



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SYBELE LANUCCY ALVES BARROS DA SILVA ALBUQUERQUE

MODELO *TIGHT-BINDING* PARA AS REDES DE ARQUIMEDES 2D

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A313m Albuquerque, Sybele Lanuccy Alves Barros da Silva.
Modelo Tight-binding para as redes de Arquimedes 2d / Sybele Lanuccy Alves Barros da Silva
Albuquerque. – 2025.
82 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Física, Fortaleza, 2025.
Orientação: Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa.
1. Rede de Arquimedes. 2. Modelo tight-binding. 3. Estrutura Cristalina. 4. Estrutura de Bandas. I.
Título.

CDD 530

SYBELE LANUCCY ALVES BARROS DA SILVA ALBUQUERQUE

MODELO *TIGHT-BINDING* PARA AS REDES DE ARQUIMEDES 2D

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Física.

Aprovada em: 25 de Julho de 2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - Campus do Pici

Prof. Dr. Wellisson Pires Lima
Universidade Federal do Ceará - Campus do Pici

Prof. Dr. João Pedro Gomes do Nascimento
Universidade Federal do Ceará - Campus do Pici

*"Tantas lutas e problemas, na vida, eu tive já.
Mas, eu subi a montanha, atravessei o rio, es-
tou chegando lá, estou quase lá! estou quase
lá!" A Princesa e o Sapo - Quase Lá.*

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Ceará (UFC) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio e as disciplinas ministradas. Ao Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa, pela excelente orientação. Aos professores participantes da banca examinadora, Prof. Dr. Wellisson Pires Lima e Prof. Dr. João Milton Pereira Júnior, pelo tempo e valiosas colaborações e sugestões.

Ao meu esposo, Ismael da Graça Albuquerque, pelo companheirismo, orientação e amor em toda minha trajetória acadêmica.

Aos meus pais, Maria Alves dos Santos Costa e Eliezer Alves da Costa, pela minha criação e apoio nos estudos, desde criança.

Aos irmãos, Suyane Lanuccy Alves Araujo, Mariana Lanuccy Alves dos Santos Costa e Pedro Eliezer Alves dos Santos Costa, pelo apoio e carinho desde minha infância até aqui e, por fim, a todos os amigos e colegas que fiz em minha jornada acadêmica.

RESUMO

Desde a descoberta experimental do grafeno em 2004 por Novoselov e Geim, a busca por novos materiais bidimensionais (2D) tem se intensificado devido ao seu potencial tecnológico. A geometria e o tipo de hibridização desses materiais são fatores determinantes para suas propriedades eletrônicas, especialmente na estrutura de bandas resultante. Este trabalho de conclusão de curso tem como objetivo investigar as propriedades eletrônicas das *Redes de Arquimedes*, uma classe de materiais 2D periódicos e uniformes constituídos por polígonos regulares dispostos em arranjos de ladrilhamento específicos. A metodologia empregada baseia-se no modelo *tight-binding* para calcular as estruturas de bandas eletrônicas das onze (11) redes de Arquimedes 2D. Nossa análise visa avaliar a degenerescência das bandas eletrônicas e identificar a possível emergência de férmions de Dirac dos tipos I e II nas bandas de energia das diversas configurações estruturais.

Palavras-chave: rede de Arquimedes; modelo *tight-binding*; estrutura cristalina; estrutura de bandas

ABSTRACT

Since the experimental discovery of graphene in 2004 by Novoselov and Geim, the search for new two-dimensional (2D) materials has intensified due to their technological potential. The geometry and type of hybridization of these materials are determining factors for their electronic properties, especially in the resulting band structure. This undergraduate dissertation aims to investigate the electronic properties of *Archimedean lattices*, a class of periodic and uniform 2D materials consisting of regular polygons arranged in specific tiling arrangements. The methodology employed is based on the tight-binding model to calculate the electronic band structures of the eleven (11) 2D Archimedean lattices. Our analysis aims to evaluate the degeneracy of the electronic bands and identify the possible emergence of type I and II Dirac fermions in the energy bands of the various structural configurations.

Palavras-chave: archimedean lattice; tight-binding model; crystalline structure; band structure

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– As onze redes de Arquimedes 2D. Fonte: Imagem produzida pelo autor. . . .	15
Figura 2	– (a): Colocação das células unitárias representadas pelos retângulos em preto, centralizadas nos átomos, sendo as bolinhas cinzas na rede. (b): Análise dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representados as retas em amarelo, a partir do centro da célula unitária e assim decompondo os vetores da rede. Fonte: Imagem produzida pelo autor.	34
Figura 3	– Colocação da célula unitária retângular em preto e dos vetores da rede sendo as retas em amarelo \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , partindo do vértice da célula. Fonte: Imagem produzida pelo autor.	35
Figura 4	– Colocação da célula unitária representada pelo losangolo em preto centralizada com nos hexágonos, fazendo a decomposição dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representados nas retas em marrom, a partir do vértice de hexágono qualquer da rede. Fonte: Imagem produzida pelo autor.	35
Figura 5	– (a): Colocação da célula unitária representada pelo losangolo em preto e célula Wigner-Seitz em branco. (b): Apresentação dos ângulos α , β e γ . Fonte: Imagem produzida pelo autor.	37
Figura 6	– A célula unitária em preto possui tamanho de lado a , temos R como parâmetro do polígono de doze lados. Cada ângulo na figura possui as seguintes medições $\alpha = 15^\circ$, $\beta = 30^\circ$ e $\gamma = 60^\circ$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.	44
Figura 7	– (a): A célula unitária em preto tem formato de losango, com lados de comprimento a . Já a célula em preto possui formato de quadrado em que será refletindo em toda a rede construindo-a e demonstrando sua simetria. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária e o ângulo $\alpha = 60^\circ$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.	45
Figura 8	– (a): A célula unitária em preto tem formato de losango, com lados de comprimento a . Já a célula em branco representa a célula de Wigner-Seitz, com formato hexagonal, refletindo a simetria da rede. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária. Fonte: Imagem produzida pelo autor.	46

Figura 9 – (a): A célula unitária em preto tem formato de losango, com lados de comprimento a . Já a célula em branco representa a célula de Wigner-Seitz, com formato hexagonal, refletindo a simetria da rede. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária e o ângulo $\alpha = 60^\circ$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.	46
Figura 10 – (a): A célula unitária em preto tem formato de losangolo com lados de comprimento a . Já a célula em branco representa a célula de Wigner-Seitz, com formato também de hexágono, refletindo a simetria da rede. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária e correlacionaremos com os ângulos α , ψ , ϕ e θ . Fonte: Imagem produzida pelo autor.	47
Figura 11 – (a): A célula unitária em preto possui lados de comprimento a , formando uma rede cristalina 2D com simetria quadrada. Esse parâmetro define a periodicidade da rede e afeta propriedades eletrônicas, como as bandas de energia. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, ervindo como base para definir o comprimento a da célula unitária e correlacionaremos com os ângulos α e β . Fonte: Imagem produzida pelo autor.	48
Figura 12 – (a): A célula unitária em preto possui lados de comprimento a esse parâmetro define a periodicidade da rede e afeta propriedades eletrônicas, como as bandas de energia. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária e correlacionaremos com os ângulos α e θ . Fonte: Imagem produzida pelo autor.	49
Figura 13 – Diagramas de dispersão eletrônica das estruturas de bandas infinitas para as onze redes de Arquimedes. (i): As células de Wigner-Seitz demonstram os pontos de alta simetria característicos de cada rede.	72
Figura 14 – Diagramas de dispersão eletrônica das estruturas de bandas finitas para as onze redes de Arquimedes.	75

Figura 15 – Diagramas de dispersão eletrônica das estruturas de bandas finitas, alterando o comprimento e a largura das nanofitas: $(3, 12^2)$, $(4, 6, 12)$ e a $(3^4, 6)$ 76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Contextualização: Do grafeno aos novos materiais bidimensionais	12
1.2	Redes de Arquimedes 2D	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Modelo <i>tight-binding</i>	18
2.1.1	<i>Formalismo em Primeira Quantização</i>	18
2.1.1.1	<i>Combinação linear de orbitais atômicos</i>	18
2.1.2	<i>Equação secular</i>	20
2.1.3	<i>O Modelo de Tight-Binding em Segunda Quantização</i>	23
2.2	Estrutura de Bandas	26
2.2.1	<i>Estrutura de banda infinita</i>	29
2.2.2	<i>Estrutura de banda finita</i>	30
2.2.3	<i>Diagrama de bandas</i>	31
3	PARÂMETROS DAS REDES CRISTALINAS 2D DE ARQUIMEDES .	33
3.1	Rede triangular - (3^6)	33
3.2	Rede quadrada - (4^4)	34
3.3	Rede do grafeno - (6^3)	34
3.4	Redes Complexas	36
4	REDES RECÍPRICAS	38
4.1	rede triangula - (3^6)	39
4.2	rede quadrada - (4^4)	40
4.3	rede do grafeno - (6^3)	40
4.4	rede complexas	41
5	NEAREST-NEIGHBOR (NN)	43
5.1	Rede triangula - (3^6)	43
5.2	Rede quadrada - (4^4)	43
5.3	Rede do grafeno - (6^3)	43
5.4	($3, 12^2$)	44
5.5	($4, 6, 12$)	44
5.6	($4, 8^2$)	45

5.7	(3,4,6,4)	45
5.8	(3,6,3,6)	46
5.9	(3⁴,6)	47
5.10	(3²,4,3,4)	47
5.11	(3³,4²)	48
6	SÍTIOS ATOMICOS	51
6.1	Rede Triangula - (3⁶)	51
6.2	Rede Quadrada - (4⁴)	51
6.3	Rede do Grafeno - (6³)	52
6.4	Rede 3 (3,12²)	52
6.5	(4,6,12)	55
6.6	(4,8²)	58
6.7	(3,4,6,4)	60
6.8	(3,6,3,6)	62
6.9	(3⁴,6)	63
6.10	(3²,4,3,4)	66
6.11	(3³,4²)	68
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
7.1	Estrutura de banda infinita	71
7.2	Estrutura de banda finita	74
8	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização: Do grafeno aos novos materiais bidimensionais

Os semicondutores constituem uma classe fundamental de materiais sólidos caracterizada por propriedades elétricas intermediárias entre condutores e isolantes, apresentando a capacidade única de modular sua condutividade elétrica através de fatores externos como temperatura, campo elétrico e dopagem (Griffiths, 2023). O desenvolvimento histórico da compreensão desses materiais teve início no século XIX com as observações pioneiras sobre a dependência da condutividade elétrica com a temperatura observadas por Humphry Davy. Em seus estudos sobre condutividade térmica e elétrica, Davy estabeleceu que nos metais convencionais a condutividade elétrica diminui com o aumento da temperatura (Davy, 1821). Posteriormente, Michael Faraday observou um comportamento anômalo no sulfato de prata, verificando que sua resistência elétrica diminuía com o aumento da temperatura, contrariando o padrão observado nos metais (Faraday, 1833). Esta descoberta representou uma das primeiras evidências experimentais do comportamento semicondutor. A compreensão desses fenômenos avançou significativamente em 1873, quando Willoughby Smith descobriu a fotocondutividade do selênio, demonstrando que a incidência de luz poderia alterar drasticamente a condutividade elétrica do material (Smith, 1873). Essas observações históricas estabeleceram os fundamentos para o entendimento moderno de que as propriedades elétricas dos semicondutores dependem criticamente de fatores como temperatura, radiação eletromagnética e, fundamentalmente, da presença de impurezas ou dopantes na estrutura cristalina.

O desenvolvimento científico na área de materiais culminou com a descoberta experimental do grafeno em 2004 pelos físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester, feito que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 2010 (Novoselov *et al.* 2004). Este material bidimensional (2D), constituído por uma única camada de átomos de carbono, representa o primeiro material verdadeiramente 2D isolado e caracterizado experimentalmente. A obtenção do grafeno foi realizada através da técnica de esfoliação mecânica, um método aparentemente simples que consiste na aplicação repetitiva de fita adesiva sobre cristais de grafite, removendo sucessivamente camadas até a obtenção de folhas monoatômicas. A estrutura cristalina do grafeno caracteriza-se por um arranjo hexagonal planar onde cada átomo de carbono encontra-se em hibridização sp^2 , estabelecendo ligações covalentes σ com três átomos de carbono vizinhos (Eberly, 2013). Esta configuração resulta em uma rede 2D que se assemelha

a um favo-de-mel, conferindo estabilidade mecânica excepcional à estrutura. O quarto elétron de valência de cada átomo de carbono ocupa um orbital p_z não-hibridizado, perpendicular ao plano da folha, formando um sistema π deslocalizado que se estende por toda a estrutura. Este sistema eletrônico é responsável pelas propriedades eletrônicas únicas do grafeno, incluindo sua alta condutividade elétrica e mobilidade eletrônica. Essas características se devem à sua classificação como um semimetal com *gap* de energia nulo nos pontos de Dirac da zona de Brillouin. (Castro Neto *et al.* 2009; Novoselov *et al.* 2004; Eberly 2013).

A descoberta do grafeno revolucionou a ciência dos materiais e abriu perspectivas tecnológicas sem precedentes devido às suas propriedades excepcionais, que incluem alta condutividade elétrica e térmica, elevada resistência mecânica com elevada área superficial específica (Tilley, 2020; Novoselov *et al.* 2004). Essas características únicas posicionaram o grafeno como um material promissor para diversas aplicações tecnológicas, desde dispositivos eletrônicos de alta *performance* até sistemas de armazenamento de energia e materiais compostos avançados. As aplicações práticas abrangem eletrônica flexível, sensores ultrasensíveis, dispositivos fotônicos, materiais de reforço estrutural e sistemas biomédicos, demonstrando o potencial transformador deste material 2D. (Janavika; Thangaraj, 2023; Urade *et al.* 2023)

Mais significativamente, o sucesso na síntese e caracterização do grafeno estabeleceu os fundamentos teóricos e experimentais para a exploração sistemática de outros materiais 2D. Esta descoberta catalisou o desenvolvimento de uma nova classe de materiais 2D com propriedades eletrônicas complementares, incluindo semicondutores como o disseleneto de molibdênio (MoSe_2) e o disulfeto de tungstênio (WS_2), que apresentam *gaps* de energia diretos adequados para aplicações optoeletrônicas (Zhang *et al.* 2014; Gutierrez *et al.* 2013). O fosforeno, por sua vez, oferece um *gap* de energia sintonizável dependente da espessura, expandindo ainda mais as possibilidades de engenharia de bandas em sistemas 2D (Liu *et al.* 2014; Pereira; Katsnelson 2015; Sousa *et al.* 2017). Esses desenvolvimentos estabeleceram as bases conceituais para a investigação teórica de estruturas 2D mais complexas, que representam uma extensão natural da exploração de geometrias cristalinas não convencionais em materiais 2D.

Dentro deste contexto, destacam-se aquelas redes que apresentam bandas planas e cones de Dirac em suas estruturas de bandas. Entre os sistemas mais estudados destacam-se a rede de Lieb, (Slot *et al.* 2017; Jiang *et al.* 2019) caracterizada por uma banda plana localizada entre dois cones de Dirac lineares que se interceptam nos pontos M da zona de Brillouin, e a rede Kagome, (Hwang *et al.* 2021; Li *et al.* 2021; Yang *et al.* 2023; Mizoguchi *et al.* 2021) que

exibe uma banda plana situada no topo ou na base do espectro eletrônico, acompanhada de cones de Dirac nos pontos K . Particularmente interessantes são as redes de transição entre as configurações de Lieb e Kagome, que permitem a modulação contínua das propriedades eletrônicas e a emergência controlada de cones de Dirac dos tipos I e II, dependendo dos parâmetros estruturais específicos. (Lim *et al.* 2020; Jiang *et al.* 2019; Lara *et al.* 2025; Lima *et al.* 2025; Uchôa *et al.* 2025; Lima *et al.* 2023) O modelo $\alpha - T_3$, uma generalização teórica que interpola entre diferentes geometrias de rede através do parâmetro α , demonstra a coexistência de bandas planas com cones de Dirac, oferecendo um sistema modelo versátil para investigar férmions de pseudospin-1. (Cunha *et al.* 2021; Cunha *et al.* 2022) Os estudos nestas redes demonstram que a geometria cristalina 2D constitui um parâmetro fundamental para a engenharia de propriedades eletrônicas topológicas, motivando a investigação sistemática de estruturas mais complexas, como as *redes de Arquimedes*, que representam uma extensão natural dessa exploração geométrica em materiais 2D.

1.2 Redes de Arquimedes 2D

Conforme estabelecido anteriormente, a descoberta do grafeno impulsionou significativamente a investigação de materiais 2D, revelando o potencial extraordinário desta classe de materiais para aplicações tecnológicas e compreensão fundamental da física da matéria condensada. Entre os materiais 2D, aqueles que apresentam espessura verdadeiramente monoatômica constituem uma categoria particularmente interessante. A dimensionalidade reduzida desses sistemas, combinada com as simetrias cristalinas específicas, favorece a emergência de estados eletrônicos topologicamente protegidos¹ e a estabilização de fases semimetálicas com propriedades de transporte únicas².

A baixa dimensionalidade desses materiais propicia o surgimento de intrigantes fenômenos físicos, incluindo diversos tipos de efeito Hall quântico (de spin, de vale, anômalo e fracionário) (Kane; Mele 2005; Hatsuda *et al.* 2018; Komatsu *et al.* 2018; Ostrovsky *et al.* 2008; Tang *et al.* 2011), e o desenvolvimento de novos paradigmas eletrônicos baseados em graus de liberdade adicionais como vale (Ang *et al.* 2017), camada (Lima *et al.* 2019) e pseudospin (Wu *et al.* 2016; Yang *et al.* 2017; Young e Kane 2015). Esses fenômenos demonstram que a

¹ Estados eletrônicos cuja existência é garantida por invariantes topológicos da estrutura de bandas, sendo robustos contra perturbações que preservem as simetrias fundamentais do sistema.

² Fases da matéria caracterizadas por *gap* de energia nulo, onde as bandas de valência e condução se tocam em pontos ou linhas específicos do espaço recíproco, conferindo proteção topológica contra transições para fases isolantes.

geometria cristalina 2D constitui um parâmetro fundamental para a engenharia de propriedades eletrônicas específicas. Neste contexto, a matemática geométrica oferece ferramentas conceituais valiosas através do estudo de *tessellations* (do inglês, ladrilhamentos), que consistem no particionamento completo de uma superfície 2D por polígonos que se ajustam perfeitamente sem sobreposições ou lacunas. Embora o número de arranjos periódicos possíveis em um plano seja grande, classes específicas mais simples de formação de cristais 2D podem ser concebidas. Estas podem ser sistematicamente categorizadas considerando-se a colocação de um sítio atômico em cada vértice dos polígonos constituintes. Esta abordagem permite a classificação das redes resultantes de acordo com o número de tipos de vértices topologicamente distintos, denominadas redes K -uniformes, onde “ K ” representa o número de ambientes de vértices não equivalentes na estrutura. Quando se considera especificamente ladrilhos periódicos construídos exclusivamente por polígonos regulares e que apresentam apenas um tipo de ambiente de vértice ($K = 1$), obtém-se uma família de onze configurações distintas conhecidas como **Redes de Arquimedes**, conforme ilustrado na Fig. 1. Essas redes representam uma extensão natural dos estudos em materiais 2D, oferecendo uma plataforma teórica rica para a investigação de propriedades eletrônicas em geometrias cristalinas não convencionais e potencialmente hospedando fenômenos topológicos únicos ainda não explorados largamente de forma experimental.

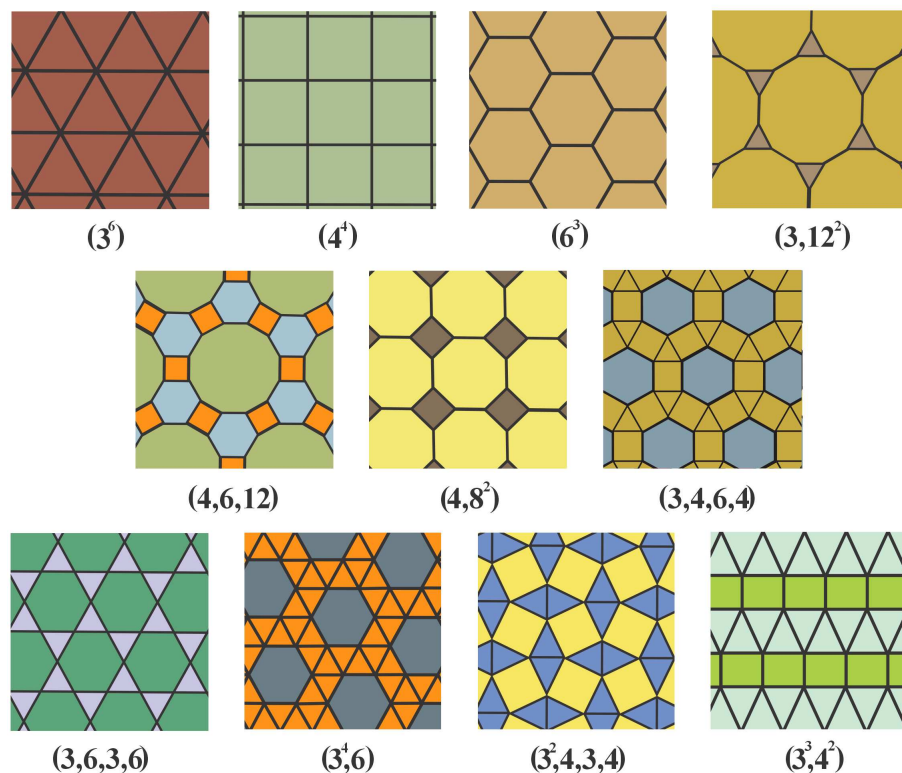


Figura 1 – As onze redes de Arquimedes 2D. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

A classificação cristalográfica das redes de Arquimedes baseia-se na análise de seus grupos espaciais ³, determinados pela ordem e arranjo dos polígonos regulares em torno de cada vértice. Essas redes podem ser sistematicamente categorizadas de acordo com os sistemas cristalinos convencionais: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico, cada um representando diferentes tipos de simetrias cristalinas. Todas as redes são construídas considerando-se uma única posição de Wyckoff⁴ por rede, refletindo a equivalência de todos os vértices na estrutura analisada.

Tabela 1 – Tabela com as onze redes de Arquimedes caracterizadas em respeito ao tipo estrutura da rede, número de polígonos e sítios, grupo de simetria e posição de Wyckoff.

