \Psi_c(x, 0) = 0$ encontra-se que $A = 0$, logo a função de onda resultante é dada por:

$$\Psi(x, y) = B e^{iq_x x} \begin{pmatrix} \frac{ik}{\varepsilon} \cos(\varepsilon y) \\ \text{sen}(ky) \\ -\frac{q_x}{\varepsilon} \text{sen}(ky) \end{pmatrix}. \quad (4.61)$$

Aplicando a condição de contorno em que $\Psi_b(x, L) = \Psi_c(x, L) = 0$ temos novamente $k_n = \frac{n\pi}{L}$, o que leva ao mesmo espectro de energia encontrado para borda barbada.

4.3.3 Borda Assimétrica

A borda assimétrica é a junção dos dois tipos de bordas trabalhados anteriormente, isto é, um lado ($y = 0$) é terminado com a borda reta e o outro lado $y = L$ com a

borda barbada. Desta forma, vamos impor, de forma análoga, as seguintes condições de contorno:

$$\begin{cases} \Psi_b(x, 0) = \Psi_c(x, 0) = 0, \\ \Psi_a(x, L) = 0. \end{cases} \quad (4.62)$$

Ao aplicar a condição de contorno em que $\Psi_b(x, 0) = \Psi_c(x, 0) = 0$ encontra-se $A = 0$, e ao aplicar a condição de contorno em que $\Psi_a(x, L) = 0$ encontra-se a quantização de ε uma vez que $\cos(kL) = 0 \Rightarrow kL = (2n + 1)\frac{\pi}{2}$, logo:

$$k_n = \frac{(2n + 1)\pi}{2L}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.63)$$

Com a quantização de k obtemos também a quantização da energia

$$E_n = \pm 2ta_0 \sqrt{\frac{(2n + 1)^2 \pi^2}{4L^2} + q_x^2}. \quad (4.64)$$

Note que os valores encontrados para as energias das fitas de Lieb com diferentes tipos de bordas são valores discretos, dependem do número n . Nos casos das bordas barbada e reta, quando $n = 0$ temos o modo linear, mas aqui, no caso da borda assimétrica, quando $n = 0$ não obtemos o modo linear.