Sistema	Rede	Polígonos	Sítios	Grupo de Simetria	Wyckoff
(3 ³)	Hexagonal	1	1	<i>P6/mmm</i>	b
(4 ⁴)	Quadrada	1	1	<i>P4/mmm</i>	b
(6 ³)	Hexagonal	1	2	<i>P6/mmm</i>	b
(3, 12 ²)	Hexagonal	2	6	<i>P6/mmm</i>	m
(4, 6, 12)	Hexagonal	3	12	<i>P6/mmm</i>	q
(4, 8 ²)	Quadrada	2	4	<i>P4/mmm</i>	m
(3, 4, 6, 4)	Hexagonal	3	6	<i>P6/mmm</i>	m
(3, 6, 3, 6)	Hexagonal	2	3	<i>P4/mmm</i>	m
(3 ⁴ , 6)	Hexagonal	2	6	<i>P6/m</i>	k
(3 ² , 4, 3, 4)	Quadrada	2	4	<i>P4/mbm</i>	h
(3 ³ , 4 ²)	Oblíqua	2	2	<i>C_{mmm}</i>	j

As onze redes de Arquimedes podem ser organizadas em três categorias principais baseadas em sua complexidade estrutural. As três redes mais simples são: (3³) (rede triangular), (4⁴) (rede quadrada) (6³) (rede hexagonal) (Neto *et al.* 2009), sendo esta última caracterizada pela geometria de favo-de-mel, equivalente à estrutura do grafeno. As oito redes restantes apresentam maior complexidade geométrica devido à combinação de diferentes tipos de polígonos regulares em seus arranjos. De ordem três são: (3, 12²), (4, 6, 12) e (4, 8²). De quarta ordem são: (3, 4, 6, 4) e (3, 6, 3, 6). De quinta ordem são: (3⁴, 6), (3², 4, 3, 4) e (3³, 4⁴). Do ponto de vista cristalográfico, seis redes pertencem ao sistema hexagonal: (3⁶), (6³), (3, 12²),

³ Conjunto de operações de simetria que descrevem como os átomos, íons ou moléculas estão organizados em um cristal. As estruturas cristalinas pertencem a um grupo espacial específico, que pode ser obtido pela combinação de simetrias de rotação, reflexão e translação que o cristal exibe. (Bassalo e Cattani 2008)

⁴ Localização específica de um átomo, íon ou molécula em uma estrutura cristalina, caracterizada por um conjunto específico de operações de simetria. As posições de Wyckoff são designadas por letras que identificam diferentes tipos de sítios equivalentes dentro da estrutura cristalina.

$(4, 6, 12)$, $(3, 4, 6, 4)$ e $(3, 6, 3, 6)$, sendo classificadas no grupo espacial $P6/mmm$ ⁵ com posições de Wyckoff b , b , m , q , m e g , respectivamente. A rede $(3^4, 6)$ também pertence ao sistema hexagonal, mas é classificada no grupo espacial $P6/m$ com posição de Wyckoff k . Três redes são classificadas no sistema tetragonal: (4^4) e $(4, 8^2)$ pertencem ao grupo espacial $P4/mmm$ ⁶ com posições de Wyckoff b e m , respectivamente, enquanto a rede $(3^2, 4, 3, 4)$ é classificada no grupo espacial $P4/mbm$ ⁷ com posição de Wyckoff h .

Finalmente, a rede $(3^3, 4^2)$ constitui um caso especial, sendo classificada no sistema ortorrômbico com grupo espacial C_{mmm} ⁸ e posição de Wyckoff j . (Fazzio e Watari 2009) A Tabela 1 apresenta uma síntese completa da caracterização cristalográfica de todas as redes de arquimedes e seus devidos grupos de simetria.

⁵ O símbolo $P6$ representa um cristal hexagonal com eixo de rotação de ordem seis, enquanto mmm indica a presença de três planos de espelho perpendiculares entre si. Os eixos a e b formam um ângulo de 120° entre si no plano ab , dividindo o cristal em regiões simétricas.

⁶ O $P4$ indica a existência de dois eixos de comprimentos iguais e um terceiro eixo perpendicular a esses dois, todos com ângulos retos entre si, com rotação de ordem quatro ao redor do eixo principal.

⁷ A notação mbm indica planos de espelho específicos, onde b refere-se a um plano de espelho perpendicular ao plano ab , dividindo o cristal ao longo do eixo b .

⁸ O símbolo C representa um sistema cristalino ortorrômbico caracterizado por três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares com comprimentos distintos, enquanto mmm indica três planos de espelho perpendiculares.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Modelo *tight-binding*

O modelo *tight-binding*, do inglês modelo de ligação forte, é utilizado na física do estado sólido para descrever o comportamento eletrônico em materiais sólidos. Neste modelo, os elétrons são considerados *fortemente ligados aos átomos*, pois o potencial do núcleo os atrai fortemente e sua energia de ligação é alta. Neste caso, seus orbitais atômicos dominam a descrição do estado eletrônico, e os elétrons só ocasionalmente saltam para átomos vizinhos. Esta condição também pode ser descrita como um *estado de confinamento*, quando a função de onda do elétron está localizada ao redor de um núcleo. A função de onda decai rapidamente à medida que se afasta do átomo, e os elétrons não se espalham, pois estão presos em uma pequena região de volume. Com isso, há pouco espaçamento ou interferência entre diferentes sítios. Ambos os conceitos - seja por ligação atômica, quando o elétron tende a permanecer no seu átomo, ou confinamento, quando o elétron está espacialmente preso ao redor de um sítio - são utilizados para aplicação analítica no modelo (Griffiths 2003). Os materiais sólidos cristalinos possuem suas estruturas atômicas organizadas de forma infinita e periódica. No modelo *tight-binding*, os elétrons estão inicialmente localizados em orbitais atômicos de cada átomo do cristal. Isso ocorre porque o comportamento eletrônico no sólido pode ser entendido como uma perturbação do estado atômico original¹ (Kittel 1962), como será explicado de maneira detalhada a seguir.

2.1.1 Formalismo em Primeira Quantização

2.1.1.1 Combinação linear de orbitais atômicos

Suponhamos que o Hamiltoniano total nas proximidades de cada sítio atômico da rede, H , possa ser aproximado pelo Hamiltoniano do átomo localizado, H_{at} . Assumamos também que os estados ligados da Hamiltoniana atômica $H_{at}(\varphi_j(\mathbf{r}))$ sejam estados localizados, tais que

$$H_{at}\varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

onde ε_j são os autovalores, com φ_j tornando-se insignificante quando $|\mathbf{r}|$ exceder uma distância da ordem do parâmetro de rede. Contudo, podemos melhorar a aproximação considerando que $|\mathbf{r}|$

¹ Antes da formação de um sólido, cada átomo isolado possui elétrons em orbitais atômicos discretos. Por exemplo, um átomo de carbono possui orbitais com níveis de energia bem definidos. As bandas eletrônicas no *tight-binding* são originadas como perturbações dos orbitais atômicos, surgindo da sobreposição fraca entre orbitais localizados de átomos vizinhos.

seja comparável ao valor do parâmetro de rede. Para isso, devemos incluir no Hamiltoniano um termo de potencial $\Delta U(\mathbf{r})$ que conterà todas as correções para o potencial atômico necessárias para produzir o potencial periódico do cristal

$$H = H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Nessa situação, considerando um átomo localizado na origem, a função de onda $\varphi_j(\mathbf{r})$ será uma boa aproximação para os autoestados do Hamiltoniano total com energia ε_j . Dessa maneira, $\varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ será uma boa aproximação para a função de onda em torno dos sítios \mathbf{R} da rede de Bravais (Harrison 2012),(Ribeiro 2010).

Nos estudos da física do estado sólido existe uma propriedade fundamental de que as funções de onda dos elétrons em materiais cristalinos devem obedecer ao Teorema de Bloch. Esse teorema foi desenvolvido pelo físico suíço-americano Felix Bloch, e é consequência da periodicidade do potencial cristalino. Esse teorema nos diz que a função de onda que descreve elétrons em um cristal ($\Phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k})$), chamada de função de Bloch, deve satisfazer à relação

$$T_{\mathbf{R}}\Phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}), \quad (2.3)$$

onde $T_{\mathbf{R}}$ é operador de translação ao longo do vetor da rede \mathbf{R} . Em outras palavras, $T_{\mathbf{R}}\Phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \Phi_j(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{k})$. Aqui, o modelo *tight binding* supõe que a função da Bloch $\Phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ pode ser escrita em termos dos orbitais atômicos φ_j

$$\Phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad j = 1, 2, 3, \dots, n \in \mathbb{N}_+^*. \quad (2.4)$$

Para cada j no somatório na Eq. (2.4), tomamos a contribuição de N átomos localizados.

A equação de função de onda (2.4) satisfaz o teorema de Bloch para um dado \mathbf{k} . Contudo, seria mais realista se supormos que $\varphi_j(\mathbf{r})$ é pequeno mas não-nulo onde $\Delta U(\mathbf{r})$ assume valores apreciáveis. Dessa maneira, a função de onda que descreve elétrons em cristais pode ser escrita de maneira similar à função de Bloch como

$$\Psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad j = 1, 2, 3, \dots, n \in \mathbb{N}_+^*, \quad (2.5)$$

onde $\psi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ precisam ser determinados e não são necessariamente os estados estacionários da Hamiltoniana atômica H_{at} . Considerando, $\Delta U(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})$ diferente de zero e muito pequeno, podemos escrever $\psi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ como uma combinação linear de $\varphi_j(\mathbf{r})$

$$\psi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{j'} C_{jj'} \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (2.6)$$

Veja que

$$\begin{aligned} \Psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left[\sum_{j'} C_{jj'} \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] = \sum_{j'} C_{jj'} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ \therefore \Psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) &= \sum_{j'} C_{jj'} \Phi_{j'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Ou seja, a função de onda que descreve os elétrons em um cristal, $\Psi_j(r, k)$, é uma combinação linear dos orbitais atômicos $\varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ (Ashcroft e Mermin 1976), (Bloch 1929).

2.1.2 Equação secular

Agora, iremos determinar as energias permitidas para um sistema de elétrons em um sólido cristalino. Sendo os autovalores de energia $E_i = E_i(\mathbf{k})$ do Hamiltoniano total (H) (Heitler e London 1927), temos da Eq. (2.7) que

$$\begin{aligned} E_i &= \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \frac{\int \Psi_i^* H \Psi_i d\mathbf{r}}{\int \Psi_i^* \Psi_i d\mathbf{r}}, \\ &= \frac{\int \sum_{j=1}^n C_{ij}^*(\mathbf{k}) \Phi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\mathbf{k}) \Phi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \sum_{j=1}^n C_{ij}^*(\mathbf{k}) \Phi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\mathbf{k}) \Phi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}}, \\ &= \frac{\sum_{j=1, j'=1}^n C_{ij}^*(\mathbf{k}) C_{ij'}(\mathbf{k}) \int \Phi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H \Phi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\sum_{j=1, j'=1}^n C_{ij}^*(\mathbf{k}) C_{ij'}(\mathbf{k}) \int \Phi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}}, \\ \therefore E_i &= \frac{\sum_{j=1, j'=1}^n C_{ij}^*(\mathbf{k}) C_{ij'}(\mathbf{k}) \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j=1, j'=1}^n C_{ij}^*(\mathbf{k}) C_{ij'}(\mathbf{k}) \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Podemos, assim, definir

$$H_{jj'} \equiv \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle, \quad (j, j' = 1, 2, \dots, n), \quad (2.9)$$

$$S_{jj'} \equiv \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle. \quad (j, j' = 1, 2, \dots, n) \quad (2.10)$$

Substituindo a função de Bloch (2.4) na Eq. (2.9), obtemos

$$\begin{aligned} H_{jj'} &= \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \middle| H \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \right\rangle, \\ \therefore H_{jj'} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} t_{RR'}^{jj'}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde

$$t_{RR'}^{jj'} \equiv \langle \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | H | \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \rangle. \quad (2.12)$$

Sabemos que, em um sólido cristalino, os elétrons não estão estritamente ligados a um único átomo, mas podem se mover através da estrutura cristalina. A Eq. (2.12), chamada de integral de transferência ou simplesmente parâmetro de *hopping*, descreve a probabilidade ou a taxa na qual os elétrons podem saltar entre diferentes átomos vizinhos no sólido. O valor da integral $t_{RR'}^{jj'}$ pode ser obtida de variadas formas (Tran *et al.* 2014), (Dresselhaus *et al.* 1998), (Ashcroft e Mermin 1976), seja por experimentos de transporte eletrônico, espectroscopia ou modelo de interação de elétrons. Posteriormente, apresentaremos uma tabela com os valores dos *hoppings* utilizados em cada rede analisada neste trabalho.

Agora, substituindo a função de Bloch (2.4) na Eq. (2.10), chegamos à

$$\begin{aligned} S_{jj'} &= \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \right\rangle, \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \langle \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \rangle, \\ \therefore S_{jj'} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')} s_{RR'}^{jj'}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

com

$$s_{RR'}^{jj'} \equiv \langle \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \rangle. \quad (2.14)$$

Nos sólidos, os elétrons não estão confinados à regiões específicas em torno de átomos individuais, eles se espalham na estrutura cristalina. A integral ou parâmetro de *overlap* $\left(s_{RR'}^{jj'}\right)$, Eq. (2.14), mede a sobreposição entre os orbitais atômicos dos sítios em \mathbf{R} e \mathbf{R}' , descrevendo a situação na qual os orbitais de diferentes átomos se estendem e se misturam uns com os outros. Em geral, considera-se o modelo ortonormal², onde $s_{RR'}^{jj'} = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{jj'}$. Neste caso, a matriz de sobreposição será uma matriz identidade.

A partir das Eqs. (2.9) e (2.10), podemos reescrever a energia E_i , Eq. (2.8), como

$$E_i = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \frac{\int \Psi_i^* H \Psi_i d\mathbf{r}}{\int \Psi_i^* \Psi_i d\mathbf{r}} = \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'} C_{ij}^*(\mathbf{k}) C_{ij'}(\mathbf{k})}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^*(\mathbf{k}) C_{ij'}(\mathbf{k})}. \quad (2.15)$$

² Vetores ou funções são ortogonais quando o seu produto interno é zero.

Os coeficientes complexos $C_{ij'}$ serão obtidos quando a energia E_i for minimizada. Utilizando a Eq. (2.15), temos que isso acontecerá quando

$$\frac{\partial E_i}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j'} H_{jj'} C_{ij'}}{\sum_{jj'} S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}} - \frac{\sum_{jj'} H_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}}{\left(\sum_{jj'} S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}\right)^2} \sum_{j'} S_{jj'} C_{ij'} = 0. \quad (2.16)$$

Multiplicando ambos os lados da equação acima por $\sum_{jj'} S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}$, e substituindo a Eq.(2.15) na Eq. (2.16), obtemos

$$\sum_{j'} H_{jj'} C_{ij'} = E_i \sum_{j'} S_{jj'} C_{ij'}. \quad (2.17)$$

Fixado um valor de i , teremos diferentes equações

$$\sum_{j'} H_{1j'} C_{ij'} = E_i \sum_{j'} S_{1j'} C_{ij'}, \quad (j = 1) \quad (2.18)$$

$$\sum_{j'} H_{2j'} C_{ij'} = E_i \sum_{j'} S_{2j'} C_{ij'}, \quad (j = 2) \quad (2.19)$$

$$\sum_{j'} H_{3j'} C_{ij'} = E_i \sum_{j'} S_{3j'} C_{ij'}. \quad (j = 3) \quad (2.20)$$

Definindo o vetor coluna (Albuquerque 2019)

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}, \quad (2.21)$$

podemos escrever o lado esquerdo da Eq. (2.17) como

$$\therefore \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \vdots \end{pmatrix} = H C_i. \quad (2.22)$$

Assim, a Eq. (2.17) torna-se

$$H C_i = E_i S C_i \Rightarrow (H - E_i S) C_i = 0. \quad (2.23)$$

Caso a inversa da matriz $(H - E_i S)$ exista, temos que C_i é igual a zero, pois

$$(H - E_i S)^{-1} (H - E_i S) C_i = 0 \Rightarrow C_i = 0. \quad (2.24)$$

A substituição de $C_i = 0$ na função de onda (2.7) resulta em uma função de onda trivial, não descrevendo adequadamente o comportamento físico do sistema analisado. Desta forma, para que tenhamos soluções não-triviais, a matriz inversa de $(H - E_i S)$ não pode existir (Dresselhaus *et al.* 1998), (Ribeiro 2010). Para que isso ocorra,

$$\det(H - E_i S) = 0. \quad (2.25)$$

A Eq. (2.25) é chamada de equação secular, e nos permite obter as energias permitidas dos elétrons em um cristal sólido. Devida a dimensionalidade n da matriz H , a Eq. (2.25) fornece n autovalores E_i com $i = 1, \dots, n$. Para o caso de um modelo *tight-binding* (TB) ortonormal, a matriz de sobreposição é a matriz identidade, e a Eq. (2.25) pode ser reescrita como

$$\det(H - E_i \mathbf{I}) = 0. \quad (2.26)$$

2.1.3 O Modelo de Tight-Binding em Segunda Quantização

Na segunda quantização, o Hamiltoniano é escrito em termos de operadores de criação e destruição que obedecem à propriedades específicas, a depender se estamos descrevendo partículas fermiônicas ou bosônicas. Férmions obedecem ao princípio de exclusão de Pauli ³, que diz que dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos, significando que não podem estar no mesmo estado, limitando o número de elétrons nas camadas e subcamadas dos átomos. Por outro lado, bósons não obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. Consequentemente, várias partículas bosônicas podem ocupar simultaneamente o mesmo estado.

No formalismo de segunda quantização, trabalha-se no espaço de Fock. Nele, define-se um estado de muitas partículas por $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$, onde n_i é o número de partículas que ocupam um estado com autovalor k_i de algum operador. Nesse espaço, temos a existência de dois estados especiais: (i) o estado de vácuo ou ausência de partículas $|0\rangle \equiv |0, 0, 0, \dots, 0\rangle$ e (ii) o estado com uma partícula $|0, 0, \dots, n_i = 1\rangle \equiv |k_i\rangle$. Sobre os kets de estado, atuam operadores de criação (a_i^\dagger) e destruição (a_i) que aumentam e diminuem, respectivamente, em um o número de partículas que ocupam o i -ésimo estado

$$a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \propto |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle, \quad (2.27)$$

³ Afirma que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente em um sistema físico.

$$a_i|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle \propto |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots \rangle. \quad (2.28)$$

Quando o operador de criação atua no estado de vácuo, obtemos

$$a_i^\dagger|0 \rangle = |0, 0, \dots, n_i = 1, \dots \rangle = |k_i \rangle, \quad (2.29)$$

em que $\langle k_i | k_i \rangle = 1$. Para $i \neq j$, temos que

$$a_i|k_j \rangle = a_i|0, 0, \dots, n_i = 0, \dots, n_j = 1, \dots \rangle = 0. \quad (2.30)$$

Já para $i = j$,

$$a_i|k_i \rangle = a_i|0, 0, \dots, n_i = 1, \dots, n_j = 0, \dots \rangle = |0 \rangle, \quad (2.31)$$

ou seja,

$$a_i|k_j \rangle = \delta_{ij}|0 \rangle. \quad (2.32)$$

Como mencionado anteriormente, a_i^\dagger e a_i obedecem às relações específicas, a depender se elas criam ou destroem partículas fermiônicas ou bosônicas. Para um sistema de N -partículas, temos para o caso de bósons (Griffiths 2003) que

$$[\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger]_- = [\hat{a}_i, \hat{a}_j]_- = 0, \quad (2.33)$$

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger]_- = \delta_{ij}, \quad (2.34)$$

onde $[A, B]_- = AB - BA$ é o comutador entre os operadores. Já para o caso de férmions

$$[\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger]_+ = [\hat{a}_i, \hat{a}_j]_+ = 0, \quad (2.35)$$

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger]_+ = \delta_{ij}, \quad (2.36)$$

com $[A, B]_+ = AB + BA$ sendo o anticomutador entre os operadores.

Para um sistema de muitas partículas, podemos definir um operador que conta o número de partículas que ocupam um estado quântico específico. Esse é o chamado operador número, e é dado por $\hat{N}_i = a_i^\dagger a_i$. No caso de férmions, o número de partículas em um dado estado k_i poderá ser de 0 ou 1. No exemplo a seguir,

$$\hat{N}_i|n_1, n_2, \dots, n_i = 0, \dots \rangle = a_i^\dagger a_i|n_1, n_2, \dots, n_i = 0, \dots \rangle = 0, \dots \rangle = 0|n_1, n_2, \dots, n_i = 0, \dots \rangle, \quad (2.37)$$

vemos que nenhuma partícula ocupa o i -ésimo estado. A partir de \hat{N}_i pode-se construir um operador que conte o número total de partículas do sistema

$$\hat{N} = \sum_i a_i^\dagger a_i. \quad (2.38)$$

No formalismo de primeira quantização, a Hamiltoniana de um sistema de multipartículas é escrita como (Lima *et al.* 2022)

$$H = \sum_k T(x_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq m} V(x_k, x_m). \quad (2.39)$$

Os termos x_k e x_m indicam as coordenadas das k -ésimas e m -ésimas partículas, incluindo suas coordenadas espaciais e suas variáveis discretas. O primeiro termo da Eq. (2.39) é o operador energia cinética de todas as partículas que compõe o sistema. O segundo termo descreve as interações entre as partículas.

Já existem demonstrações e obtenção do operador Hamiltoniano em segunda quantização (Oliveira 2005). A partir dos operadores de criação e aniquilação, podemos escrever o operador energia cinética como

$$\hat{T} = \sum_{ik} T_{ik} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k, \quad (2.40)$$

onde $T_{ik} = \langle i | \hat{T} | k \rangle$. O operador energia potencial de interação entre as partículas, \hat{V} , é dado por

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k, \quad (2.41)$$

com $V_{ijkl} = \langle ij | \hat{V} | kl \rangle$. Desta forma, o operador Hamiltoniano em linguagem de segunda quantização é

$$\hat{H} = \sum_{ik} \langle i | \hat{T} | k \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k + \sum_{ijkl} \langle ij | \hat{V} | kl \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k, \quad (2.42)$$

onde $|i\rangle$ e $|j\rangle$ são estados que formam uma base completa do espaço de Hilbert no formalismo de primeira quantização.