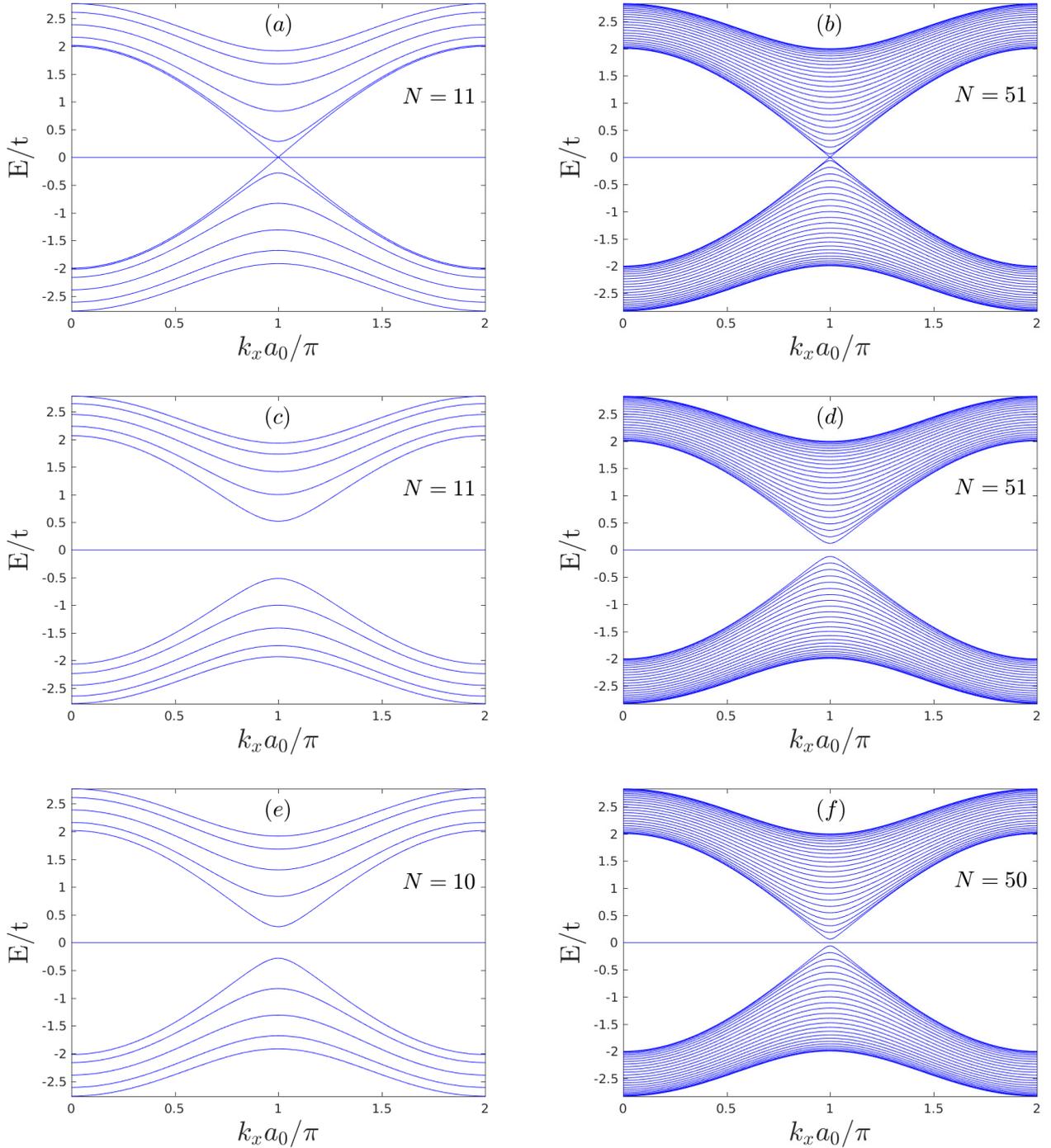
4.4 Resultados

A Fig. (11) mostra o espectro de fitas obtido pelo modelo TB para os três tipos de bordas considerados. Os painéis (a) e (b) mostram os modos de energia para as fitas de bordas retas, já os painéis (c) e (d) mostram os modos de energia para as fitas de bordas barbadas, ambos com $N = 11$ (a, c) e $N = 51$ (b, d) linhas, enquanto os painéis (e) e (f) apresentam as energias permitidas para as fitas de bordas assimétricas com $N = 10$ e $N = 50$, respectivamente.

Os resultados obtidos com o modelo TB mostram que a banda plana não é afetada pelo tamanho finito ou pela geometria da borda e permanece intacta para todas as geometrias, ou seja, ao passarmos da rede infinita para as bordas com diferentes geometrias, os modos planos persistem.

O cone de Dirac, já encontrado no espectro da rede infinita, está presente apenas para o caso de bordas retas, enquanto um *gap* de energia é aberto no espectro para os outros dois tipos de fitas, caso de bordas barbadas e bordas assimétricas.

Figura 11 – Espectro das fitas de Lieb com modelo TB para o caso borda reta (a) com $N = 11$, (b) com $N = 51$, borda barbada (c) com $N = 11$, (d) com $N = 51$, borda assimétrica (e) com $N = 11$ e (f) com $N = 51$

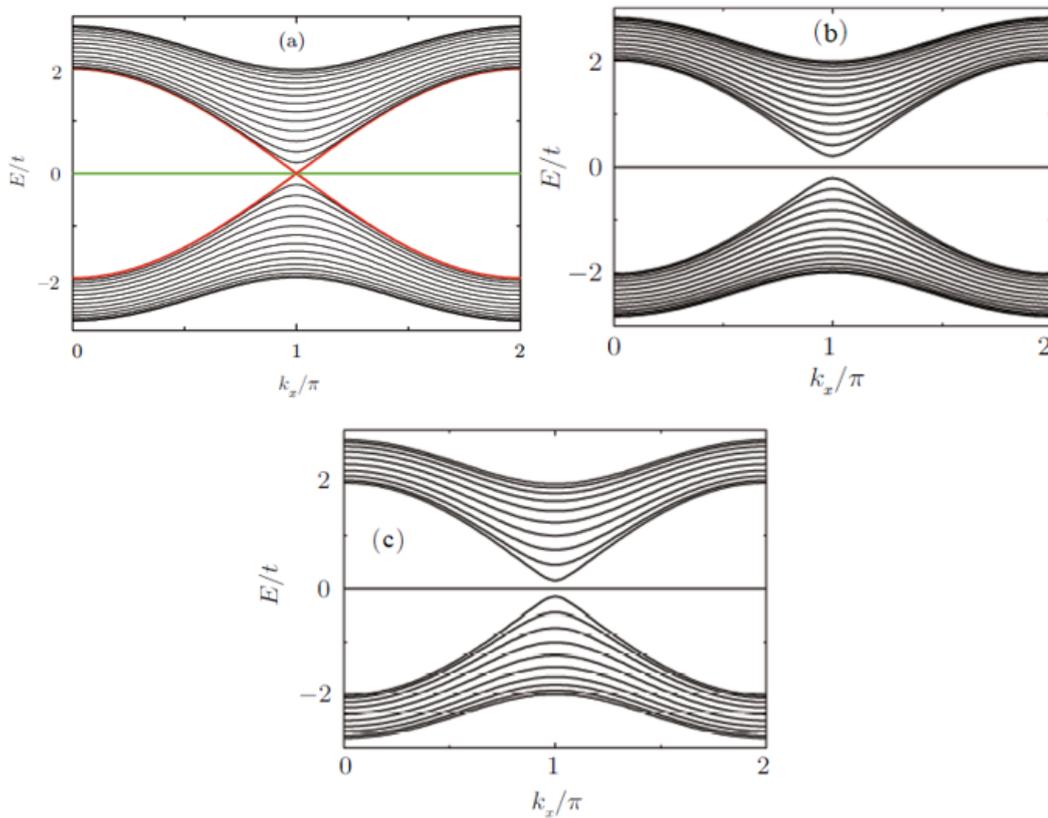


A principal diferença entre os espectros de fitas com bordas barbadas e assimétricas é o tamanho do *gap* de energia produzido. Pode-se notar que para fitas de tamanhos semelhantes, as fitas com bordas barbadas têm *gaps* mais largos que as fitas com bordas assimétricas.

Contudo, o aumento do número de linhas N tem o efeito esperado sobre o espectro, que é, reduzir o confinamento e obter mais modos que estão mais próximos em energia uns dos outros. No limite de N muito grande, restauramos o espectro da rede infinita de Lieb.

Os resultados para os espectros das fitas de Lieb aqui encontrados pelo modelo TB estão de acordo com os resultados achados na Ref. [18].

Figura 12 – Resultados encontrados na Ref. [18].