Em primeira quantização, um operador genérico de um corpo é descrito como

$$J = \sum_i J(x_i). \quad (2.43)$$

Em segunda quantização, este operador é dado por

$$\hat{J} = \sum_{ij} \langle i | J | j \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j. \quad (2.44)$$

Desconsiderando a interação elétron-elétron, podemos escrever o Hamiltoniano geral em segunda quantização da seguinte maneira

$$\hat{H} = \sum_{ij} \langle i | H | j \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \quad (2.45)$$

onde $J = H$ (veja a Eq. (2.44)), com os termos $|i\rangle$ e $|j\rangle$ sendo kets de estado genéricos. Analisando a equação (2.45), temos que se o termo $\langle i | H | j \rangle$ for associado ao parâmetro de salto, Eq. (2.12), onde $|i\rangle$ e $|j\rangle$ representam os orbitais atômicos, então o Hamiltoniano geral (2.45) passa pela aproximação do modelo *tight-binding* (TB). Portanto, o Hamiltoniano TB em segunda quantização, desconsiderando interações elétron-elétron, é

$$\hat{H} = \sum_{ij} t_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j. \quad (2.46)$$

Em princípio, o somatório da Eq. (2.46) percorre todos os orbitais de todos os sítios atômicos que constroem a rede. Porém, o número de vizinhos e, conseqüentemente, o número de parâmetros de *hoppings*, podem ser controlados de maneira a fazer com que o modelo TB produza resultados cada vez mais acurados à medida em que mais e mais *hoppings* são considerados. Se estamos incluindo *hoppings* de primeiros e segundos vizinhos no Hamiltoniano TB, com contribuições de um orbital por sítio, podemos escrever a Eq. (2.46) como

$$\hat{H} = \sum_i E_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \sum_{\langle ij \rangle} t_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} t'_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \quad (2.47)$$

onde $E_i \equiv \langle i | \hat{H} | i \rangle$ é a energia de um elétron no i -ésimo sítio da rede (conhecida por energia *onsite* (Gómez *et al.*), (Lima *et al.* 2019)), e $\sum_{\langle ij \rangle}$ ($\sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle}$) representa um somatório que inclui parâmetros de *hopping* entre primeiros (segundos) vizinhos.

2.2 Estrutura de Bandas

As estruturas de bandas eletrônicas descrevem os estados de energia permitidos para os elétrons em um cristal e os vetores de onda associados a esses estados dentro do espaço recíproco, ou seja, ela descreve como os elétrons estão distribuídos em termos de energia em um sólido. Ela surge da solução da equação de Schrödinger para elétrons sujeitos a um potencial periódico, característico das redes cristalinas. Em um sólido cristalino, os átomos se organizam periodicamente para a formação do sólido, e os seus orbitais atômicos interagem produzindo as

bandas de energia. Nessas bandas, existem regiões proibidas de energia chamadas de *gaps* de energia (E_g) ou *band gaps*⁴ (Lindsay 2010).

Dependendo das características de sua banda eletrônica, um material pode ser chamado de metal, semicondutor ou isolante. Em metais, a banda de valência está totalmente preenchida, enquanto a banda de condução se encontra parcialmente preenchida. Em materiais considerados semicondutores, a banda de valência está totalmente preenchida e o *gap* de energia possui valores no intervalo $0 \leq E_g < 3$ eV. Nesse caso, o *gap* de energia é pequeno o suficiente para possibilitar o salto dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Se o E_g é maior que 3 eV, o material é considerado isolante, pois o valor do *gap* de energia dificulta a promoção de elétrons de uma banda de valência totalmente preenchida para a banda de condução.

A periodicidade da rede cristalina é responsável pela formação das bandas de energia, tanto da banda de valência quanto da banda de condução. Isso ocorre porque os átomos do sólido estão arranjados em uma rede periódica, ou seja, o potencial que os elétrons sentem se repete no espaço da rede. Isso é descrito através da Hamiltoniana

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}), \quad (2.48)$$

onde o potencial obedece à relação

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}), \quad (2.49)$$

com \vec{R} sendo um vetor da rede de Bravais. A periodicidade deste potencial faz com que a Hamiltoniana seja invariante sob as operações de translação espacial por vetores da rede. Isso pode ser expresso como

$$H(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{R}). \quad (2.50)$$

Para o cristal perfeitamente periódico, estamos afirmando que existe uma simetria de translação no sistema, essa simetria tem consequências diretas na forma das soluções da equação de Schrödinger para os elétrons nesse meio.

Seja $\hat{T}_{\vec{R}}$ o operador de translação, definido por

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}), \quad (2.51)$$

onde \vec{R} é um vetor da rede de Bravais, isto é, um vetor que liga os dois pontos equivalentes da rede cristalina

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (2.52)$$

⁴ É o intervalo de energia entre o máximo da banda de valência (E_v) e o mínimo da banda de condução (E_c). Analiticamente, $E_g = E_c - E_v$.

com $n_i \in \mathbb{Z}$ e \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 sendo os vetores primitivos da rede. Tomando $\hat{T}_{\vec{R}}$ sendo unitário, podemos mostrar que seus autovalores devem ser números complexos de módulo 1⁵.

Da Eq. (2.50), temos que o Hamiltoniano comuta com esse operador de translação

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{R}}] = 0. \quad (2.53)$$

Essa comutação informa que o Hamiltoniano e operador de translação tem autofunções comuns. A translação por vetores da rede é uma simetria discreta isso impõe que o operador $\hat{T}_{\vec{R}}$ seja unitário, o que implica que

$$\langle \hat{T}_{\vec{R}} \psi | \hat{T}_{\vec{R}} \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle. \quad (2.54)$$

Assim, os autovalores de $\hat{T}_{\vec{R}}$ têm módulo. Ou seja,

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = \lambda(\vec{R}) \psi(\vec{r}), \quad (2.55)$$

com

$$|\lambda_{\vec{R}}| = 1. \quad (2.56)$$

De acordo com teoria de grupos de simetria, os autovalores de $\hat{T}_{\vec{R}}$ formam uma representação unidimensional do grupo de translações

$$\hat{T}_{\vec{R}_1} \hat{T}_{\vec{R}_2} = \hat{T}_{\vec{R}_1 + \vec{R}_2} \Rightarrow \lambda(\vec{R}_1) \lambda(\vec{R}_2) = \lambda(\vec{R}_1 + \vec{R}_2). \quad (2.57)$$

A única função que satisfaz a Eq. (2.57) é a exponencial

$$\lambda(\vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (2.58)$$

Portanto, das Eqs. (2.55) e (2.58), vemos que qualquer autofunção $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ do Hamiltoniano periódico satisfaz

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.59)$$

Agora, definamos

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.60)$$

Substituindo, a Eq. (2.59) na Eq. (2.60), obtemos

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.61)$$

⁵ O módulo de um número complexo é dado por $|z| = \sqrt{\text{Re}(z)^2 + \text{Im}(z)^2}$, é a distância entre a origem e o ponto $z = x + iy = (x, y)$ no plano complexo.

Assim, $u(\vec{r})$ tem a periodicidade da rede de Bravais, e toda solução da equação de Schrödinger com o potencial periódico tem a forma

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.62)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo para a Hamiltoniana (2.48) é dada por

$$\hat{H} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.63)$$

Sabendo que $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ é escrita como na Eq. (2.62), temos que

$$\nabla^2 \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \nabla^2 [e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})], \quad (2.64)$$

Como

$$\nabla(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [i\vec{k}u + \nabla u], \quad (2.65)$$

e

$$\nabla^2(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [-k^2 u + 2i\vec{k} \cdot \nabla u + \nabla^2 u], \quad (2.66)$$

chegamos à

$$\hat{H} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\vec{k})^2 u_{\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right], \quad (2.67)$$

e $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ satisfaz a seguinte equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.68)$$

Veja que $E_{\vec{k}}$ depende de \vec{k} . Essa dependência define a estrutura de bandas. A Eq. (2.68) pode ser resolvida para cada valor de \vec{k} . Fixado \vec{k} , obtemos um conjunto de autovalores $E_n(\vec{k})$ que formam as bandas de energia, onde n representa o índice da banda.

Compreendendo isso, podemos ter dois tipos diferentes de estrutura de bandas, sendo as infinitas e finitas, cada uma possuindo suas especificações energéticas e estruturais (Ashcroft e Mermin 1976).

2.2.1 Estrutura de banda infinita

Neste caso, o cristal idealizado é infinito e perfeitamente periódico, se estendendo a todo o espaço do material, sem fronteiras ou imperfeições. Essa prioridade infinita permite

aplicação direta do teorema de Bloch, segundo o qual as soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico assumem a forma em que leva a formulação das bandas de energia como uma função contínua do vetor de onda \vec{k} ⁶, como podemos ver na equação (2.68) no primeiro zona de Brillouin. Analiticamente, usaremos em expansão em séries de Fourier no espaço recíproco para aplicar o teorema de Bloch (2.62), ficando:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (2.69)$$

Transformando a equação de Schrodinger em um sistema de equações algébricas acopladas, com soluções contínuas $E_n(\vec{k})$, ou seja, isso obtêm bandas contínuas implicando que não existira borda ou superfície no modelo, então o cristal será infinitamente grande. Ademais, o espectro de energia é formado exclusivamente por bandas permitidas e lacunas (band gap), pois entre duas bandas pode haver um intervalo de energia em que não exista nenhum valor de $E_n(\vec{k})$ e o vetor \vec{k} varia continuamente dentro da primeira zona de Brillouin (Bloch, 1929).

2.2.2 Estrutura de banda finita

Neste caso, o sistema possui um número finito de células unitárias e em uma ou mais direções, o que faz com que a periodicidade do potencial seja interrompida nas bordas ou até mesmo completamente ausente, caso não haja continuidade translacional. Devido à falta de periodicidade infinita, a aplicação direta do Teorema de Bloch torna-se inviável em certas direções. Isso ocorre porque o teorema pressupõe um potencial infinitamente periódico, condição que não é satisfeita em sistemas finitos, como nanofitas, nanofios ou pontos quânticos. Nesses casos, as soluções da equação de Schrödinger não assumem a forma de autovalores contínuos no espaço recíproco, e o vetor de onda \vec{k} deixa de ser um bom número quântico. Em vez disso, as energias tornam-se discretas e a descrição passa a depender de condições de contorno específicas, como fronteiras abertas ou confinamento quântico total. A estrutura de bandas contínua se transforma em níveis de energia discretos essa descrição passa a depender das condições de contorno específicas (abertas, fechadas, periódicas). O espectro de energia deixa de ser contínuo por pedaços como nos sólidos infinitos e se torna finito e quantizado. Analiticamente, a função de onda precisa satisfazer condições de contorno nas bordas, como: um conjunto finito de níveis

⁶ O vetor \vec{k} é chamado de número quântico cristalino, que aparece devido à periodicidade da rede. Fisicamente, determina a quantidade de movimento cristalino e a dispersão de energia, ou seja, como a energia do elétron varia com o vetor de onda $E(\vec{k})$.

de energia (Pereira 2005).

$$\psi = 0 = \psi' \quad (2.70)$$

O número total de estados ligados é limitado pelo número de átomos, isso ocorre porque cada átomo contribui com um número finito de orbitais, então para cada $n_{estados}$ orbitais atômicos distintos no sistema, teremos n_{bandas} de energia, cada uma contendo um número de estados proporcional ao número de átomos na rede. No caso, a estrutura finita tende à infinita quando o número de átomos vai ao infinito, as bordas tornam-se irrelevantes. Cada estado eletrônico do sistema é uma solução individual da equação de Schrödinger com energia discreta E_i e essas soluções formam um conjunto finito de níveis de energia (Pereira, 2005).

2.2.3 Diagrama de bandas

Inicialmente, a definição para um diagrama de bandas eletrônicas ou estrutura de bandas, é um gráfico que mostra como a energia dos elétrons em um sólido varia com o vetor de onda \vec{k} na primeira zona de Brillouin. Mostrando as bandas de energia permitidas e os gaps, ou seja, as lacunas entre elas conhecidas como regiões proibidas onde nenhum estado eletrônico existe. A composição do gráfico se dá pelo eixo vertical y , representando a energia $E_n(\vec{k})$ e no horizontal x sendo o vetor de onda \vec{k} , representado ao longo de direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin (Γ, X, M, Γ). Já sabemos, que a primeira zona de Brillouin é uma célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco, ela é um poliedro no espaço recíproco, ou seja, uma região delimitada por vários planos, esses planos são perpendiculares aos vetores da rede recíproca e definem os limites da zona. Dentro dela, existem pontos e direções especiais, chamados de pontos de alta simetria. Então, quando falamos de pontos de alta simetria, estamos falando de vértices sendo cantos agudos desse poliedro (a zona de Brillouin), ficando em cada face, ou seja, superfície desse poliedro e por fim, são pontos que ficam no meio das linhas, ou seja, as arestas que unem dois vértices. Esses pontos são extremamente importantes, pois iram informar as propriedades físicas nesses locais em específico como: degenerescência de energia⁷, pontos de máxima ou mínimo das bandas⁸ e mudanças de curvatura que afetam a massa efetiva

⁷ Em cristais, em certos pontos de alta simetria no espaço recíproco, dois ou mais níveis de energia podem coincidir, formando estados degenerados devido à simetria da rede. Esses pontos correspondem a máximos ou mínimos locais das bandas, que definem características importantes como o tipo e tamanho do gap de energia.

⁸ Em um diagrama de bandas, os pontos de máximo e mínimo representam os extremos das bandas de valência e condução. A diferença entre eles define o gap de energia do material. Se esses extremos ocorrem no mesmo ponto, o semicondutor é direto; se ocorrem em pontos diferentes, é indireto. Essa distinção afeta processos como a emissão de luz em dispositivos optoeletrônicos.

⁹ dos elétrons, isso ocorre, pois, como a curvatura da banda $E_n(\vec{k})$ perto de um ponto extremo pode ser positivo ou negativa, e isso definirá a massa efetiva dos portadores de cargas. Quando a curvatura é positiva terá concavidade para cima, isso implica em massa efetiva positiva, em que implica em elétrons normais. Agora, para a curvatura negativa, terá concavidade para baixo, em que implica em massa efetiva negativa, em que implica em lacunas que se comportam como partículas com carga positiva. Resumindo, a massa efetiva determina a mobilidade elétrica e como os elétrons respondem a campos elétricos e magnéticos. Analiticamente, sabemos que para cada rede de Bravais no espaço real com vetores primitivos \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , existe uma rede recíproca definida por vetores \vec{b}_1, \vec{b}_2 e \vec{b}_3 . Como podemos ver nas equações (4.1, 4.2 e 4.3). Temos que qualquer vetor de onda pode ser escrito como:

$$\vec{k} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3 \quad (2.71)$$

Sendo responsáveis por definir as direções que percorremos ao montar o diagrama de bandas e o k_i , sendo os coeficientes reais e esses vetores de onda são os números quânticos dos estados de Bloch. O \vec{b}_i representa os caminhos feitos pelo ponto de alta simetria, cada ponto (Γ, X, M, etc) tem uma coordenada vetorial específica em termos do \vec{b}_i , significa que escrever o vetor k na base de $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ é o que permite plotar corretamente a energia ao longo das direções importantes do cristal ou material analisado (Langel 2003), (Simon 2013), (Castro Neto *et al.* 2009).

⁹ A massa efetiva é uma maneira de descrever como um elétron (ou lacuna) se comporta dentro de um cristal, levando em conta os efeitos do potencial periódico da rede cristalina. Ela não é a massa real do elétron, mas uma massa "aparente" que reflete como ele responde a forças externas (como campos elétricos e magnéticos), devido à estrutura de bandas.

3 PARÂMETROS DAS REDES CRISTALINAS 2D DE ARQUIMEDES

A física do estado sólido estuda diversas propriedades físicas de estruturas desordenadas (amorfa) ou ordenadas. Neste último caso, a estrutura apresentará arranjos de regularidade e repetitividade nos átomos, íons ou moléculas. A constituição física desses materiais é determinada através das estruturas cristalinas, nas quais se baseia na análise das diferentes geometrias da rede e da disposição tridimensional dos sítios, sejam eles: átomos, íons ou moléculas. Esta análise inclui, por exemplo, o parâmetro de rede, a célula unitária¹, a simetria cristalina, e as direções cristalográficas. O começo do estudo de qualquer rede cristalina é através da determinação das posições atômicas e dos vetores dessa rede, que corresponde ao conjunto vetorial responsável por descrever a estrutura tridimensional repetitiva da rede real, isto é, vetores que permitem repetições periódicas da célula unitária do cristal. (Kittel, 1962; Ehrenreich, 1977). Compreendendo isso, iremos agora calcular os vetores das redes cristalinas das onze redes de Arquimedes, separando-as entre as três básicas iniciais: (3^6) , (4^4) e (6^3) , e as oito restantes: $(3, 12^2)$, $(4, 6, 12)$, $(4, 8^2)$, $(3, 4, 6, 4)$, $(3, 6, 3, 6)$, $(3^4, 6)$, $(3^2, 4, 3, 4)$ e $(3^3, 4^2)$. Adota-se $\vec{a}_3 = (0, 0, 1)$ para todas as redes (Lima *et al.* 2020), posicionando-se ao longo do eixo **z** e com comprimento unitário.

3.1 Rede triangular - (3^6)

Na rede 3^6 , os átomos estão distribuídos em uma rede triangular, e a célula primitiva que envolve toda a rede possui um formato retangular inclinado. Desta maneira, os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 ficam dispostos como apresentado na Fig. 2. Podemos ver que a decomposição vetorial para a determinação dos vetores primitivos da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 pode ser feita colocando-os em cima de um dos vértices do hexágono maior formado pelos triângulos da rede, e estes, por sua vez, formando um ângulo α entre os vetores primitivos. Sabemos que o ângulo interno de um hexágono é $\beta = 120^\circ$ e o vetor \vec{a}_1 passa pela bissetriz cortando o ângulo β ao meio, logo $\alpha = 60^\circ$. Utilizando a lei do senos-cossenos, obtêm-se:

$$\sin \theta = \frac{y}{a} \Rightarrow y = \sin 60^\circ a = \frac{\sqrt{3}a}{2}, \quad (3.1a)$$

$$\cos \theta = \frac{x}{a} \Rightarrow x = \cos 60^\circ a = \frac{a}{2}, \quad (3.1b)$$

¹ É a menor estrutura repetitiva de um cristal, caracterizada por um conjunto de vetores que descrevem as distâncias e direções entre os sítios.

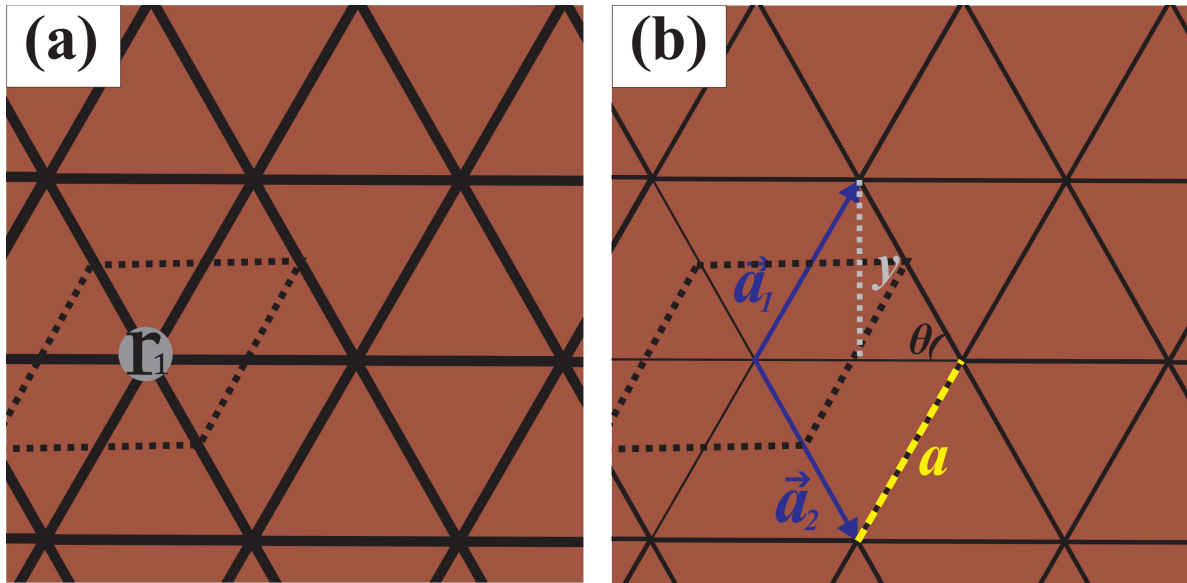


Figura 2 – (a): Colocação das células unitárias representadas pelos retângulos em preto, centralizadas nos átomos, sendo as bolinhas cinzas na rede. (b): Análise dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representados as retas em amarelo, a partir do centro da célula unitária e assim decompondo os vetores da rede. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Por simetria, o vetor \vec{a}_2 apresentará o mesmos valores mudando somente o sinal em y por esta em um quadrante negativo e o vetor \vec{a}_3 saindo para fora do plano com o valor igual a um. Desta forma, os vetores primitivos da rede cristalinas com coordenadas cartesianas são:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0 \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2}, 0 \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_3 = (0, 0, 1) \quad (3.2)$$

3.2 Rede quadrada - (4^4)

A rede (4^4), trata-se de uma rede quadrada observe a figura (3), a obtenção dos vetores de rede torna-se mais fácil pelo angulo reto entre os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Definindo que comprimento das retas seja a e decompondo os vetores da rede, concluímos que as coordenadas da rede são:

$$\vec{a}_1 = (0, a, 0), \quad \vec{a}_2 = (a, 0, 0) \quad \text{e} \quad \vec{a}_3 = (0, 0, 1) \quad (3.3)$$

3.3 Rede do grafeno - (6^3)

A rede (6^3) é conhecida como rede favo de mel, disposta em formato hexagonal possuindo um ângulo interno de $\delta = 120^\circ$, logo $\alpha = 30^\circ$. Os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 ficaram

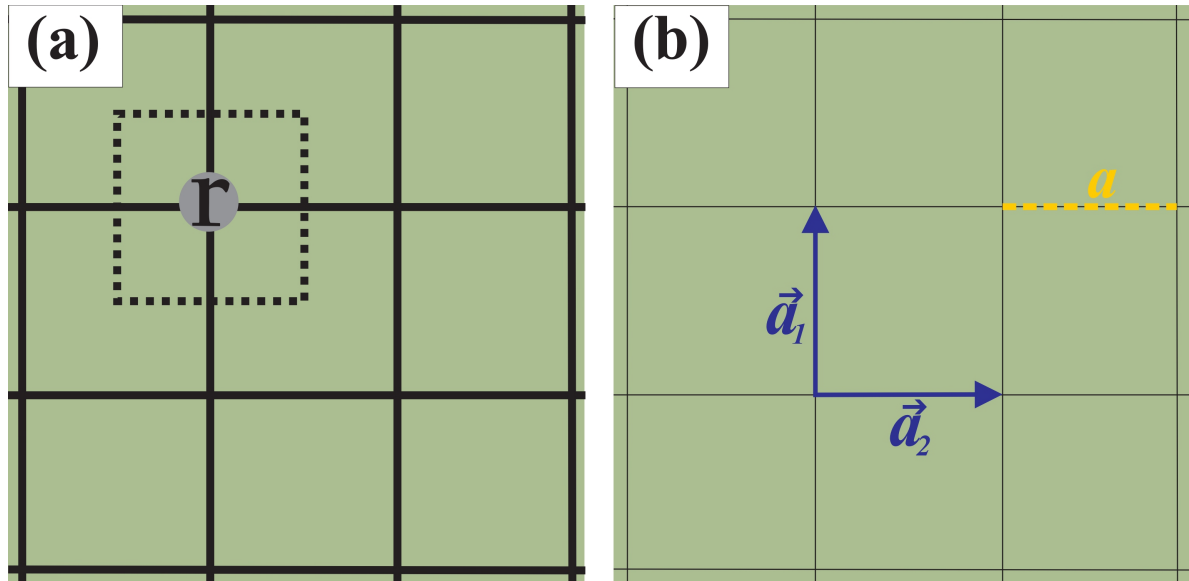


Figura 3 – Colocação da célula unitária retangular em preto e dos vetores da rede sendo as retas em amarelo \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , partindo do vértice da célula. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

dispostos no vértice da célula primitiva, separando-a da rede podemos trabalhar aparte da decomposição vetorial de dois triângulos como mostrado na figura (4). Usando a lei do senos-cossenos, analisando os triângulos com angulo α sendo primeiro no eixo x e posteriormente no eixo y , obtemos:

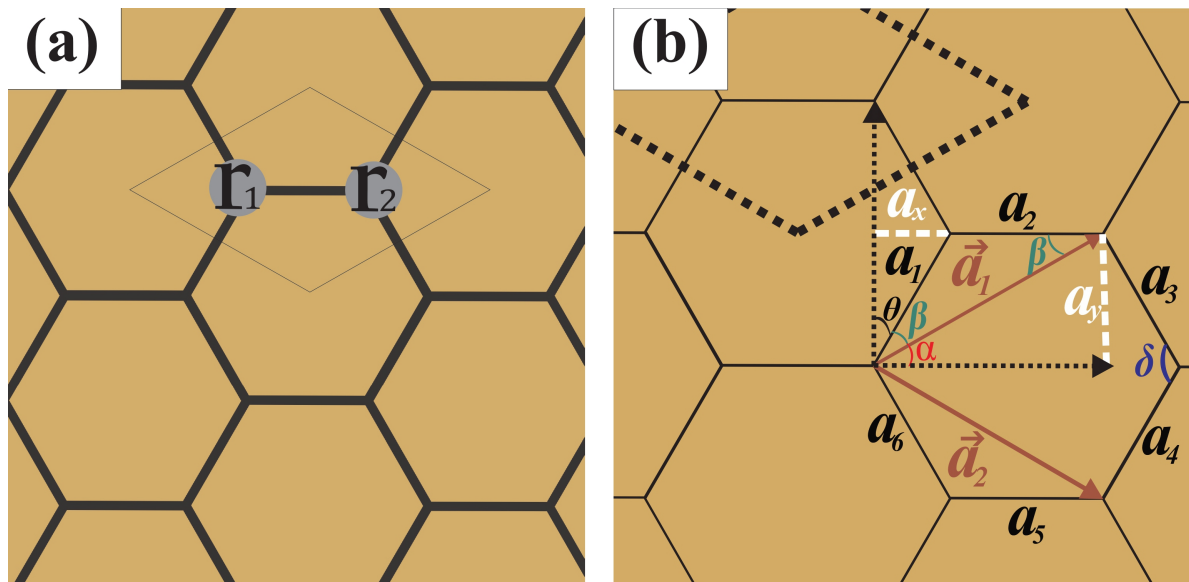


Figura 4 – Colocação da célula unitária representada pelo losangulo em preto centralizada com nos hexágonos, fazendo a decomposição dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representados nas retas em marrom, a partir do vértice de hexágono qualquer da rede. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

$$\sin \alpha = \frac{x}{a} \Rightarrow x = \sin 30^\circ a = \frac{a}{2} \quad (3.4)$$

$$\cos \alpha = \frac{y}{a} \Rightarrow y = \cos 30^\circ a = \frac{\sqrt{3}a}{2} \quad (3.5)$$

Obtendo assim as coordenadas dos vetores (3.6). Por simetria, o vetor \vec{a}_2 apresentará o mesmos valores mudando somente o sinal em y por esta em um quadrante negativo e o vetor \vec{a}_3 saindo para fora do plano com o valor igual a um. Desta forma, os vetores em coordenadas cartesianas são:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0\right), \quad \vec{a}_2 = \left(-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0\right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_3 = (0, 0, 1) \quad (3.6)$$

3.4 Redes Complexas

As outras oito redes terão os mesmos vetores da rede cristalina, isso acontece pelo fato de adotarmos uma célula primitiva em formato de losangolo e a célula de Wigner-Seitz ² no formato hexagonal. Usaremos a rede (3, 12²) para demonstração e obtenção das coordenadas cartesianas da rede cristalina, mas lembrando que o mesmo pode ser feito e obtido com qualquer outra das oito redes. Temos que o ângulo interno de um hexágono é $\theta = 120^\circ$ e a dispersão dos eixos x e y, onde $\beta = 30^\circ$, $\alpha = 15^\circ$ e $\gamma = 60^\circ$ como podemos ver na figura (5). Por fim, fazendo a decomposição vetorial usando a lei do senos-cossenos e a obtenção dos vetores em coordenadas cartesianas, obtemos (3.7):

$$\vec{a}_1 = (a, 0, 0), \quad \vec{a}_2 = \left(-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0\right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_3 = (0, 0, 1) \quad (3.7)$$

² É uma célula unitária especial centrada em um único ponto da rede cristalina, também conhecida como ponto de referência, apresentando uma simetria em relação ao ponto referencial. Logo todas as células têm a mesma distância em relação ao ponto referencial e possuem as mesmas simetrias de espelho e rotação.

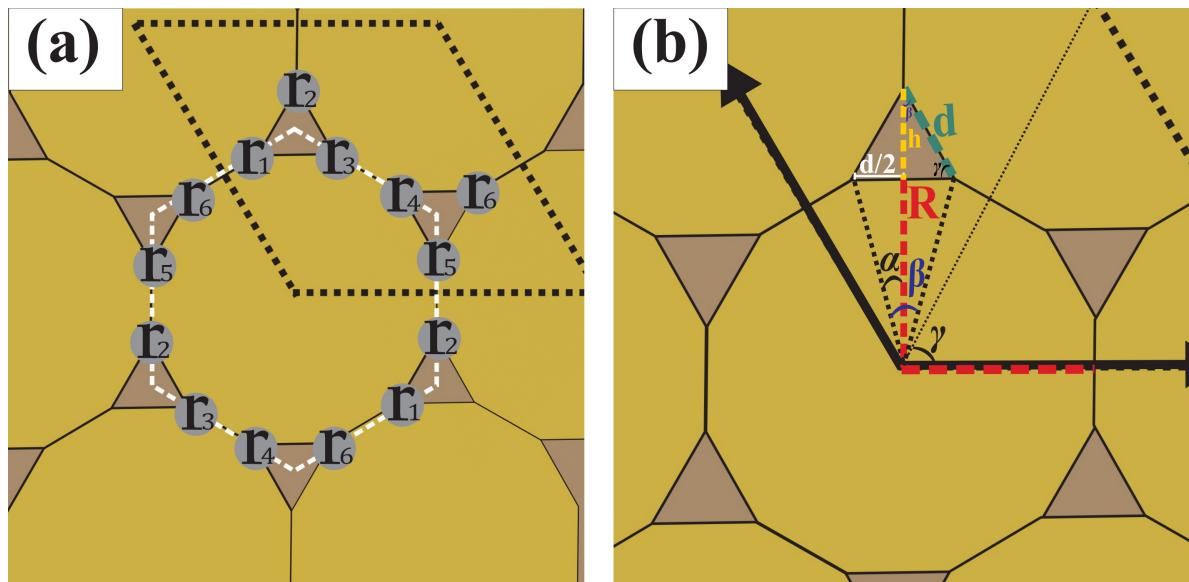


Figura 5 – (a): Colocação da célula unitária representada pelo losângulo em preto e célula Wigner-Seitz em branco. (b): Apresentação dos ângulos α , β e γ . Fonte: Imagem produzida pelo autor.

4 REDES RECÍPRICAS

A rede recíproca difere-se da rede cristalina, por apresenta informações matemáticas relacionadas à análise de difração e à estrutura periódica dos cristais. Fundamentalmente relacionada na teoria da difração de raios-x e na cristalografia, sendo ligada à rede cristalina. A construção da rede recíproca se dá por associação de vetores aos planos de difração no espaço de Fourier ¹ em que cada ponto na rede recíproca representa um vetor de difração possível. A construção da rede recíproca envolve a determinação de vetores que são perpendiculares aos planos de difração. Compreendendo isso, se faz necessário comenta sobre a *Rede de Bravais*, conhecida por ser um conceito fundamental na descrição de sólidos cristalinos. Por definição, uma rede de Bravais é um tipo específico de rede cristalina que possui determinados tipos de simetria e arranjos geométricos, caracterizada pela repetição regular e infinita de um conjunto discreto de pontos no espaço tridimensional. Para que uma rede seja considerada uma rede de Bravais, ela deve obedecer às seguintes condições: possuir arranjo tridimensional repetitivo, ou seja, os pontos de rede devem ser organizados de tal maneira que o padrão se repita indefinidamente em todas as direções no espaço; possuir vetores de translação; periodicidade infinita, ou seja, a repetição dos pontos tem que ser infinita em todas as direções do espaço e por fim, possuir simetria com ou mais operações de simetria, como reflexão, rotação ou inversão, que preservam o padrão ao longo da rede. Entendendo isso, podemos afirmar que a rede recíproca é uma rede de Bravais, em que para a construção da rede recíproca pode ser gerada a partir dos três vetores primitivos (Tang, 2005):

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (4.1)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad (4.2)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (4.3)$$

¹ Utilizada para descrever e analisar padrões de difração resultantes da interação de radiação eletromagnética com uma amostra cristalina.

Tendo já determinado os vetores primitivos da rede real na sessão anterior, utilizando cálculos matriciais e as equações (3.2; 3.3; 3.6 e 3.7), determinaremos os vetores da rede recíproca para cada rede de Arquimedes.

4.1 rede triangular - (3⁶)

Determinação do produto matricial, a partir dos vetores primitivos:

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{a}{2} & -\frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(-\frac{\sqrt{3}a}{2} - 0 \right) \hat{x} - \left(\frac{a}{2} - 0 \right) \hat{y} + (0) \hat{z} = -\frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{x} - \frac{a}{2} \hat{y} \quad (4.4)$$

$$\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \end{vmatrix} = \left(0 - \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \hat{x} - \left(0 - \frac{a}{2} \right) \hat{y} + (0) \hat{z} = -\frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} \quad (4.5)$$

$$\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \\ \frac{a}{2} & -\frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \end{vmatrix} = (0) \hat{x} - (0) \hat{y} + \left(-\frac{a}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2} - \frac{a}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \hat{z} = -\frac{\sqrt{3}a^2}{2} \hat{z} \quad (4.6)$$

Após obter os vetores, substituiremos nas fórmulas (4.1, 4.2 e 4.3) para a construção da rede recíproca:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{\frac{2\pi a}{2} (-\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y})}{\left(\frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \right) \left(-\frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y} \right)} = \frac{\pi a (-\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y})}{-\frac{\sqrt{3}a^2}{4}\hat{x}\hat{x} - \frac{a^2}{4}\hat{x}\hat{y} - \frac{\sqrt{9}a^2}{4}\hat{x}\hat{y} - \frac{\sqrt{3}a^2}{4}\hat{y}\hat{y}} \\ &= -\frac{2\pi\sqrt{3}(-\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y})}{3a} \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{\frac{2\pi a}{2} (-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y})}{-\frac{\sqrt{3}a^2}{2}} = -\frac{2 \cdot 2\pi a (-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y})}{2\sqrt{3}a^2} = -\frac{2\pi\sqrt{3}(-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y})}{3a} \quad (4.8)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}a^2\hat{z} \right)}{-\frac{\sqrt{3}}{2}a^2} = \frac{2 \cdot 2\pi (-\sqrt{3}a^2\hat{z})}{2\sqrt{3}a^2} = 2\pi\hat{z} \quad (4.9)$$

4.2 rede quadrada - (4^4)

Determinação do produtor matricial, a partir dos vetores primitivos:

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = (0 \cdot 1 - 0) \hat{x} - (a \cdot 1 - 0) \hat{y} + (a \cdot 0 - 0) \hat{z} = -a \hat{y} \quad (4.10)$$

$$\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & a & 0 \end{vmatrix} = (0 - a \cdot 1) \hat{x} - (0 - 0) \hat{y} + (0 \cdot a - 0) \hat{z} = -a \hat{x} \quad (4.11)$$

$$\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \end{vmatrix} = (0 - 0) \hat{x} - (0 - 0) \hat{y} + (0 - a^2) \hat{z} = -a^2 \hat{z} \quad (4.12)$$

Após obter os vetores, substituiremos nas fórmulas (4.1, 4.2 e 4.3) para a construção da rede recíproca:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(-a\hat{y})}{(0, a, 0)(0, -a, 0)} = \frac{2\pi a}{a^2} \hat{y} = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \quad (4.13)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi(-a\hat{x})}{(0, a, 0)(0, -a, 0)} = \frac{2\pi a}{a^2} \hat{x} = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \quad (4.14)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi(-a^2\hat{z})}{(0, a, 0)(0, -a, 0)} = \frac{2\pi a^2}{a^2} \hat{z} = 2\pi \hat{z} \quad (4.15)$$

4.3 rede do grafeno - (6^3)

Determinação do produtor matricial, a partir dos vetores primitivos:

$$\begin{aligned} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 &= \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{\sqrt{3}a}{2} & -\frac{a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(-\frac{a}{2} - 0\right) \hat{x} - \left(\frac{\sqrt{3}a}{2} - 0\right) \hat{y} + \left[\frac{\sqrt{3}a}{2} \cdot 0 - \left(-\frac{a}{2} \cdot 0\right)\right] \hat{z} \\ &= -\frac{a}{2} \hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{y} \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned}
\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 &= \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{\sqrt{3}a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \end{vmatrix} = \left(0 - \frac{a}{2}\right)\hat{x} - \left(0 - \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)\hat{y} + \left(0 - 0 \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)\hat{z} \\
&= -\frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}
\end{aligned} \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned}
\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 &= \begin{vmatrix} \hat{X} & \hat{Y} & \hat{Z} \\ \frac{\sqrt{3}a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}a}{2} & -\frac{a}{2} & 0 \end{vmatrix} = \left[\frac{a}{2} \cdot 0 - 0 \cdot \left(-\frac{a}{2}\right)\right]\hat{x} - \left(\frac{\sqrt{3}a}{2} \cdot 0 - 0 \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)\hat{y} \\
&+ \left[\frac{\sqrt{3}a^2}{2} \left(-\frac{a}{2}\right) - \frac{a}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}\right]\hat{z} = -\frac{2\sqrt{3}a^2}{4}\hat{z}
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Após obter os vetores, substituiremos nas fórmulas (4.1, 4.2 e 4.3) para a construção da rede recíproca:

$$\begin{aligned}
\vec{b}_1 &= \frac{2\pi \left(-\frac{a}{2}\hat{x}\right) - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}}{\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y}\right) \left(-\frac{a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}\right)} = \frac{-\pi a\hat{x} - \pi\sqrt{3}a\hat{y}}{\frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} \left(-\frac{a}{2}\hat{x}\right) - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{x} \cdot \frac{a}{2}\hat{y} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \cdot \frac{a}{2}\hat{y}} \\
&= \frac{2\pi\sqrt{3}\hat{x}}{3a} + \frac{2\pi\hat{y}}{a}
\end{aligned} \tag{4.19}$$

$$\begin{aligned}
\vec{b}_2 &= \frac{2\pi \left(-\frac{a}{2}\hat{x}\right) + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}}{\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y}\right) \left(-\frac{a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}\right)} = \frac{-\pi a\hat{x} + \pi\sqrt{3}a\hat{y}}{-\frac{a}{2}\hat{x} \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{x} \cdot \frac{a}{2}\hat{y} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \cdot \frac{a}{2}\hat{y}} \\
&= \frac{2\pi\sqrt{3}}{3a}\hat{x} - \frac{2\pi}{a}\hat{y}
\end{aligned} \tag{4.20}$$

$$\begin{aligned}
\vec{b}_3 &= \frac{2\pi - \left(\frac{2\sqrt{3}a^2}{4}\right)\hat{z}}{\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y}\right) \left(-\frac{a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}\right)} = \frac{-2\pi\sqrt{3}a^2\hat{z}}{-\frac{a}{2}\hat{x} \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{x} \cdot \frac{a}{2}\hat{y} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \cdot \frac{a}{2}\hat{y}} \\
&= \pi 2\hat{y}
\end{aligned} \tag{4.21}$$

4.4 rede complexas

Determinação do produtor matricial, a partir dos vetores primitivos. Assim como nos vetores da rede cristalina, a obtenção para maior parte das outras redes complexas terão os

mesmos vetores da rede recíproca, sendo necessário a obtenção para somente uma das redes restante, desse modo a utilizada será a rede $(3, 12^2)$.

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ -\frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2} - 0 \right) \hat{x} - \left(-\frac{a}{2} - 0 \right) \hat{y} + (0) \hat{z} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} \quad (4.22)$$

$$\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & 1 \\ a & 0 & 0 \end{vmatrix} = (0) \hat{x} - (0 - a) \hat{y} + (0) \hat{z} = a \hat{y} \quad (4.23)$$

$$\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 = \begin{vmatrix} \hat{X} & \hat{Y} & \hat{Z} \\ a & 0 & 0 \\ -\frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \end{vmatrix} = (0) \hat{x} - (0) \hat{y} + \left(\frac{\sqrt{3}a^2}{2} - 0 \right) \hat{z} = \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \hat{z} \quad (4.24)$$

Após obter os vetores, substituiremos nas fórmulas (4.1, 4.2 e 4.3) para a construção da rede recíproca:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{2} \right)}{(a\hat{x}) \left(\frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} \right)} = \frac{\sqrt{3}\pi a}{\frac{\sqrt{3}a^2}{2} \hat{x}\hat{x} + \frac{a^2}{2} \hat{x}\hat{y}} = \frac{2\pi\sqrt{9}}{3a} \quad (4.25)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi (a\hat{y})}{\frac{\sqrt{3}a^2}{2}} = \frac{4\pi\sqrt{3}}{3a} \hat{y} \quad (4.26)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi \left(\frac{\sqrt{3}a^2}{2} \hat{z} \right)}{\frac{\sqrt{3}a^2}{2}} = \frac{2\pi\sqrt{3}a^2}{\sqrt{3}a^2} \hat{z} = \frac{2\pi\sqrt{9}}{3} \hat{z} \quad (4.27)$$

Desta forma, utilizaremos as coordenadas dessa rede e da rede quadrada demonstrada mais acima para ser utilizados para as demais redes complexas.

5 NEAREST-NEIGHBOR (NN)

Inicialmente, a tradução de Nearest-Neighbor (NN) em português é "vizinhos mais próximos", ou seja, são os átomos ou íons mais próximos em relação à distância espacial, essas aproximações entre as partículas que fornecem interações essenciais para determinar várias propriedades físicas e químicas. Neste seção, iremos determinar a distância dos primeiros vizinhos d de um sítio atômico (r) para cada rede de Arquimedes relacionando com o parâmetro da rede a que representa um dos lados da célula unitária, isso será extremamente necessário para a obtenção dos sítios atômicos de todas as redes de Arquimedes que será abordado na seção posterior (6) (Hoffmann, 2021).

5.1 Rede triangula - (3^6)

Por análise da figura (2), podemos afirmar que:

$$d = a \quad (5.1)$$

5.2 Rede quadrada - (4^4)

No caso da rede quadrada, o parâmetro a será igual a d por se trata de um quadrado como podemos ver na figura (3):

$$d = a \quad (5.2)$$

5.3 Rede do grafeno - (6^3)

Utilizando a geometria do grafeno como podemos ver na figura (4), obtemos a relação:

$$\cos(30^\circ) = \frac{d}{a} \Rightarrow d = a \cdot \cos(30^\circ) = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow d = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (5.3)$$

5.4 $(3, 12^2)$

Inicialmente, a figura (5) é um recorte da rede $(3, 12^2)$ como poder ver na figura 5. Vamos utilizar a própria geometria da rede para fazer a obtenção de cada sítio atômico dela.

$$\begin{aligned} \tan(15^\circ) &= \frac{\frac{d}{2}}{\frac{a}{2}} = \frac{d}{a} \Rightarrow 2 - \sqrt{3} = \frac{d}{a} \Rightarrow d = (2 - \sqrt{3})a = \frac{4 - 3}{2 + \sqrt{3}}a = \frac{a}{2 + \sqrt{3}} \\ &= \frac{a\sqrt{3}}{3 + 2\sqrt{3}} \therefore d = \frac{a\sqrt{3}}{3 + 2\sqrt{3}} \end{aligned} \quad (5.4)$$

5.5 $(4, 6, 12)$

Usando a mesma lógica das redes anteriores utilizando sua própria geometria, podemos observa na figura (6):

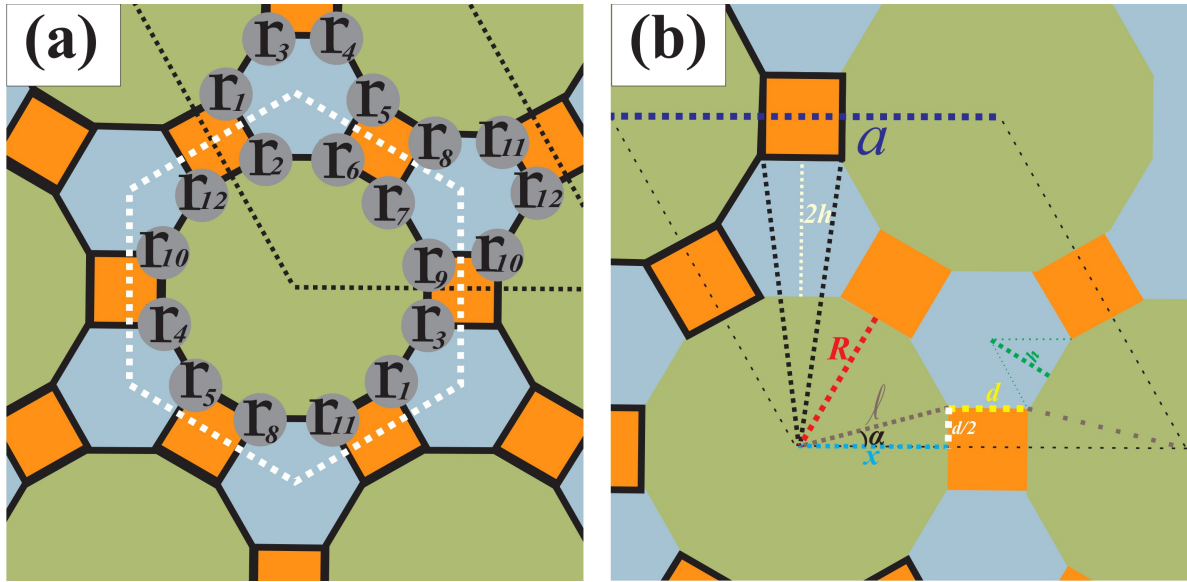


Figura 6 – A célula unitária em preto possui tamanho de lado a , temos R como parâmetro do polígono de doze lados. Cada ângulo na figura possui as seguintes medições $\alpha = 15^\circ$, $\beta = 30^\circ$ e $\gamma = 60^\circ$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

$$\begin{aligned} \tan(15^\circ) &= \frac{\frac{d}{2}}{\frac{a}{2} - \frac{d}{2}} \Rightarrow 2 - \sqrt{3} = \frac{d}{a} \Rightarrow d = (a - d)(2 - \sqrt{3}) \Rightarrow d + d(2 - \sqrt{3}) = a(2 - \sqrt{3}) \\ \Rightarrow d &= \frac{a(2 - \sqrt{3})}{3 - \sqrt{3}} = \frac{a(4 - 3)}{(3 - \sqrt{3})(2 + \sqrt{3})} = \frac{a}{6 + 3\sqrt{3} - 2\sqrt{3} - 3} = \frac{a}{3 + \sqrt{3}} \\ \therefore d &= \frac{a\sqrt{3}}{3(\sqrt{3} + 1)} \end{aligned} \quad (5.5)$$