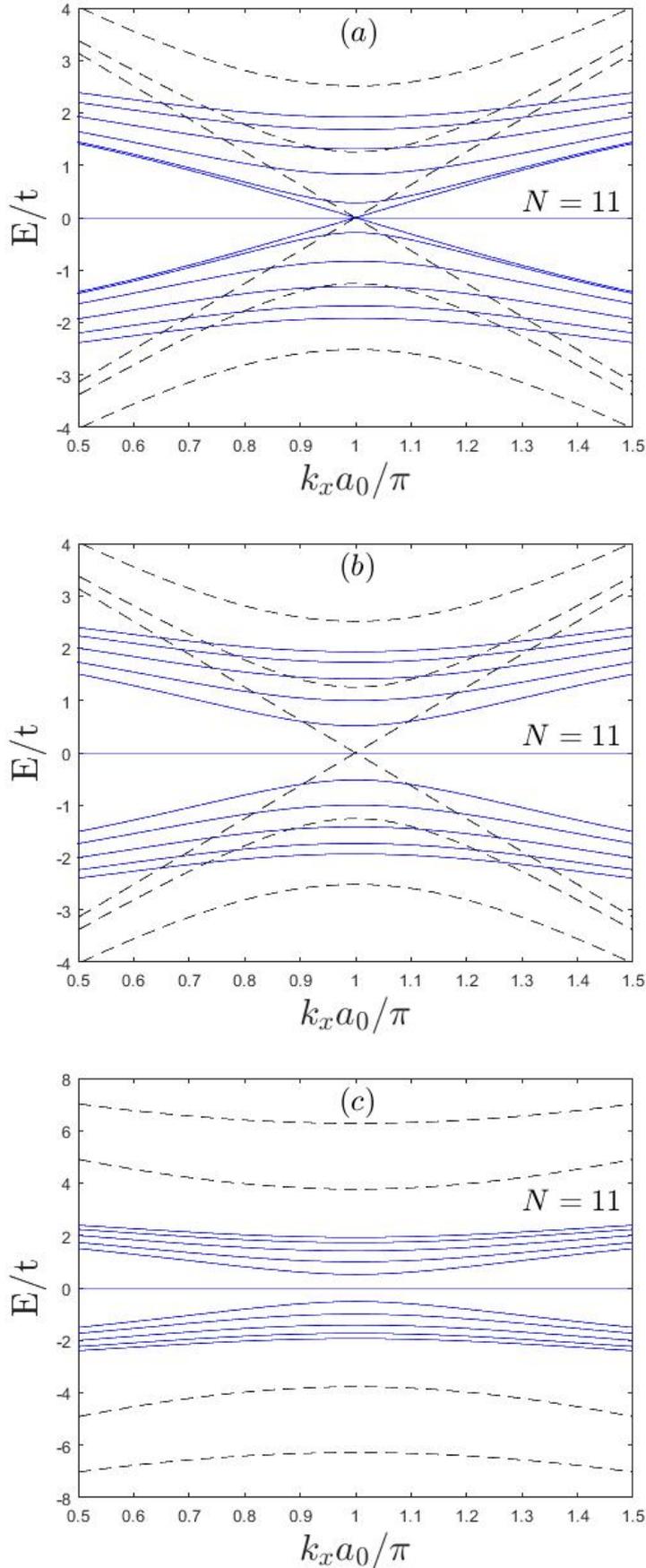


Quando comparamos o modelo TB e a aproximação contínua no caso da rede de Lieb infinita, a aproximação contínua se mostrava satisfatória para o caso de baixas energias. No entanto, quando analisamos o caso das fitas de Lieb com diferentes tipos de bordas, a aproximação contínua não se mostra satisfatória (ver Fig. 13) uma vez que os resultados se distanciam do modelo TB, como no caso da borda barbada que ao introduzirmos o efeito de borda o cone de Dirac some dando lugar a um *gap* de energia, o que não ocorre com a aproximação contínua. Além disso, as condições de contorno utilizadas produzem o mesmo espectro para bordas retas e bordas barbadas, o que não está de acordo com o modelo TB.

Finalmente, os valores de energia obtidos pelo modelo contínuo com as condições

de contorno utilizadas nos fornecem energias muito acima daquelas obtidas pelo modelo TB, o que nos leva a concluir que as condições de contorno utilizadas não são adequadas. Vale ressaltar que outras tentativas foram feitas, como, por exemplo, supor $\psi_b + \psi_c = 0$ no caso de bordas retas. No entanto, tal tentativa também se mostrou infrutífera.

Figura 13 – Comparação dos espectros das fitas de Lieb com modelo TB e aproximação contínua, representadas pelas linhas azuis e as linhas tracejadas respectivamente, com bordas (a) retas, (b) barbadas e (c) assimétricas



5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho teve como um de seus objetivos apresentar uma estrutura que possui geometria e propriedades físicas interessantes, a rede de Lieb, dedicando-se a explicar desde sua caracterização experimental à obtenção dos espectros de energia para diferentes geometrias, isto é, considerando desde a rede infinita às fitas de Lieb com diferentes tipos de bordas.

No Capítulo 2, apresentamos o modelo TB para obter o espectro eletrônico para um sólido cristalino, obtendo como exemplo o espectro de energia para o Poliacetileno. No Capítulo 3, apresentamos a rede de Lieb e calculamos o espectro de energia usando o modelo TB e a aproximação contínua para a rede infinita de Lieb, comparando os resultados encontrados com os dois modelo. No Capítulo 4, apresentamos as nanofitas de Lieb e utilizamos o modelo TB e a aproximação contínua para obter o espectro de energia para os diferentes tipos de bordas estudadas: reta, barbada e assimétrica.

Ao estudarmos o espectro eletrônico da rede de Lieb encontramos bandas de energias características formadas por duas bandas compondo um cone de Dirac e uma terceira banda plana, já quando analisamos os efeitos de bordas das fitas de Lieb os resultados se mostraram ainda mais interessantes, uma vez que a banda plana persiste em todos os modos e o cone de Dirac some, para o caso das bordas barbadas e assimétricas, dando lugar a um *gap* de energia.

Para trabalhos futuros pretendemos dar continuidade ao estudo dos efeitos de tamanho finito nos estados de bordas de Lieb, considerando agora o acoplamento spin-órbita (ISO). Com a inclusão do ISO é aberto uma lacuna topologicamente não trivial e origina ao efeito Hall de spin quântico (QSH) caracterizado por dois pares de estados de bordas sem intervalos dentro do *gap* [18].

Pretendemos também estudar a distribuição da densidade de probabilidade para as fitas, de forma a enriquecer a discussão dos resultados. Dessa forma, poderemos saber, por exemplo, quais sítios contribuem para a formação dos modos plano e linear.

Por fim, pretendemos continuar a investigação de condições de contorno para as fitas de Lieb com bordas retas, barbadas e assimétricas no âmbito do modelo contínuo, de forma a encontrar resultados que sejam próximos aos obtidos pelo modelo TB para baixas energias.