5.6 $(4, 8^2)$

Analisando a figura (7) e utilizando sua geometria:

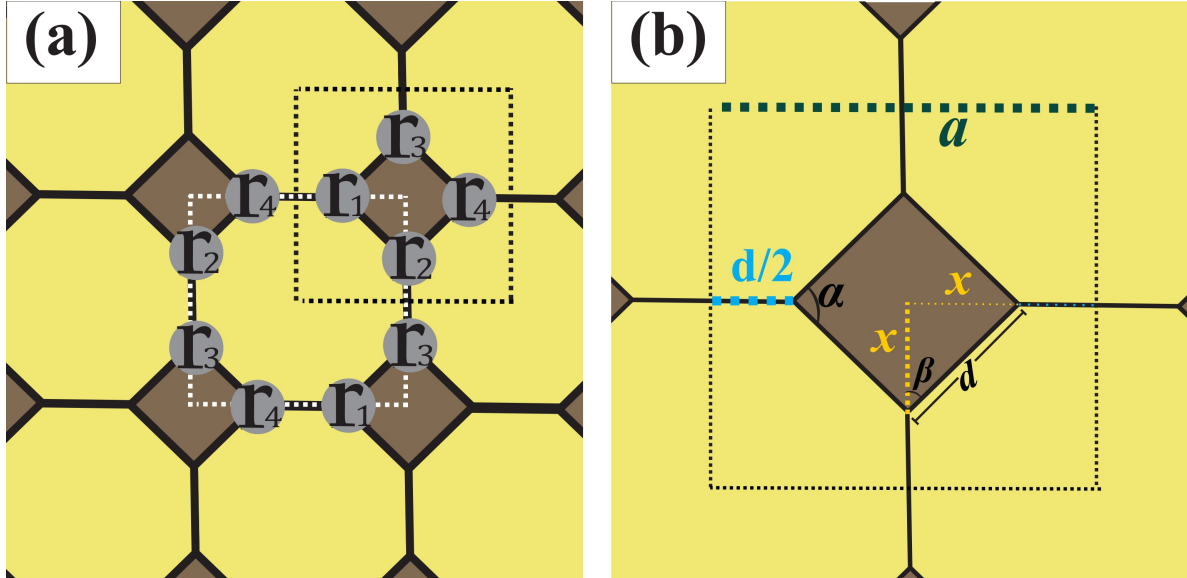


Figura 7 – (a): A célula unitária em preto tem formato de losango, com lados de comprimento a . Já a célula em preto possui formato de quadrado em que será refletindo em toda a rede construindo-a e demonstrando sua simetria. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária e o ângulo $\alpha = 60^\circ$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

$$\sin(45^\circ) = \frac{x}{d} \Rightarrow x = \frac{d\sqrt{2}}{2} \quad (5.6)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \tan(15^\circ) &= \frac{\frac{d}{2}}{\frac{a}{2} - \frac{d}{2}} \Rightarrow \frac{d}{2} + 2x = a \Rightarrow d + 2x = a \Rightarrow d + 2x = a \Rightarrow d + \frac{2d\sqrt{2}}{2} = a \\ \Rightarrow d(1 + \sqrt{2}) &= a \therefore d = \frac{a}{\sqrt{2} + 1} \end{aligned} \quad (5.7)$$

5.7 $(3, 4, 6, 4)$

Nota-se que na figura (8) por meio do uso de sua geometria, obtemos:

$$\begin{aligned} \tan(30^\circ) &= \frac{\frac{d}{2}}{\frac{a}{2} - \frac{d}{2}} \Rightarrow \frac{\sqrt{3}}{3} = \frac{d}{a-d} \Rightarrow d = \frac{\sqrt{3}}{3}(a-d) \Rightarrow d(1 + \frac{\sqrt{3}}{3}) = \frac{a\sqrt{3}}{3} \\ \Rightarrow d &= \frac{a\frac{\sqrt{3}}{3}}{1 + \frac{\sqrt{3}}{3}} = \frac{a\sqrt{3}}{3 + \sqrt{3}} \therefore d = \frac{a\sqrt{3}}{3 + \sqrt{3}} \end{aligned} \quad (5.8)$$

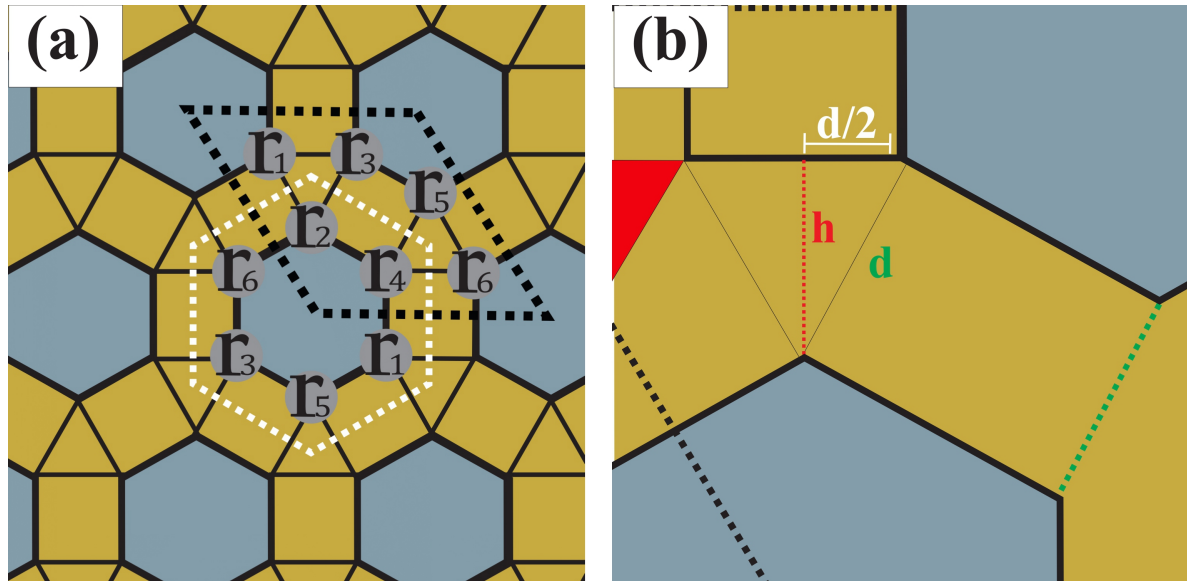


Figura 8 – (a): A célula unitária em preto tem formato de losango, com lados de comprimento a . Já a célula em branco representa a célula de Wigner-Seitz, com formato hexagonal, refletindo a simetria da rede. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

5.8 (3,6,3,6)

Observando a figura (9) e utilizando sua geometria, obtemos:

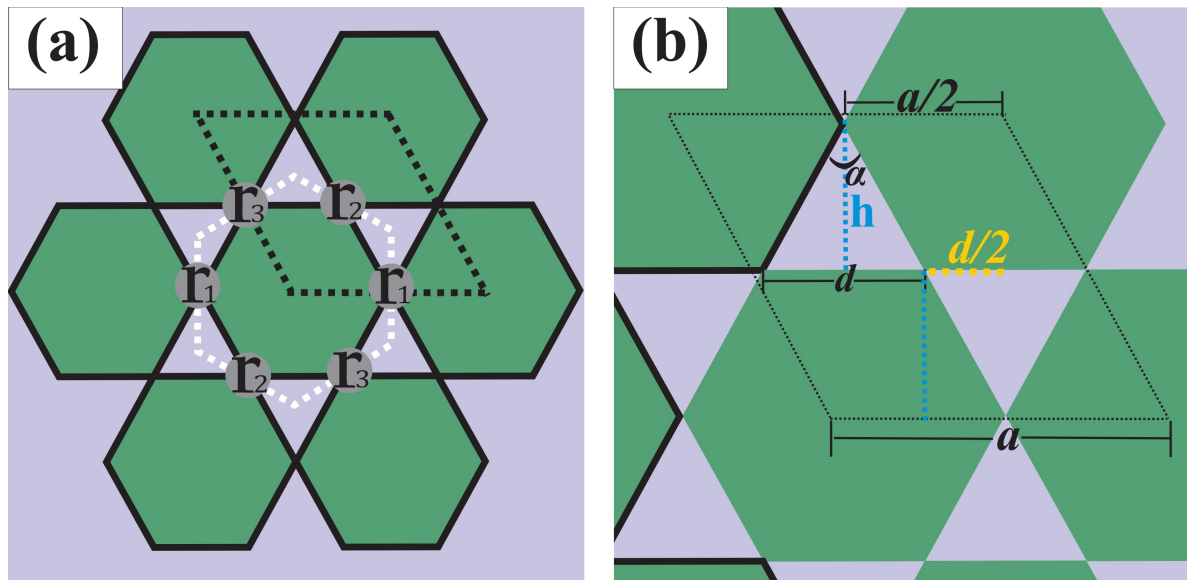


Figura 9 – (a): A célula unitária em preto tem formato de losango, com lados de comprimento a . Já a célula em branco representa a célula de Wigner-Seitz, com formato hexagonal, refletindo a simetria da rede. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária e o ângulo $\alpha = 60^\circ$. Fonte: Imagem produzida pelo autor.

$$\sin(30^\circ) = \frac{\frac{d}{2}}{\frac{a}{2}} \Rightarrow \frac{d}{a} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{d}{a} \therefore d = \frac{a}{2}$$

5.9 $(3^4, 6)$

Observando a figura (10) e utilizando sua geometria, obtemos:

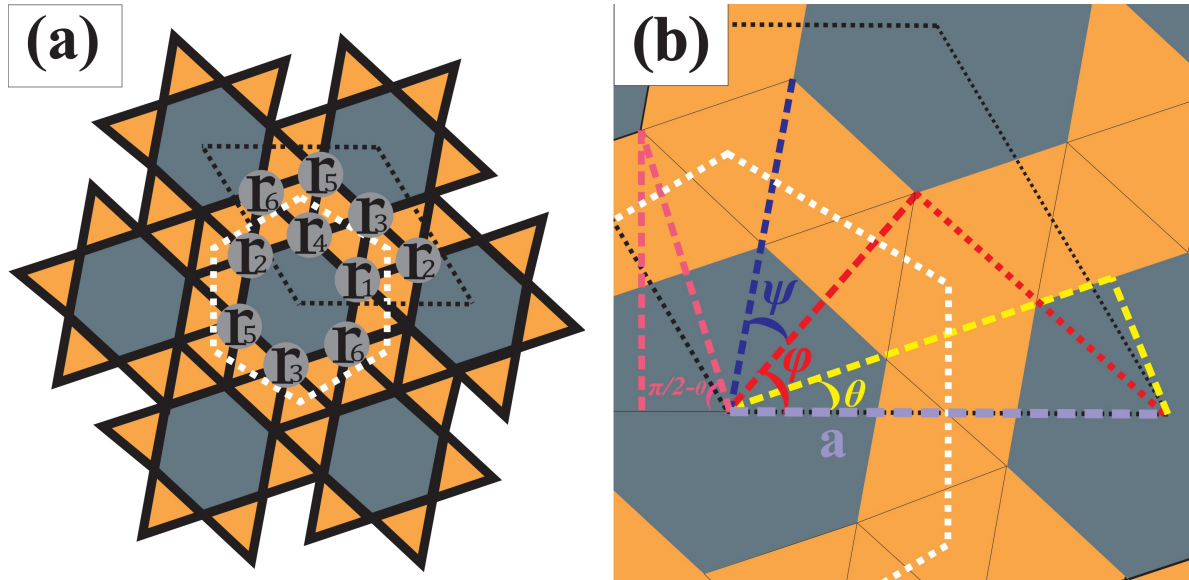


Figura 10 – (a): A célula unitária em preto tem formato de losângulo com lados de comprimento a . Já a célula em branco representa a célula de Wigner-Seitz, com formato também de hexágono, refletindo a simetria da rede. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária e correlacionaremos com os ângulos α , ψ , ϕ e θ . Fonte: Imagem produzida pelo autor.

$$\cos(60^\circ) = \frac{\frac{d}{2}}{x} \Rightarrow \frac{d}{2x} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{d}{2x} \Rightarrow x = d$$

Usando a relação e isolando o parâmetro d , obtemos:

$$x^2 = d^2 + 9d^2 - 2d \cdot 3d \cdot \cos(60^\circ) = 10d^2 - 6d^2 \frac{1}{2} = 7d^2 \therefore d = \frac{a}{\sqrt{7}}$$

5.10 $(3^2, 4, 3, 4)$

Observando a figura (11), temos que o seno será dado por:

$$\sin(45^\circ) = \frac{\frac{d}{2}}{z} \Rightarrow \frac{d}{2z} = \frac{d}{\sqrt{2}}$$

e

$$\cos(30^\circ) = \frac{y}{d} \Rightarrow \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{y}{d} \Rightarrow y = \frac{d\sqrt{3}}{2}$$

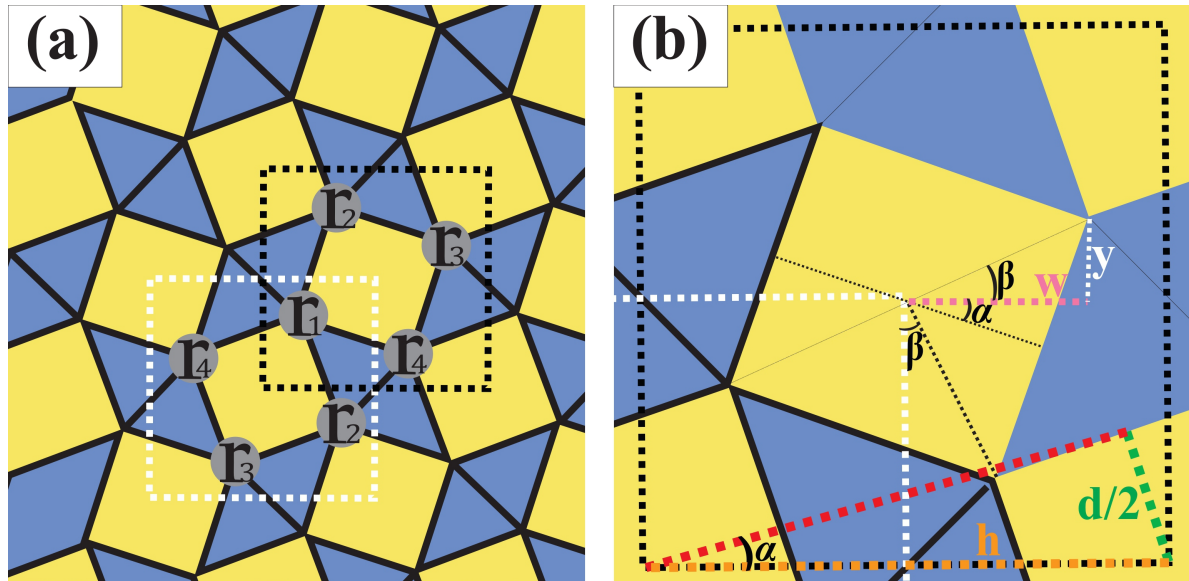


Figura 11 – (a): A célula unitária em preto possui lados de comprimento a , formando uma rede cristalina 2D com simetria quadrada. Esse parâmetro define a periodicidade da rede e afeta propriedades eletrônicas, como as bandas de energia. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária e correlacionaremos com os ângulos α e β . Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Desta forma podemos dizer que:

$$\begin{aligned}
 a^2 &= \left(d + \frac{d\sqrt{3}}{2} + \frac{d}{2}\right)^2 + \left(\frac{d}{\sqrt{2}}\right)^2 - 2\left(\frac{3d}{2} + \frac{d\sqrt{3}}{2}\right)\frac{d}{\sqrt{2}}\cos 45^\circ = d^2\left(\frac{9}{4} + \frac{3\sqrt{3}}{2} + \frac{3}{4}\right) + \frac{d^2}{2} \\
 &- 2\left(\frac{3d}{2} + \frac{d\sqrt{3}}{2}\right)d = d^2\left(\frac{12+6\sqrt{3}}{4}\right) + \frac{d^2}{2} - \left(\frac{3d+d\sqrt{3}}{2}\right)d = \frac{d^2}{2}(6+3\sqrt{3}) + \frac{d^2}{2} \\
 &- \left(\frac{3+\sqrt{3}}{2}\right)d^2 = \frac{d^2}{2}(3+2\sqrt{3}+1) = \frac{d^2}{2}(4+2\sqrt{3}) = d^2(2+\sqrt{3}) \Rightarrow d^2 = \frac{a^2}{2+\sqrt{3}} \\
 \therefore d &= \frac{a}{\sqrt{2+\sqrt{3}}}
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

5.11 $(3^3, 4^2)$

Observando a figura (12), temos:

$$a_1 = a\hat{x} \tag{5.10}$$

onde,

$$d = a \tag{5.11}$$

$$\cos 30^\circ = \frac{y}{a} \Rightarrow \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{y}{a} \Rightarrow y = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

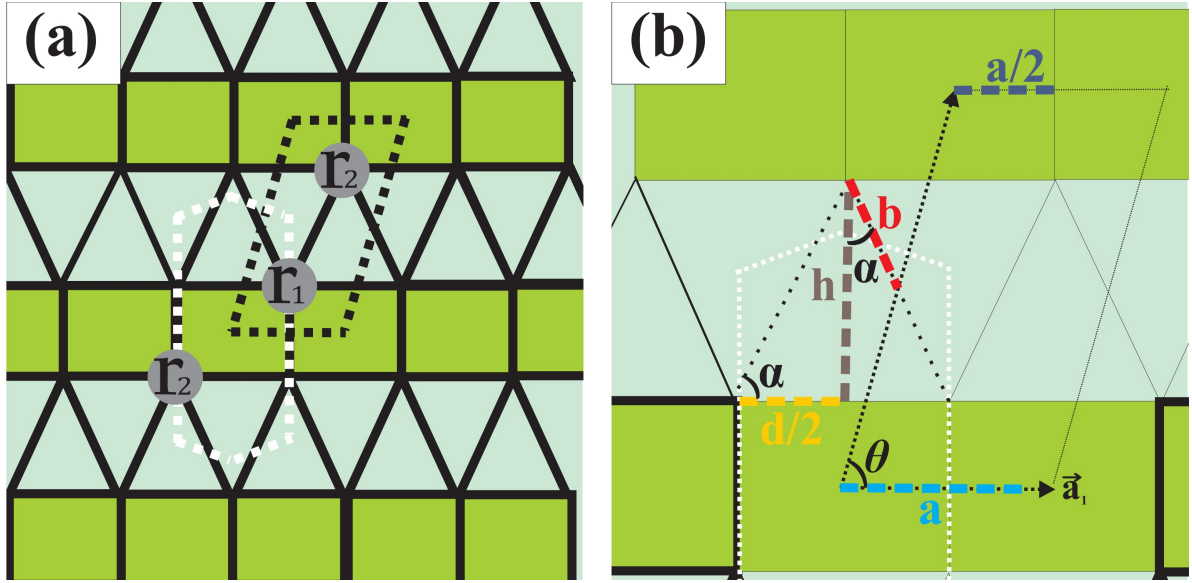


Figura 12 – (a): A célula unitária em preto possui lados de comprimento a esse parâmetro define a periodicidade da rede e afeta propriedades eletrônicas, como as bandas de energia. (b): O parâmetro d corresponde à distância entre átomos vizinhos mais próximos, servindo como base para definir o comprimento a da célula unitária e correlacionaremos com os ângulos α e θ .
Fonte: Imagem produzida pelo autor.

Utilizando pitagoras:

$$\begin{aligned}
 b^2 &= \left(y + \frac{a}{2} + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2} + a\right)^2 + \frac{a^2}{4} = a^2 \left(\frac{\sqrt{3}+2}{2}\right)^2 + \frac{a^2}{4} \\
 \Rightarrow b^2 &= \frac{a^2}{4}(3 + 4\sqrt{3} + 4) + \frac{a^2}{4} = \frac{a^2}{4}(8 + 4\sqrt{3}) = a^2(2 + \sqrt{3}) \\
 \Rightarrow b &= a\sqrt{2 + \sqrt{3}}
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

Para achar \hat{a}_2 , usando o ângulo θ , tal que

$$\sin \theta = \frac{y+a}{b} = \frac{\frac{a\sqrt{3}+2}{2}}{b} = \frac{a(\sqrt{3}+2)}{2b} \tag{5.13}$$

e

$$\cos \theta = \frac{\frac{a}{2}}{b} = \frac{a}{2b} \tag{5.14}$$

em que,

$$\begin{aligned}
 \vec{a}_2 &= b\cos\theta\hat{x} + b\sin\theta\hat{y} = \frac{b.a}{2b}\hat{x} + \frac{b.a(\sqrt{3}+2)}{2b}\hat{y} = \frac{b}{2\sqrt{2+\sqrt{3}}}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}+2}{2(\sqrt{2+\sqrt{3}})}\hat{y} \\
 &= \frac{b.\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2\sqrt{4-3}}\hat{x} + \frac{b.(\sqrt{3}+2).\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2\sqrt{4-3}}\hat{y} = \frac{b.\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{b.\sqrt{(\sqrt{3}+2)^2(2-\sqrt{3})}}{2}\hat{y} \\
 &= \frac{b.\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{b.\sqrt{(3+4\sqrt{3}+4)(2-\sqrt{3})}}{2}\hat{y} = \frac{b.\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{(7+4\sqrt{3})(2-\sqrt{3})}{2\hat{y}} \\
 &= \frac{b.\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{b.\sqrt{(3+4\sqrt{3}+4)(2-\sqrt{3})}}{2}\hat{y} = \frac{b.\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{b\sqrt{14-7\sqrt{3}+8\sqrt{3}-12}}{2}\hat{y} \\
 &= \frac{b.\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{b.\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2}\hat{y}
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

Ficando com os vetores

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \tag{5.16}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{b.\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{b.\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2}\hat{y} \tag{5.17}$$

Após a obtenção dos valores de cada d , aplicaremos para a determinação de cada sítio e simplificaremos os valores das coordenadas (x,y) para que só assim, possamos aplicar na montagem dos códigos no pybinding e assim construir a estrutura rede cristalina e a estrutura de bandas para cada rede.

6 SÍTIOS ATOMICOS

A Priore na seção (5) sobre NN, determinamos a partir da própria geometria de cada rede o seu parâmetro d , sendo a distância entre os vizinhos atômicos mais próximos no arranjo espacial da estrutura cristalina. Para a determinação dos sítios o valor d se faz necessário, pois, cada átomo ocupa um ponto fixo da rede, ou seja, do sítio. O d medira o quanto próximo ele esta dos seus átomos vizinhos. Isso será extremamente importante analiticamente como iremos ver abaixo para determinação de cada ponto dos sítios e também será importante para montarmos nos códigos, para obtenção dos resultados e gráficos que serão mencionados na seção (7). As distâncias ideais minimizam a energia potencial da estrutura, ou seja, torna a rede a ser mais estável ¹ ou muda de fase ². Usando ainda a geometria das redes iremos determina o valor dos sítios atômicos r de cada rede. Mas, antes de iniciamos os cálculos vão salientar que os sítios são átomos com uma determinada posição espacial, após "montar" o quebra cabeça de cada posição atômica iremos aparte disso poder calcular os *hopping energy* e com isso a estrutura de banda.

6.1 Rede Triangula - (3⁶)

Observando a figura (2), temos que o valor do unico sítio da rede é:

$$\vec{r}_1 = \frac{d}{2} \hat{x} \quad (6.1)$$

6.2 Rede Quadrada - (4⁴)

Nesta subseção iremos determinar a posição do sítio para a rede quadrada que pode ser observado na fig.(3). Primeiramente note que o vetor de rede associado a essa rede é dado por

$$\vec{a}_1 = a \hat{x} \quad (6.2)$$

$$\vec{a}_2 = a \hat{y} \quad (6.3)$$

¹ Quando uma rede apresenta instabilidade, significa que os átomos estão organizados não é mais a que minimiza a energia total do sistema, ou seja, a rede esta pronta para mudanças de propriedades físicas, fase ou químicas. Isso é importante, por que sem instabilidade não haveria transformação.

² A mudança de fase, ou fase da matéria é o estado físico, ou estrutural de um material. Após alguma interação externa como de temperatura, os átomos podem se reorganizar, mudando a sua fase, ou seja, mudando de um estado para outro.

onde o unico sítio na célula unitária possui a posição

$$\vec{r}_1 = \frac{d}{2}\hat{x} + \frac{d}{2}\hat{y}, \quad (6.4)$$

$$= \frac{d}{2a}\vec{a}_1 + \frac{d}{2a}\vec{a}_2 \quad (6.5)$$

onde tomamos $a = d$.

6.3 Rede do Grafeno - (6^3)

Inicialmente se baseando com as informações na figura (4), temos:

$$\text{sen}20^\circ = \frac{h}{a} \Rightarrow \frac{a}{2} = \frac{\sqrt{3}d}{2} \Rightarrow a = \sqrt{3}d \quad (6.6)$$

Então,

$$h^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2 = d^2 \Rightarrow h = \frac{\sqrt{3}d}{2} \quad (6.7)$$

desta forma:

$$\vec{r}_1 = d\hat{x} \quad (6.8)$$

e

$$\vec{r}_2 = 2d\hat{x} \quad (6.9)$$

como sabemos que os vetores da rede cristalinas são dados pelas equações (3.6), onde:

$$\hat{x} = \frac{\vec{a}_1 - \vec{a}_2}{a} \Rightarrow \frac{a\sqrt{3}\hat{y}}{2} = \vec{a}_1 - \frac{a\hat{x}}{2} = \vec{a}_1 - \frac{1(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}{2} = \frac{1(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}{2} \Rightarrow \hat{y} = \frac{1(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}{a\sqrt{3}} \quad (6.10)$$

Ficando com os sítios:

$$\vec{r}_1 = -\frac{d(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}{2a} \quad (6.11)$$

e

$$\vec{r}_2 = -\frac{d(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}{a} \quad (6.12)$$

6.4 Rede 3 ($3, 12^2$)

A priori para conseguirmos determinar a posição dos sítios, utilizaremos o triângulo equilátero mostrado na fig.(5) (**b**), com o intuito de encontrar uma relação entre o raio R do hexágono, correlacionando com o parâmetro d .

Para isso iremos aplicar o teorema de pitágoras, dado por

$$d^2 = h^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2 \Rightarrow h^2 = d^2 - \frac{d^2}{4} \therefore h = \frac{\sqrt{3}d}{2}, \quad (6.13)$$

sabendo que $R = d + h$, podemos substituir o resultado da equação anterior de h e obter a relação

$$R = \frac{d(2 + \sqrt{3})}{2} = \frac{d(2 + \sqrt{3})}{2} = \frac{a}{2}. \quad (6.14)$$

Agora, observando o triângulo escaleno ainda na figura (5).(b), é possível constatar que o ângulo $\beta = \alpha/2 = 30^\circ$ e $\gamma = 60^\circ$. Usando o ângulo α , podemos determinar a posição do primeiro sítio, onde a componente x é dada pelo cosseno e a componente y é dada pelo seno, nos permitindo escrever

$$\vec{r}_1 = -\frac{d}{2}\hat{x} + \frac{d(2 + \sqrt{3})}{2}\hat{y}. \quad (6.15)$$

com o intuito de escrever o sítio em termos dos vetores de rede, podemos constatar as seguintes relações

$$\hat{x} = \frac{\vec{a}_1}{a} \quad (6.16)$$

$$\vec{a}_2 = -\frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{y} \quad (6.17)$$

$$\hat{y} = \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} + \frac{a}{\sqrt{3}a}\vec{a}_1 \quad (6.18)$$

Substituindo na equação (6.15), obtemos:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= -\frac{d\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(2 + \sqrt{3})}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d}{2} \left(-1 + \frac{2 + \sqrt{3}}{\sqrt{3}} \right) \frac{\vec{a}_1}{a} + \frac{d(2 + \sqrt{3})}{\sqrt{3}} \frac{\vec{a}_2}{a} \\ &= \frac{d\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(2 + \sqrt{3})\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.19)$$

Agora, vamos fazer exatamente o mesmo raciocínio para encontrar o segundo sítio \vec{r}_2 .

Utilizaremos as equações (6.13) e (6.14) já determinadas a partir da fig.(5), desta forma:

$$\vec{r}_2 = (R + h)\hat{y} = \frac{d(2 + \sqrt{3})}{2} + \frac{d\sqrt{3}}{2} = d(1 + \sqrt{3})\hat{y} \quad (6.20)$$

Portanto, substituindo os vetores unitários da rede em \hat{x} e \hat{y} , obtemos:

$$\begin{aligned} \vec{r}_2 &= d(1 + \sqrt{3})\hat{y} = d(1 + \sqrt{3}) \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d(1 + \sqrt{3})\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(2 + 2\sqrt{3})\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.21)$$

Para o terceiro sítio utilizaremos a simetria da rede juntamente com o número absoluto. Aparte da seguinte relação:

$$|\vec{r}_{3x}| = |-\vec{r}_{1x}| = |\vec{r}_{1x}| \quad (6.22)$$

Então, observando o parâmetro d :

$$\vec{r}_3 = \vec{r}_1 + d\hat{x} = \frac{d\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} + d\hat{x} \quad (6.23)$$

onde

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad (6.24)$$

obtendo

$$\vec{r}_3 = \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \quad (6.25)$$

Para acharmos o quarto parâmetro devemos notar que a sua componente x e y é ambas dadas por $h + d/2$, tal que

$$l_{x(y)} = x + \frac{d}{2} = \frac{\sqrt{3}d}{2} + \frac{d}{2} = \frac{d}{2}(\sqrt{3}+1) \quad (6.26)$$

Teremos como coordenada para \vec{r}_4 , juntamente substituindo \hat{x} e \hat{y} :

$$\begin{aligned} \vec{r}_4 &= \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{x}}{2} + \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{y}}{2} = \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d(4+2\sqrt{3})\vec{a}_1}{2\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} = \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}} + \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.27)$$

O sítio \vec{r}_5 , pode ser obtido ao notar que sua componente x é dada por $lx = d + h$ e sua componente y por $ly = d/2$, ficando com

$$\vec{r}_5 = \frac{d(2+\sqrt{3})\hat{x}}{2} + \frac{d\hat{y}}{2}, \quad (6.28)$$

substituindo os vetores \hat{x} e \hat{y}

$$\begin{aligned} \vec{r}_5 &= \frac{d(2+\sqrt{3})\vec{a}_1}{2a} + \frac{d}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d}{2a} \left(2+\sqrt{3} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \vec{a}_1 + \frac{d\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} + \frac{d\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.29)$$

Por fim, o último sítio \vec{r}_6 pode ser obtido ao notarmos que o sua componente x é $l_x = 3d/2 + h$ e a componete y por $l_y = d/2 + h$, onde

$$l_x = \frac{\sqrt{3}d}{2} + \frac{3d}{2} = \frac{d(\sqrt{3}+3)}{2} \quad (6.30)$$

$$l_y = \frac{\sqrt{3}d}{2} + \frac{d}{2} = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \quad (6.31)$$

substituindo as relações,

$$\begin{aligned} \vec{r}_6 &= \frac{\vec{a}_1}{a} \left[\frac{d(\sqrt{3}+3)}{2} \right] + \frac{d}{a}(\sqrt{3}+1) \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d\vec{a}_1}{2a} \left(\frac{4+4\sqrt{3}}{\sqrt{3}} \right) + \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.32)$$

6.5 (4, 6, 12)

Por meio da fig.(6) podemos observa a forma da rede (4, 6, 12) e os seus respectivos sítios da celular unitária. Nosso objetivo aqui, é determinar a posição desses sítios. Dessa forma podemos fazer uma análise da geometria da rede (4, 6, 12), como podemos ver na fig.(6) **(b)**, a partir dos conceitos de triângulos obtemos as relações de ângulo entre $\alpha = 15^\circ$, $\beta = 30^\circ$ e $\gamma = 60^\circ$. Agora se utilizarmos o teorema de pitágora, podemos estabelecer uma relação entre os termos d e h , tal que

$$d^2 = \left(\frac{d}{2} \right)^2 + h^2 \Rightarrow h = \frac{\sqrt{3}d}{2} \quad (6.33)$$

$$y = h + R = \frac{\sqrt{3}d}{2} + \frac{d(2+\sqrt{3})}{2} = \frac{2d+2\sqrt{3}d}{2} = d(1+\sqrt{3}) \quad (6.34)$$

Temos para a coordenada \vec{r}_1 :

$$\vec{r}_1 = d\hat{x} + d(1+\sqrt{3})\hat{y} \quad (6.35)$$

substituindo as equações (6.16) e (6.18), devemos ter

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= d \left(\frac{\vec{a}_1}{a} \right) + d(1+\sqrt{3}) \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(2\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.36)$$

Para o segundo sítio \vec{r}_2 , adotamos as coordenada $(\frac{d}{2}, R)$ no segundo sítio observando os eixos x e y , então:

$$\begin{aligned}\vec{r}_2 &= \frac{d}{2}\hat{x} + \frac{d(2+\sqrt{3})}{2}\hat{y} = \frac{d\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(2+\sqrt{3})}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a}\end{aligned}\quad (6.37)$$

Para o terceiro sítio \vec{r}_3 , vamos utilizar as coordenadas $(\frac{d}{2}, 2h+R)$ no terceiro sítio observando os eixos x e y , então:

$$\begin{aligned}r_{3y} &= \frac{2\sqrt{3}d}{2} + \frac{d(2+\sqrt{3})}{2} = d \left(\sqrt{3} + \frac{2+\sqrt{3}}{2} \right) \\ &= \frac{d(2\sqrt{3}+2+\sqrt{3})}{2} = \frac{d(3\sqrt{3}+2)}{2}\end{aligned}\quad (6.38)$$

Portanto,

$$\begin{aligned}\vec{r}_3 &= \frac{d}{2}\hat{x} + \frac{d(3\sqrt{3}+2)}{2}\hat{y} = \frac{d\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(3\sqrt{3}+2)}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d\vec{a}_1}{2a} \left(\frac{\sqrt{3}+3\sqrt{3}+2}{\sqrt{3}} \right) + \frac{d\vec{a}_2(3\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}a} = \frac{d\vec{a}_1}{2a} \left(\frac{4\sqrt{3}+2}{\sqrt{3}} \right) + \frac{d(3\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(3\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a}\end{aligned}\quad (6.39)$$

Para o quarto sítio, utilizaremos as vertices do triangulo maior (r_{3x}, r_{3y}) e (r_{4x}, r_{4y}) e a coordenada $(|r_{3x}|+d, |r_{3y}|)$, onde $|r_{3x}| = |r_{4x}|$ e $|r_{3y}| = |r_{4y}|$:

$$\begin{aligned}\vec{r}_4 &= \vec{r}_3 + d\hat{x} = \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d\vec{a}_1}{a} + \frac{d(3\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} = d \left(\frac{\sqrt{3}+1}{\sqrt{3}} + 1 \right) \frac{\vec{a}_1}{a} + \frac{d(3\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d(2\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(3\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a}\end{aligned}\quad (6.40)$$

Para o quinto sítio \vec{r}_5 , observa-se os vertices (r_{1x}, r_{1y}) e (r_{5x}, r_{5y}) e a coordenada $(|r_{1x}|+d, |r_{1y}|)$, onde $|r_{1x}| = |r_{5x}|$ e $|r_{1y}| = |r_{5y}|$. Logo,

$$\begin{aligned}\vec{r}_5 &= \vec{r}_1 + d\hat{x} = \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d\vec{a}_1}{a} + \frac{d(2\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d(2\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(2\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a}\end{aligned}\quad (6.41)$$

Para o sexto sítio \vec{r}_6 , temos os vertices (r_{2x}, r_{2y}) e $(|r_{2x}|+d, r_{2y})$, onde $|r_{2x}|+d = r_{6x}$ e $r_{2y} = r_{6y}$. Logo,

$$\vec{r}_6 = \vec{r}_2 + d\hat{x} = \frac{d\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} + \frac{d\vec{a}_1}{a} = \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a}\quad (6.42)$$

Para o sétimo sítio \vec{r}_7 , temos a coordenada (r_{7x}, r_{7y}) e utilizando o teorema de pitagura, obtem-se:

$$d^2 = \left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2 \Rightarrow h^2 = \frac{\sqrt{3}d}{2}$$

Então, fazendo para cada eixo temos:

$$r_{7x} = h + \frac{d}{2} = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \quad (6.43)$$

e

$$r_{7y} = h + \frac{d}{2} + \frac{\sqrt{3}d}{2} + \frac{d}{2} = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \quad (6.44)$$

assim, substituindo obtemos o sétimo sítio,

$$\begin{aligned} \vec{r}_7 &= \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \hat{x} + \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \hat{y} = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \vec{a}_1 + \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.45)$$

Para o oitavo sítio (r_8) , temos as coordenadas no oitavo sítio sendo $(R, 2h + \frac{d}{2})$. Em que:

$$R = \frac{d(2+\sqrt{3})}{2} \quad (6.46)$$

e

$$2 \left(\frac{\sqrt{3}d}{2} \right) + \frac{d}{2} = d \left(\sqrt{3} + \frac{1}{3} \right) = \frac{d(2\sqrt{3}+1)}{2} \quad (6.47)$$

Por fim, substituindo obtemos:

$$\begin{aligned} \vec{r}_8 &= \frac{d(2+\sqrt{3})\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(2\sqrt{3}+1)}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d}{2} \left(2 + \sqrt{3} + \frac{2\sqrt{3}+1}{\sqrt{3}} \right) \frac{\vec{a}_1}{a} + \frac{d(2\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d(2\sqrt{3}+2)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(2\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.48)$$

Para o nono sítio \vec{r}_8 , temos a coordenadas do vertice $(R, \frac{d}{2})$. Logo, substituindo na relação temos:

$$\vec{r}_9 = \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_1}{2a} + \frac{d}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \quad (6.49)$$

Para o decimo sítio (r_{10}) , temos a coordenadas do vertice $(R+d, \frac{d}{2})$, onde

$$\frac{d(\sqrt{3}+2)}{2} + d = \frac{d(2+\sqrt{3}+2)}{2} = \frac{d(4+\sqrt{3})}{2} \quad (6.50)$$

logo, substituindo na relação temos:

$$\begin{aligned}\vec{r}_{10} &= \frac{d(4+\sqrt{3})\vec{a}_1}{2a} + \frac{d}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{2a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d}{2} \left(4+\sqrt{3} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \frac{\vec{a}_1}{a} + \frac{\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d(2\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d\vec{a}_2}{\sqrt{3}a}\end{aligned}\quad (6.51)$$

Para o decimo primeiro sítio (r_{11}), temos a coordenadas do vertice $(R+d, 2h+\frac{d}{2})$, onde $R+d = \frac{d(4+\sqrt{3})}{2}$ e $2h+\frac{d}{2} = \frac{d(2\sqrt{3}+1)}{2}$. Assim,

$$\begin{aligned}\vec{r}_{11} &= \frac{d(4+\sqrt{3})\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(2\sqrt{3}+1)}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d}{2a} \left(4+\sqrt{3} + \frac{2\sqrt{3}+1}{\sqrt{3}} \right) \vec{a}_1 + \frac{d(2\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d(3\sqrt{3}+2)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(2\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a}\end{aligned}\quad (6.52)$$

Para o decimo segundo sítio (r_{12}), temos a coordenadas do vertice $(R+d+\frac{d}{2}, h+\frac{d}{2})$, onde $R+d = \frac{d(4+\sqrt{3})}{2}$ e $2h+\frac{d}{2} = \frac{d(2\sqrt{3}+1)}{2}$. Em que

$$R+d+\frac{d}{2} = \frac{d(\sqrt{3}+2)}{2} + \frac{3d}{2} = \frac{d(\sqrt{3}+2+3)}{2} = \frac{d(\sqrt{3}+5)}{2}\quad (6.53)$$

e

$$\frac{d}{2} + h = \frac{\sqrt{3}d}{2} + \frac{d}{2} = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2}\quad (6.54)$$

substituindo,

$$\begin{aligned}\vec{r}_{12} &= \frac{d(\sqrt{3}+5)\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) \\ &= \frac{d}{2a} \left(\sqrt{3}+5 + \frac{\sqrt{3}+1}{\sqrt{3}} \right) \vec{a}_1 + \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d(3\sqrt{3}+2)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a}\end{aligned}\quad (6.55)$$

6.6 $(4, 8^2)$

Nesta subseção iremos determinar a posição dos sítios da rede $(4, 8^2)$, que pode ser observado pela fig.(7) **(a)**, assim como também podemos ver célula unitária associada a essa rede. Diante da análise da geometria da rede $(4, 8^2)$, como podemos ver na fig. (7) **(b)**, pode ser notado que $x = d\sqrt{2}/2$ e o parametro a e dado por

$$a = d + 2x = d(1 + \sqrt{2})\quad (6.56)$$

onde

$$d = \frac{a}{d(1 + \sqrt{2})}. \quad (6.57)$$

Dessa maneira, podemos achar a posição de cada sítio. Partindo do primeiro sítio, podemos notar que a componente x é dada por $l_x = d/2$ e $l_y = d/2 + x$, ficando com

$$r_1 = \left[\frac{d}{2}, \frac{d(1 + \sqrt{3})}{2} \right] \quad (6.58)$$

Assim,

$$\vec{r}_1 = \frac{d}{2}\hat{x} + \frac{d(1 + \sqrt{2})}{2}\hat{y} \quad (6.59)$$

Sabemos que os vetores unitários:

$$\hat{x} = \frac{\vec{a}_1}{a} \quad (6.60)$$

$$\hat{y} = \frac{\vec{a}_2}{a}, \quad (6.61)$$

substituindo na equação (6.59) obtemos

$$\vec{r}_1 = \frac{d\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(1 + \sqrt{3})\vec{a}_2}{2a} \quad (6.62)$$

Em relação ao segundo sítio (r_2), devemos ver que a sua componente x e y são iguais as componente do primeiro sítio trocando a x pelo y , ou seja

$$\vec{r}_2 = \frac{d(\sqrt{2} + 1)\vec{a}_1}{2a} + \frac{d\vec{a}_2}{2a}. \quad (6.63)$$

Para o terceiro sítio (r_3), a sua componente x é dada por $l_x = d/2 + x$ e a componente y por $l_y = d/2 + 2x$

$$r_3 = \left(\frac{d}{2} + \frac{d\sqrt{2}}{2}, \frac{d}{2} + d\sqrt{2} \right), \quad (6.64)$$

onde

$$\frac{d}{2} + \frac{d\sqrt{2}}{2} = \frac{d(1 + \sqrt{2})}{2}, \quad (6.65)$$

e

$$\frac{d}{2} + d\sqrt{3} = \frac{d(1 + 2\sqrt{2})}{2} \quad (6.66)$$

então

$$\vec{r}_3 = \frac{d(\sqrt{2}+1)\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(2\sqrt{2}+1)\vec{a}_2}{2a}. \quad (6.67)$$

Por fim, o mesmo que acontece entre o primeiro e o segundo sítio, ocorre como o terceiro e quarto sítio, ou seja, ambos tem o mesmo valor para as componente, entretanto elas são invertidas. Portanto podemos escrever o quarto sítio da seguinte maneira

$$\vec{r}_4 = \frac{d(2\sqrt{2}+1)\vec{a}_1}{2} + \frac{d(\sqrt{2}+1)\vec{a}_2}{2a} \quad (6.68)$$

6.7 (3,4,6,4)

Neste momento iremos obter os sítios da rede (3,4,6,4) que pode ser observada pela fig.(8) **(a)**, na qual é mostrado a posição dos sítios e a rede unitária. Para darmos continuidade aos cálculos, iremos usar as figuras geométricas apresentadas na fig.(8) **(b)** como referência. Primeiramente, podemos notar que a altura do triângulo da dessa figura é dado por $h = d\sqrt{3}/2$ e que o primeiro sítio possui a componente x dado por $-q/2$ e a componente y é dado por $R = d + h$, tal que

$$\vec{r}_1 = \left(-\frac{d}{2}, R\right) \quad (6.69)$$

onde,

$$R = \frac{d(\sqrt{3}+2)}{2} \quad (6.70)$$

Assim:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= -\frac{d\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d}{2} \left(-1 + \frac{\sqrt{3}+2}{\sqrt{3}} \right) \frac{\vec{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.71)$$