REFERÊNCIAS

- [1] SIMON, S. H. *The Oxford: Solid State Basics*. New York: Oxford University Press, 2013.
- [2] ASHCROFT, N. W.; MERMIM, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Holt - Saunders, 1976.
- [3] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 8a. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2005.
- [4] BHIMANAPATI, G. R., LIN, Z., MEUNIER, V., JUNG, Y., CHA, J., DAS, S., XIAO, D., SON, Y., STRANO, M. S., COOPER, V. R. Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene. **ACS Nano** **2015**, v. 9, 11509-11539, 2015.
- [5] MERMIN, N. D. Crystalline order in two dimensions. **Phys. Rev.**, v. 176, p. 250–254, 1968.
- [6] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666–669, 2004.
- [7] NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 81, p. 109–162, Jan 2009.
- [8] SLOT, M., GARDENIER, T., JACOBSE, P. et al. Experimental realization and characterization of an electronic Lieb lattice. **Nature Phys**, v. 13, p. 672–676, 2017.
- [9] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.
- [10] LIEB, E. H. Two theorems on the hubbard model. **Phys. Rev. Lett.**, v. 62, p. 1201–1204, 1989.
- [11] SHEN, R., SHAO, L. B., WANG, B., XING, D. Y. Single Dirac cone with a flat band touching on line-centered-square optical lattices. **Phys. Rev. B**, v. 81, 041410(R), 2010.
- [12] GUZMAN-SILVA, D. et al. Experimental observation of bulk and edge transport in photonic Lieb lattices. **New J. Phys.**, v. 16, 063061, 2014.

- [13] MUKHERJEE, S. et al. Observation of a localized flat-band state in a photonic Lieb lattice. **Phys. Rev. Lett.**, v. 114, 245504, 2015.
- [14] VICENCIO, R. A. et al. Observation of localized states in Lieb photonic lattices. **Phys. Rev. Lett.**, v. 114, 245503, 2015.
- [15] XIA, S. et al. Demonstration of flat-band image transmission in optically induced Lieb photonic lattices. **Opt. Lett.**, v. 41, 1435-1438, 2016.
- [16] FENG, H., LIU, C., ZHOU, S., GAO, N., GAO, Q., ZHUANG, J., XU, X., HU, Z., WANG, J., CHEN, L., ZHAO, J., DOU, S. X., DU, Y. Experimental Realization of Two-Dimensional Buckled Lieb lattice. **Nano Lett.**, v. 4, 2537-2543, 2020.
- [17] CUI, B., ZHENZ, X., WANG, J. et al. Realization of Lieb lattice in covalent-organic frameworks with tunable topology and magnetism. **Nat Commun**, v. 11, p. 66, (2020).
- [18] CHEN, R., ZHOU B. Finite size effects on the helical edge states on the Lieb lattice. **Chin. Phys. B**, v. 25, No.5, 067204, 2016.
- [19] LIEB, E. H. Two theorems on the hubbard model. **Phys. Rev. Lett.**, v. 62, p. 1201–1204, 1989.
- [20] GUZMÁN-SILVA, D. et al. Experimental observation of bulk and edge transport in photonic lieb lattices. **New J. Phys**, v. 16, p. 063061, Jun 2014.
- [21] SHI, Y.; LI, H.; LI, L. J. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 9, p. 2744–2756, 2015.
- [22] ZHAO, J. et al. Rise of silicene: A competitive 2d material. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 24–151, 2016.
- [23] NITA, M.; OSTAHIE, B.; ALDEA, A. Spectral and transport properties of the two-dimensional lieb lattice. **Phys. Rev. B**, v. 87, p. 125428, Mar 2013.
- [24] WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nat. Nanotechnol.**, v. 7, p. 699–713, 2012.

- [25] MAK, K. F. et al. Atomically thin mos₂: a new direct-gap semiconductor. **Phys. Rev. Lett.**, v. 105, n. 136805, 2010.
- [26] CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nat. Chem**, v. 5, p. 263–275, 2013.
- [27] SHI, Y.; LI, H.; LI, L. J. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 9, p. 2744–2756, 2015.
- [28] HAN, S. A.; BHATIA, R.; KIM, S. W. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nano Convergence**, v. 2, n. 1, 2015.
- [29] ZHAO, J. et al. Rise of silicene: A competitive 2d material. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 24–151, 2016.
- [30] RIBEIRO, A. V. Cálculos de estrutura eletrônica de materiais mediante combinação linear de orbitais atômicos. digital — Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, 2010.
- [31] ESSAFI, K.; JAUBERT, L. D. C.; UDAGAWA, M. Flat bands and dirac cones in breathing lattices. **Journal of Physics: Condensed Matter, IOP Publishing**, v. 29, n. 31, p. 315802, jun 2017.
- [32] HARRISON, W. A. Elementary Electronic Structure. Singapore: World Scientific, 1999.