Quanto a coordenada do vertice do sítio (\vec{r}_2), notaremos que possui apenas uma componente dada por

$$\vec{r}_2 = (0, d) \quad (6.72)$$

logo

$$\vec{r}_2 = \left(0, \frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2d\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \quad (6.73)$$

É possível notar que o terceiro sítio é obtido da mesma forma do primeiro sítio, sendo dado por

$$\vec{r}_3 = \left(\frac{d}{2}, R \right) \quad (6.74)$$

assim

$$\begin{aligned} \vec{r}_3 &= \frac{d\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{3}+2}{\sqrt{3}} \right) \frac{\vec{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.75)$$

Para o quarto sítio, devemos notar que sua componente x é dado por h e a componente y por $d/2$, ficando

$$\vec{r}_4 = \left(h, \frac{d}{2} \right) \quad (6.76)$$

onde

$$h = \frac{\sqrt{3}d}{2} \quad (6.77)$$

então

$$\begin{aligned} \vec{r}_4 &= \frac{\sqrt{3}d\vec{a}_1}{2a} + \frac{d}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d}{2} \left(\sqrt{3} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \frac{\vec{a}_1}{a} + \frac{d\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{2d\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (6.78)$$

A coordenada do vertice do sítio (\vec{r}_5) é:

$$\vec{r}_5 = \left(h + \frac{d}{2}, h + \frac{d}{2} \right) \quad (6.79)$$

onde,

$$h + \frac{d}{2} = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \quad (6.80)$$

portanto

$$\begin{aligned} \vec{r}_5 &= \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_1}{2a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d}{2} \left(\sqrt{3}+1 + \frac{\sqrt{3}+1}{\sqrt{3}} \right) \frac{\vec{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \\ &= \frac{d(\sqrt{3}+2)\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)\vec{a}_2}{\sqrt{3}a}. \end{aligned} \quad (6.81)$$

E finalmente, o sítio (\vec{r}_6) pode ser escrito pela relação

$$\vec{r}_6 = \left(h + d, \frac{d}{2} \right) \quad (6.82)$$

onde

$$h + d = \frac{d(\sqrt{3} + 2)}{2} \quad (6.83)$$

substituindo

$$\vec{r}_5 = \frac{d(\sqrt{3} + 2)\vec{a}_1}{2a} + \frac{d}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d}{2} \left(\sqrt{3} + 2 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \frac{\vec{a}_1}{a} + \frac{d\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \quad (6.84)$$

6.8 (3, 6, 3, 6)

Aqui iremos obter a posição dos sítios para a rede de arquimedes (3, 6, 3, 6), que pode ser observado na fig.(9) (**a**), onde esta representado todos os sítios e a célula unitária associado a rede. Para basear nossos calculos utilizaremos a fig.(9) como referência. Para isso devemos notar que $h = d\sqrt{3}/2$ e que o primeiro sítio apresenta apenas uma única componente de tamanho d , tal que podemos escrever o primeiro sítio por

$$\vec{r}_1 = \left(\frac{a}{2}, 0 \right) \quad (6.85)$$

onde,

$$\frac{a}{2} = d \quad (6.86)$$

escrevendo em termos dos vetores da rede, temos

$$\vec{r}_1 = \frac{d\vec{a}_1}{a} + 0\hat{y} = \frac{d\vec{a}_1}{a}$$

A coordenada do vertice do sítio (\vec{r}_2), também é bastante direta, onde podemos ver a componente x como $d/2$ e a y como h , tal que

$$\vec{r}_2 = \left(\frac{d}{2}, h \right) \quad (6.87)$$

assim, podemos escrever em termos dos vetores de rede da seguinte forma

$$\vec{r}_2 = \frac{d\vec{a}_1}{2a} + \frac{\sqrt{3}d}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d\vec{a}_1}{a} + \frac{d\vec{a}_2}{a}. \quad (6.88)$$

Por fim, para o último sítio, devemos observar que sua componente x é $-d/2$ e a componente y é h , ficando com

$$\vec{r}_3 = \left(-\frac{d}{2}, h \right) \quad (6.89)$$

onde

$$\vec{r}_3 = -\frac{d\vec{a}_1}{2a} + \frac{\sqrt{3}d}{2} \left(\frac{\vec{a}_1}{\sqrt{3}a} + \frac{2\vec{a}_2}{\sqrt{3}a} \right) = \frac{d\vec{a}_2}{a}. \quad (6.90)$$

6.9 $(3^4, 6)$

Nesta subseção, iremos determinar a posição dos sítios da rede $(3^4, 6)$ que podem ser observados na fig.(10) (a), assim como sua célula unitária. Para determinar a posição dos sítios usaremos como base na fig.(10), onde apresenta um triângulo retângulo com um dos ângulo dado por θ , onde podemos calcular o cosseno por

$$\cos\theta = \frac{\frac{5d}{2}}{a} = \frac{5d}{2a} \quad (6.91)$$

onde a relação fundamental da trigonometria nos dar

$$\sin^2\theta = 1 - \frac{25d^2}{4a^2} = 1 - \frac{25d^2}{4.7} = \frac{3}{28} \Rightarrow \sin\theta = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} \quad (6.92)$$

permitindo obter o sítio

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= \frac{5d}{2\sqrt{7}}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}d}{2\sqrt{7}}\hat{y} = \left(\frac{3}{\sqrt{7}} + \frac{1}{2\sqrt{7}} \right) d\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} d\hat{y} = \frac{3d}{\sqrt{7}}\hat{x} + \frac{d}{\sqrt{7}} \left(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\sqrt{3}\hat{y}}{2} \right) \\ &= \frac{3d\vec{a}_1}{\sqrt{7}a} + \frac{d\vec{a}_2}{\sqrt{7}a}. \end{aligned} \quad (6.93)$$

Para obter o segundo sítio, tudo que devemos observar é que o seu tamanho é o dobro do primeiro sítio, ficando com

$$\vec{r}_2 = 2\vec{r}_1 = \frac{6d\vec{a}_1}{\sqrt{7}a} + \frac{2d\vec{a}_2}{\sqrt{7}a} \quad (6.94)$$

Agora para o terceiro sítio, vamos observa o triângulo com a relação ângulo ϕ , na qual podemos calcular o

$$\sin\phi = \frac{2d}{a} = \frac{2}{\sqrt{7}} \quad (6.95)$$

e

$$\cos\phi = \frac{\sqrt{3}d}{a} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}} \quad (6.96)$$

ficando com a posição dada por

$$\vec{r}_3 = \frac{\sqrt{3}\sqrt{3}d\hat{x}}{\sqrt{7}} + \frac{2\sqrt{3}d\hat{y}}{\sqrt{7}} = \frac{6d\hat{x}}{\sqrt{7}} + \frac{2\sqrt{3}d\hat{y}}{\sqrt{7}} = \frac{6d\hat{x}}{\sqrt{7}} + \frac{2\sqrt{3}d\hat{y}}{\sqrt{7}} \quad (6.97)$$

para escrever em função dos vetores da rede, devemos considerar a igualdade

$$\vec{r}_3 = A_3\vec{a}_1 + B_3\vec{a}_2 = A_3a\hat{x} + B_3\left(-\frac{\hat{x}a}{2} + \frac{a\sqrt{3}\hat{y}}{2}\right) = \left(A_3 - \frac{B_3}{2}\right)a\hat{x} + \frac{B_3a\sqrt{3}\hat{y}}{2}$$

igualando as equações

$$\left(A_3 - \frac{B_3}{2}\right)a = \frac{6d}{\sqrt{7}} \Rightarrow \frac{a\sqrt{3}B_3}{2} = \frac{2\sqrt{3}d}{\sqrt{7}} \quad (6.98)$$

para B_3

$$B_3 = \frac{4d}{a\sqrt{7}} \quad (6.99)$$

para A_3 :

$$A_3 - \frac{2d}{\sqrt{7}} = \frac{6d}{\sqrt{7}} \Rightarrow A_3 = \frac{8d}{a\sqrt{7}.a} \quad (6.100)$$

substituindo

$$\vec{r}_3 = \frac{8d\vec{a}_1}{a\sqrt{7}} + \frac{4d\vec{a}_2}{a\sqrt{7}}. \quad (6.101)$$

Em relação ao quarto e quinto sítio devemos usar o triângulo com o ângulo $\psi = \varphi - \theta$ que possui o seno dado por

$$\begin{aligned} \text{sen}\psi &= \text{sen}(2\varphi - \theta) = \text{sen}2\varphi\cos\theta - \cos2\varphi\text{sen}\theta \\ &= 2\text{sen}\varphi\cos\varphi\cos\theta - (\cos^2\varphi - \text{sen}^2\varphi)\text{sen}\theta \end{aligned} \quad (6.102)$$

$$= \frac{2.2.\sqrt{3}.5d}{\sqrt{7}\sqrt{7}.2a} - \left(\frac{3}{7} - \frac{4}{7}\right)\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} \quad (6.103)$$

sabendo que para o ângulo θ nos dar

$$\cos\theta = \frac{5d}{2a} \quad (6.104)$$

$$\text{sen}\theta = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} \quad (6.105)$$

enquanto que o ângulo φ

$$\text{sen}\varphi = \frac{2}{\sqrt{7}} \quad (6.106)$$

$$\cos\varphi = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}} \quad (6.107)$$

ficando com

$$\text{sen}(\psi + \varphi) = \text{sen}\psi \cos\varphi + \cos\psi \text{sen}\varphi = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} + \frac{2\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} = \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} \quad (6.108)$$

e

$$\cos^2(\psi + \varphi) = 1 - \frac{9.3}{4.7} = \frac{1}{47} \Rightarrow \cos = \frac{1}{2\sqrt{2}} \quad (6.109)$$

Desta forma, o quarto sítio:

$$\vec{r}_4 = \frac{d}{2\sqrt{7}}\hat{x} + \frac{3\sqrt{3}d}{2\sqrt{7}}\hat{y} \quad (6.110)$$

Para escrever o sítio \vec{r}_4 em função dos vetores de rede, devemos fazer

$$\vec{r}_4 = A_4\vec{a}_1 + B_4\vec{a}_2 = \left(A_4 - \frac{B_4}{2}\right)a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}aB_4}{2}\hat{y} \quad (6.111)$$

Desta forma, temos a relação da equação:

$$\left(A_4 - \frac{B_4}{2}\right)a = \frac{d}{2\sqrt{7}} \Rightarrow \frac{\sqrt{3}aB_4}{2} = \frac{3\sqrt{3}d}{2\sqrt{7}} \quad (6.112)$$

para acharmos B_4 , fazemos

$$\frac{\sqrt{3}aB_4}{2} = \frac{3\sqrt{3}d}{2\sqrt{7}} \Rightarrow B_4 = \frac{3d}{\sqrt{7}a} \quad (6.113)$$

e o termo A_4 pode ser obtido por

$$aA_4 = \frac{d}{2\sqrt{7}} + \frac{3d}{\frac{\sqrt{7}}{2}} = \frac{d}{2\sqrt{7}} + \frac{3d}{2\sqrt{7}} = \frac{4d}{2\sqrt{7}} = \frac{2d}{\sqrt{7}} \quad (6.114)$$

assim

$$\vec{r}_4 = \frac{2d\vec{a}_1}{\sqrt{7}a} + \frac{3d\vec{a}_2}{\sqrt{7}a} \quad (6.115)$$

Note que o quinto sítio tem o dobro do tamanho do quarto sítio, nos permitindo escrever

$$\vec{r}_5 = 2\vec{r}_4 = \frac{4d\vec{a}_1}{\sqrt{7}a} + \frac{6d\vec{a}_2}{\sqrt{7}a}. \quad (6.116)$$

Por fim, para acharmos a posição do último sítio, devemos determinar a relação

$$\text{sen}\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \text{sen}\frac{\pi}{2}\cos\theta - \cos\frac{\pi}{2}\text{sen}\theta = \cos\theta = \frac{5d}{2a} = \frac{5}{2\sqrt{7}} \quad (6.117)$$

e

$$\cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \text{sen}\theta = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}} \quad (6.118)$$

substituindo, obtemos

$$\vec{r}_6 = -\frac{\sqrt{3}\cdot\sqrt{3}d\hat{x}}{2\sqrt{7}} + \frac{5\sqrt{3}d\hat{y}}{2\sqrt{7}} = A_6\vec{a}_1 + B_6\vec{a}_2 = \left(A_6 - \frac{B_6}{2}\right)a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}aB_6}{2}\hat{y} \quad (6.119)$$

observando a relação, temos B_6

$$\left(A_6 - \frac{B_6}{2}\right)a - \frac{3d}{2\sqrt{7}} \Rightarrow \frac{\sqrt{3}a}{2}B_6 = \frac{5\sqrt{3}d}{2\sqrt{7}} \Rightarrow B_6 = \frac{5d}{2\sqrt{7}} \quad (6.120)$$

Em que, para A_6 :

$$aA_6 = -\frac{3d}{2\sqrt{7}} + \frac{5d}{2} = -\frac{3d}{2\sqrt{7}}d + \frac{5d}{2\sqrt{7}} = \frac{2d}{2} \Rightarrow A_6 = \frac{d}{\sqrt{7}a} \quad (6.121)$$

Substituindo, obtemos:

$$\vec{r}_6 = \frac{d}{\sqrt{7}a}\vec{a}_1 + \frac{5d\vec{a}_2}{a\sqrt{7}} \quad (6.122)$$

6.10 $(3^2, 4, 3, 4)$

Na fig.(11) **a** observaremos representação de todos os sítis associados a rede $(3^2, 4, 3, 4)$, assim como os seus respectivos vetores de rede que pode ser obtido por

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad (6.123)$$

e

$$\vec{a}_2 = a\hat{y} \quad (6.124)$$

Agora se usarmos a fig.(11) **(b)**, podemos usar o teorema de pitágora através do triângulo com o angulo α para achar uma relação entre h e d , tal que

$$\begin{aligned} h^2 &= \frac{(2+\sqrt{3})^2 d^2}{4} + \frac{d^2}{4} = \frac{[(2+\sqrt{3})^2 + 1]d^2}{4} = \frac{4+4\sqrt{3}+3+1}{4} = \frac{8+4\sqrt{3}}{4}d^2 = (2+\sqrt{3})d^2 \\ \Rightarrow h &= d\sqrt{2+\sqrt{3}} = a = d\theta_+ \end{aligned} \quad (6.125)$$

sabendo todos os lados do triângulo, devemos ser capaz de obter o seno

$$\text{sen}\theta = \frac{\frac{d}{2}}{d\sqrt{2+\sqrt{3}}} = \frac{1}{2\sqrt{2+\sqrt{3}}} = \frac{\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2} = \frac{\theta_-}{2} \quad (6.126)$$

e cosseno

$$\text{cos}\theta = \frac{\frac{2+\sqrt{3}}{2}d}{d\sqrt{2+\sqrt{3}}} = \frac{2+\sqrt{3}}{2\sqrt{2+\sqrt{3}}} = \frac{\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2} = \frac{\theta_+}{2} \quad (6.127)$$

Tomando o centro do quadrado da fig.(11) (**b**) como referencial e considerando um sistema cartesiano (xy) não rotacionando e um rotacionado ($x'y'$) com ângulo de rotação θ . Podemos estabelecer uma relação entre esses sistemas de coordenadas, para isso devemos escrever o terceiro sítio no eixo xy por

$$x = \frac{d}{2} \quad (6.128)$$

e

$$y = \frac{d}{2} \quad (6.129)$$

no eixo $x'y'$, fica

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (6.130)$$

logo

$$x' = \frac{d\theta_+}{4} + \frac{d\theta_-}{4} \quad (6.131)$$

e

$$y' = \frac{d\theta_-}{4} + \frac{d\theta_+}{4} \quad (6.132)$$

é interessante notar que esses valores corresponde aos lados z e w do triângulo mostrado na fig.(11) (**b**), onde podemos escrever

$$z = \frac{d(\theta_+ - \theta_-)}{4} \quad (6.133)$$

$$w = \frac{d(\theta_+ + \theta_-)}{4} \quad (6.134)$$

Por meio dessas informações podemos escrever todos os sítios dessa rede, como uma combinação de somas entres os valores de z , w e $a/2$.

Assim podemos escrever os sítios em relação a célula unitária:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= \left(\frac{a}{2} - w\right)\hat{x} + \left(\frac{a}{2} - z\right)\hat{y} = \left[\frac{d\theta_+}{2} - \frac{d(\theta_+ + \theta_-)}{4}\right]\hat{x} + \left[\frac{d\theta_+}{2} - \frac{d(\theta_+ - \theta_-)}{4}\right]\hat{y} \\ &= \frac{d(\theta_+ - \theta_-)}{4}\hat{x} + \frac{d(\theta_+ + \theta_-)}{4}\hat{y} \end{aligned} \quad (6.135)$$

$$\begin{aligned} \vec{r}_2 &= \left(\frac{a}{2} - z\right)\hat{x} + \left(\frac{a}{2} + w\right)\hat{y} = \left[\frac{d\theta_+}{2} - \frac{d(\theta_+ - \theta_-)}{4}\right]\hat{x} + \left[\frac{d\theta_+}{2} + \frac{d(\theta_+ + \theta_-)}{4}\right]\hat{y} \\ &= \frac{d(\theta_+ + \theta_-)}{4}\hat{x} + \frac{d(3\theta_+ + \theta_-)}{4}\hat{y} \end{aligned} \quad (6.136)$$

$$\begin{aligned}
\vec{r}_3 &= \left(\frac{a}{2} + w\right)\hat{x} + \left(\frac{a}{2} + z\right)\hat{y} = \left[\frac{d\theta_+}{2} + \frac{d(\theta_+ + \theta_-)}{4}\right]\hat{x} + \left[\frac{d\theta_+}{2} + \frac{d(\theta_+ - \theta_-)}{4}\right]\hat{y} \\
&= \frac{d(3\theta_+ + \theta_-)}{4}\hat{x} + \frac{d(3\theta_+ - \theta_-)}{4}\hat{y}
\end{aligned} \tag{6.137}$$

e

$$\begin{aligned}
\vec{r}_4 &= \left(\frac{a}{2} + 2\right)\hat{x} + \left(\frac{a}{2} - w\right)\hat{y} = \left[\frac{d\theta_+}{2} + \frac{d(\theta_+ - \theta_-)}{4}\right]\hat{x} + \left[\frac{d\theta_+}{2} - \frac{d(\theta_+ + \theta_-)}{4}\right]\hat{y} \\
&= \frac{d(3\theta_+ - \theta_-)}{4}\hat{x} + \frac{d(\theta_+ - \theta_-)}{4}\hat{y}
\end{aligned} \tag{6.138}$$

6.11 $(3^3, 4^2)$

Por meio da fig.(12) **(a)** iremos observar a rede $(3^3, 4^2)$ que nos mostra a sua célula uniátira e a posição dos sítios que iremos calcular nesta seção. Para proseguirmos os calculos, devemos nos basear na fig.9(12) **(b)**, onde notaremos que é possível estabelecer uma relação entre h e a através do teorema de pitágoras, onde escrevemos

$$h^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = a^2 \Rightarrow h^2 = a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{3a^2}{4} \Rightarrow h = \frac{a\sqrt{3}}{2} \tag{6.139}$$

e também podemos ver que os vetores da rede podem ser escritos da seguinte forma os vetores da rede:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \tag{6.140}$$

e

$$\begin{aligned}
\vec{a}_2 &= \frac{a}{2}\hat{x} + \left(a + \frac{a\sqrt{3}}{2}\right)\hat{y} = \frac{a}{2}\hat{x} + a\left(\frac{2 + \sqrt{3}}{2}\right)\hat{y} = \frac{a\sqrt{2 + \sqrt{3}} \cdot \sqrt{2 - \sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{a\sqrt{2 + \sqrt{3}}}{2}\hat{y} \\
&= \frac{b\sqrt{2 - \sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{b\sqrt{2 + \sqrt{3}}}{2}\hat{y}
\end{aligned} \tag{6.141}$$

onde definimos a relação

$$b = a\sqrt{2 + \sqrt{3}} \tag{6.142}$$

e sabemos que

$$d = a. \tag{6.143}$$

Usando os vetores unitários, conseguimos escrever a posição \vec{r}_1 do primeiro sítio por:

$$\vec{r}_1 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \tag{6.144}$$

Para escrever em termos dos vetores dos vetores de rede, devemos fazer:

$$\vec{r}_1 = A\hat{x} + B\hat{y} \quad (6.145)$$

Tal que A e B , são constante que pode ser obtidas igualando a equação (6.145) e a (6.144):

$$\begin{aligned} \frac{a\hat{x}}{2} + \frac{a\hat{y}}{2} &= A\vec{a}_1 + B\vec{b}_2 = Aa\hat{x} + B\left(\frac{b\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{b\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2}\hat{y}\right) = \left(Aa + Bb\frac{\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2}\right)\hat{x} \\ &+ \frac{b\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2}B\hat{y} \end{aligned} \quad (6.146)$$

Comparando o lado esquerdo com o direito, temos:

$$\frac{a}{2} = Aa + Bb\frac{\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2} \quad (6.147)$$

e

$$\frac{a}{2} = \frac{b\sqrt{2+\sqrt{3}}B}{2} \quad (6.148)$$

pela equação (6.147):

$$B = \frac{a}{b\sqrt{2+\sqrt{3}}} \quad (6.149)$$

Aplicando na equação (6.148):

$$\begin{aligned} \frac{a}{2} &= Aa + \frac{a}{b} \frac{b\sqrt{2-\sqrt{3}}}{\sqrt{2+\sqrt{3}}} \Rightarrow \frac{a}{2} - a\sqrt{\frac{2-\sqrt{3}}{2+\sqrt{3}}} = Aa \Rightarrow A = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{2-\sqrt{3}}{2+\sqrt{3}}} \frac{\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2-\sqrt{3}} = \frac{1}{2} - \frac{2-\sqrt{3}}{1} \\ &= \frac{1}{2} - 2 + \sqrt{3} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2-\sqrt{3}}{2}\right) \end{aligned} \quad (6.150)$$

Desta forma, primeiro sítio:

$$\vec{r}_1 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2-\sqrt{3}}{2}\right) \vec{a}_1 + \frac{a\vec{a}_2}{b\sqrt{2+\sqrt{3}}} \quad (6.151)$$

Podemos novamente, escrever o sítio em termos dos vetores unitários e os vetores da rede por:

$$\vec{r}_2 = a\hat{x} + a\left(\frac{1+\sqrt{3}}{2}\right)\hat{y} \quad (6.152)$$

e

$$\begin{aligned} \vec{r}_2 &= A_2\vec{a}_1 + B_2\vec{a}_2 = A_2a\hat{x} + B_2\left(\frac{b\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\hat{x} + \frac{b\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2}\hat{y}\right) \\ &= \left(A_2a + \frac{bB_2\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\right)\hat{x} + \frac{B_2b\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2}\hat{y} \end{aligned} \quad (6.153)$$

comparando as equações,

$$B_2 = \frac{a}{b} \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{2 + \sqrt{3}}} \quad (6.154)$$

aplicando,

$$\begin{aligned} a &= \left(aA_2 + \frac{b\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2} \cdot \frac{a}{b} \frac{1+\sqrt{3}}{\sqrt{2+\sqrt{3}}} \right) \Rightarrow A_2 = 1 - \frac{\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2\sqrt{2+\sqrt{3}}} (1+\sqrt{3}) = 1 - \frac{2-\sqrt{3}(1+\sqrt{3})}{2} \\ &= 1 - \frac{(2-\sqrt{3})}{2} - \frac{(2\sqrt{3}-3)}{2} = 1 - \frac{2-3-\sqrt{3}+2\sqrt{3}}{2} + 1 - \frac{(-1+\sqrt{3})}{2} \\ &= 1 + \frac{(1-\sqrt{3})}{2} \end{aligned} \quad (6.155)$$

Ficando:

$$\vec{r}_2 = \left(1 + \frac{1-\sqrt{3}}{2} \right) \vec{a}_1 + \frac{a}{b} \frac{(1+\sqrt{3})}{\sqrt{2+\sqrt{3}}} \vec{a}_2 \quad (6.156)$$

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Por fim, após obtermos os resultados da distância d entre os vizinhos atômicos mais próximos na Seção (5), utilizamos esses valores para determinar a posição dos sítios atômicos r em cada uma das redes de Arquimedes, conforme descrito na Seção (6). Com esses dados, construímos os códigos na linguagem de programação Python utilizando a biblioteca *pybinding*¹, com o objetivo de gerar os gráficos das estruturas de bandas correspondentes a cada rede.

7.1 Estrutura de banda infinita

Na construção dos códigos para obtenção das estruturas de bandas infinitas de cada rede de Arquimedes, parte-se da premissa de que o sistema analisado é 2D, infinito e depende da posição dos sítios atômicos r apresentados na seção (6). Consideram-se, portanto, as sub-redes que compõem a célula unitária, a qual, ao ser transladada ao longo do espaço cristalino, gera uma estrutura geométrica totalmente periódica. Sabe-se que o modelo de ligação forte é uma aproximação utilizada para descrever o movimento de elétrons em materiais sólidos cristalinos, assumindo que os elétrons estão fortemente localizados ao redor dos núcleos atômicos. Nessa abordagem, a movimentação dos elétrons ocorre por meio de hoppings entre sítios atômicos vizinhos. Cada sítio é associado a um único orbital atômico, contribuindo com um estado eletrônico localizado ² (Lima *et al.*, 2022). Devido à periodicidade infinita do sistema, essa repetição se estende em ambas as direções do plano bidimensional, definido pelos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , obtidos na seção (3). Esses vetores constituem a base da rede de Bravais e definem as direções principais de repetição da célula unitária. Analogicamente com um padrão geométrico, como um azulejo sendo repetido no plano de uma casa, pode ser útil para visualizar a estrutura periódica, mas, nesse caso, a repetição é infinita. Na prática a construção do código, a periodicidade da rede real dá origem à construção da zona de Brillouin, essencial para a descrição do comportamento dos elétrons no espaço recíproco. A partir dos vetores da rede real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , são obtidos, por meio de cálculos matriciais na seção (4), os vetores recíprocos \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , que definem a nova rede recíproca. Nesse espaço recíproco, as bandas de energia são representadas em função das trajetórias no vetor de onda \vec{k} , conforme descrito na seção (2.2). De acordo com

¹ O Pybinding é um pacote científico da linguagem Python, desenvolvido para realizar cálculos numéricos com base no modelo de ligação forte, ou seja, no método tight-binding.

² É um estado quântico, isto é, uma função de onda do elétron concentrada ao redor de um átomo, ou seja, um estado confinado ou localizado em um sítio da rede.

o Teorema de Bloch, é essa dependência da energia com \vec{k} que determina o comportamento eletrônico nos sistemas periódicos. O espaço recíproco seria como um mapa dos momentos dos elétrons, em que o seu momento não é dado por um vetor qualquer no espaço real. Ele está relacionado a ondas de Bloch, e essas ondas têm um vetor de onda \vec{k} , que é diretamente associado ao momento quântico cristalino do elétron. Cada ponto \vec{k} no espaço recíproco representa um possível estado de movimento do elétron em relação á rede, por isso seria como um mapa dos momentos permitidos (dos vetores de onda), imaginem como se o espaço real fosse o mapa das ruas de uma cidade onde tem as paradas de ônibus e o espaço recíproco é como o mapa das rotas de ônibus, onde mostra os movimentos (momento dos elétrons) se organizam e se repetem (Gajić *et al.*, 2008). O painel na figura (13), é a obtenção dos resultados da estrutura

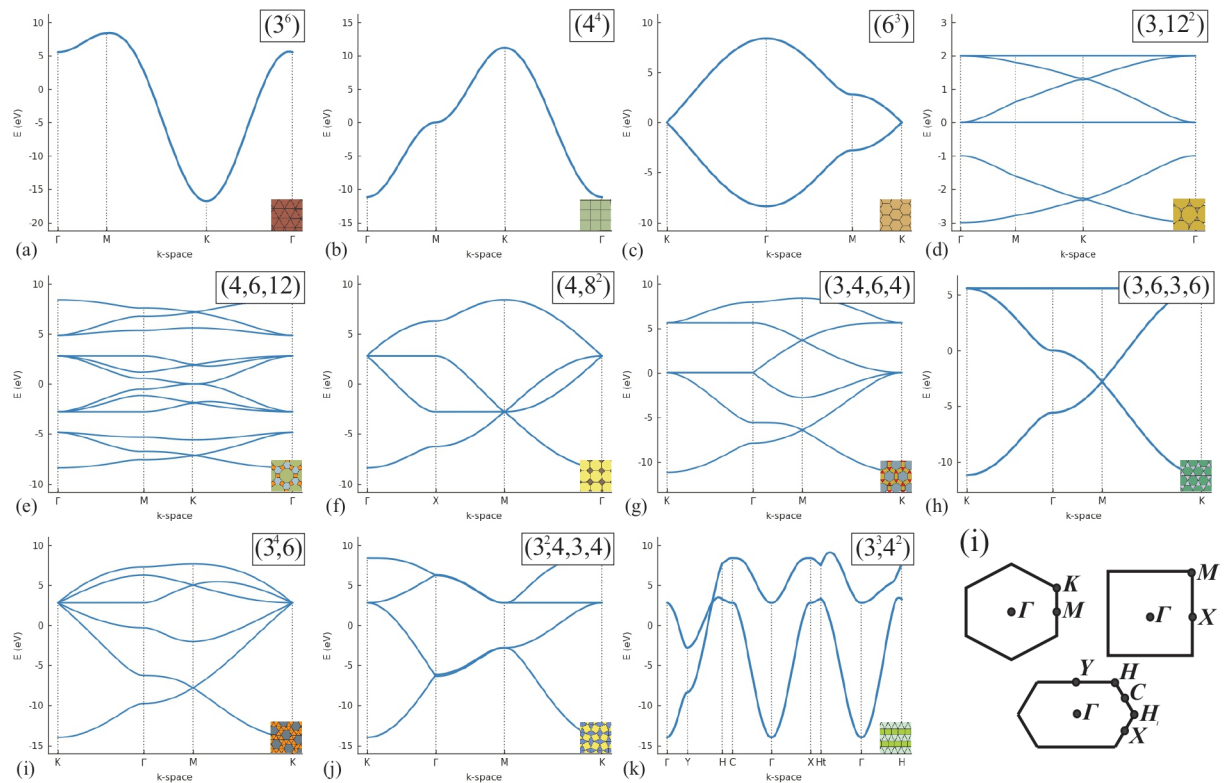


Figura 13 – Diagramas de dispersão eletrônica das estruturas de bandas infinitas para as onze redes de Arquimedes. (i): As células de Wigner-Seitz demonstram os pontos de alta simetria característicos de cada rede.

de bandas infinitas, considerando apenas a interação entre os primeiros vizinhos das onze redes de Arquimedes. Em cada resultado está apresentada o tipo de rede e seu respectivo nome (número) técnico associado, juntamente com a imagem em menor plano da rede. Nas três primeiras imagens, referente as figs.(13) (a), (b) e (c), podemos observar a estrutura de bandas eletrônicas infinita para as três redes mais conhecidas, chamadas respectivamente de rede

triangular, quadrada e hexagonal, também conhecida com rede favor de mel. Resultados como esses são amplamente observados na literatura (Gupta; Ye 2003), em principal a rede hexagonal que é a mesma estrutura cristalina encontrada no grafeno. É interessante ressaltar que às duas primeiras redes apresentam apenas uma curva de energia, reflexo da existência de um único sítio na célula unitária. Isso ocorre porque cada sítio atômico contribui com um estado quântico (ou orbital) por célula unitária. Assim, se a célula unitária possui apenas um átomo, ela terá apenas um orbital e, conseqüentemente, apenas uma banda de energia ao longo do espaço recíproco. Em contrapartida, temos dois átomos na rede hexagonal, refletindo em duas curvas de energia. Devemos enfatizar que o modelo das três redes iniciais influencia diretamente a forma como estudamos as demais redes, uma vez que utilizamos o mesmo formato das células unitárias para construir as demais redes de Arquimedes, variando apenas o número de átomos por célula e os parâmetros de rede. Além disso, essas três redes iniciais são conhecidas por apresentarem as geometrias mais simples, o que facilita significativamente a compreensão e a aplicação do método tight-binding. Podemos observar que as estruturas de bandas para as figs.(13) (d) até (k), possuem uma curva de energia com comportamento anisotrópicos³ na forma de sua curva de energia, assim como também podemos ver como os níveis de energia muda a partir do número de átomos que é apresentado na célula unitária.

Assim como podemos observar na fig.(13) (e), em que apresenta o maior número de átomos na célula unitária, totalizando com doze sítios na rede. Significa que a dispersão eletrônica da relação entre energia $E(\vec{k})$ e o vetor de onda \vec{k} , não é igual em todas as direções do espaço recíproco, então os elétrons se propagam de forma diferente dependendo da direção em k . Logo, o resultado disso, no diagrama de energia terá curvaturas diferentes dependendo da direção em que o vetor \vec{k} varia, essa variação na curvatura está diretamente ligada á massa efetiva anisotrópica dos portadores de carga e á velocidade dos elétrons nas diferentes direções, propriedades essas sendo importantes para o transporte eletrônico. Por fim, podemos finalizar a discussões sobre o diagrama de bandas de energia infinitas afirmando que dispersão eletrônica, é possível observar com clareza como a geometria da rede e o número de átomos por célula unitária influenciam diretamente a estrutura de bandas dos sistemas cristalinos bidimensionais. As redes de Arquimedes que possuam maior simetria, como a triangular, quadrada e hexagonal, apresentam estruturas de bandas mais simples geometricamente com destaque para a rede hexagonal, cuja topologia é a mesma do grafeno e exhibe duas bandas resultantes da presença de

³ São materiais ou sistemas que apresentam propriedades físicas em que variam dependendo da direção em que são medidas. O oposto de anisotrópicos, seria isotrópico, onde as propriedades são iguais em todas as direções.

dois átomos por célula unitária. À medida que analisamos redes de Arquimedes mais complexas, iram possuir um maior número de sítios atômicos r por célula unitária e menor simetria espacial, por consequência disso tera o surgimento de comportamentos anisotrópicos nas bandas de energia, bem como o aumento no número de bandas. Esse comportamento evidencia como a topologia da rede influencia a dispersão eletrônica e a dinâmica dos portadores de carga no material. A anisotropia nas bandas, por sua vez, está diretamente relacionada à variação da massa efetiva e da velocidade dos elétrons nas diferentes direções do espaço recíproco.

7.2 Estrutura de banda finita

Nesta seção iremos abordar os resultados de dispersão para a nanofita⁴ para cada uma das redes de Arquimedes discutidas neste trabalho. Na fig.(14) está sendo apresentados os resultados dos diagramas de bandas eletrônicas finitas para cada rede, onde foi considerado nanofitas com as dimensões iguais a 4.2 nm e considerando apenas a influência dos primeiros vizinhos, ou seja, no modelo tight-binding consideramos que os elétrons só "saltam" de um sítio para seus vizinhos mais próximos. É possível observar que as figs.14) *(a)*, *(b)* e *(c)*, são às três redes básicas das onze rede de Arquimedes, onde a primeira figura esta mostrando a estrutura de banda da rede triangular, em seguida temos a rede quadrada e posteriormente a rede do grafeno. Note que as redes que possuem mais átomos na célula unitária apresenta mais curvas de energia permitidas, assim como podemos ver na fig.(14) *(e)* que é a rede com maior número de sítios atômicos totalizando doze sítios. Também é interessante observar que a maioria das redes não apresenta gap de energia, onde a de maior valor em seu gap é a rede da fig.(14) *(d)* e o que significa, basicamente que a maioria das redes analisadas possuem bandas de energia contínuas, ou seja, não possuem lacunas (gap) proibida entre as bandas de valência e condução, indicando que as redes se comportam como metais ou semicondutores muito finos. Agora observe a fig.(15) que apresenta a relação de dispersão para a nanofita com diferentes dimensões. Na primeira coluna temos as nanofitas com dimensão de 2.2 nm , segunda coluna temos 3.2 nm e na terceira, temos dimensão de 4.2 nm , as redes apresentadas são a redes $(3, 12^2)$, $(4, 6, 12)$ e a $(3^4, 6)$, nota-se que quando aumentamos a nanofita, teremos um aumento no número de curvas de energias presentes, isso ocorre, pois, estamos aumentando os níveis de energias permitidos que o elétron pode ter no interior do cristal. E o que significaria esse aumento dos níveis de

⁴ Uma nanofita é uma estrutura com extensão finita na direção y e infinita na direção x . Então, a periodicidade é mantida apenas ao longo de x isso permite calcular a dispersão $E(\vec{k})$ com k definido ao longo da fita.

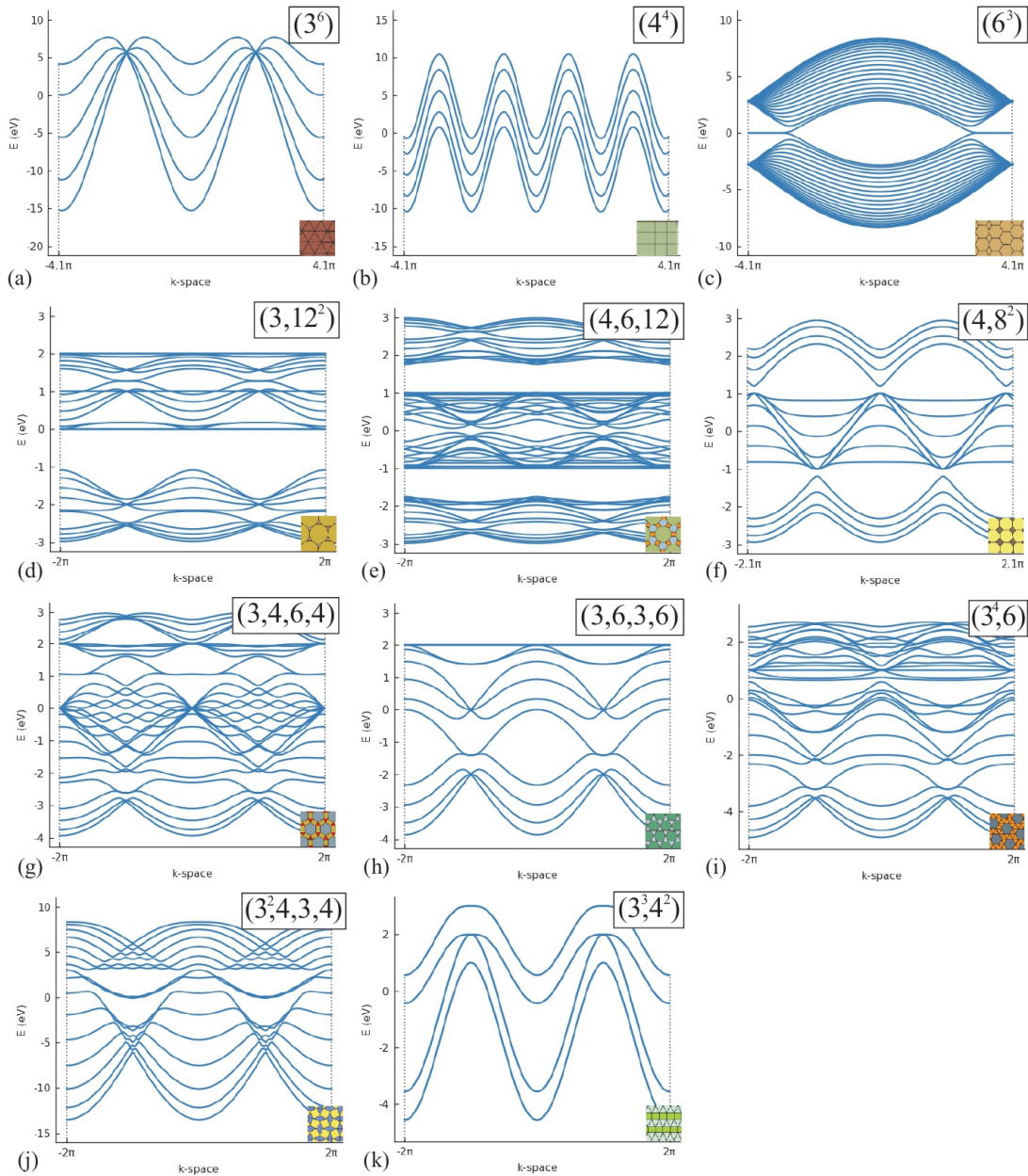


Figura 14 – Diagramas de dispersão eletrônica das estruturas de bandas finitas para as onze redes de Arquimedes.

energias permitidas nas redes. Basicamente conforme a nanofita fica mais larga, seu número de átomos na direção finita aumenta e isso provoca um aumento no número de estados eletrônicos possíveis, ou seja, mais curvas aparecem no diagrama de dispersão. Então, isso está relacionada ao fato de que o sistema, que antes tinha menos graus de liberdade por ser mais estreito, agora pode acomodar mais modos ou níveis energéticos discretos, aproximando-se do comportamento da rede infinita na direção y .

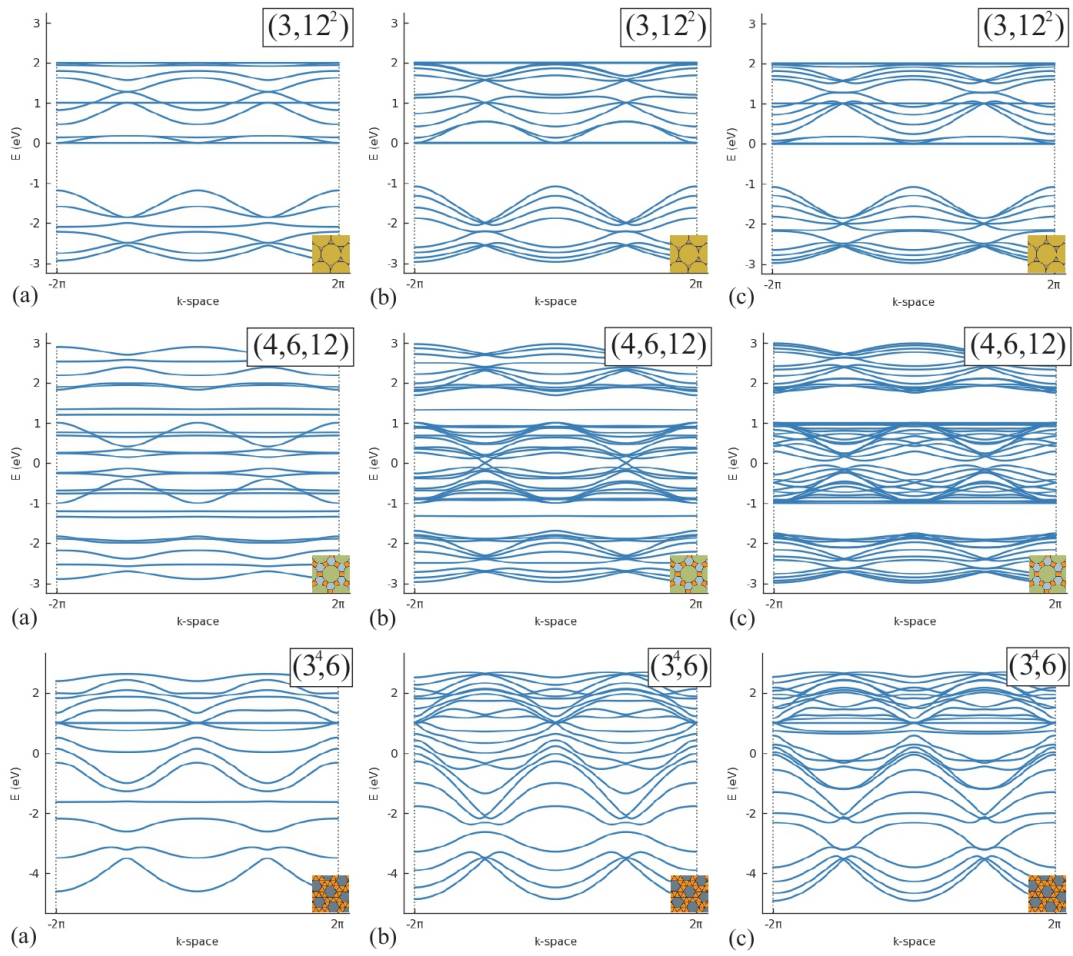


Figura 15 – Diagramas de dispersão eletrônica das estruturas de bandas finitas, alterando o comprimento e a largura das nanofitas: $(3, 12^2)$, $(4, 6, 12)$ e a $(3^4, 6)$.

8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Por fim, temos que o presente trabalho de conclusão de curso *MODELO TIGHT-BINDING PARA AS REDES DE ARQUIMEDES 2D*, teve como relevância mostrar os estudos e obtenção dos dados, aparte do uso do software de computação Pybinding, pacote científico do Python para cálculos numéricos de tight-binding em física do estado sólido. Recapitulando os passos dados no trabalho, introduzimos o leitor ao surgimento dos materiais bidimensionais (2D) na seção (1.1) e sua importância na perspectiva de aplicação na tecnologia. Além de introduzir às onze redes de Arquimedes (1.2), demonstramos analiticamente ferramentas no referencial teórico nas seções (2.1, 2.2) que seriam utilizadas posteriormente. Na metodologia, demonstramos cálculos de obtenção dos vetores da rede cristalina na seção (3) e recíproca na seção (4), juntamente com o parâmetro d de distância entre os primeiro vizinhos atômicos na seção (5) da rede para que só assim, podemos obter os valores dos sítios atômicos na seção r (6) de cada rede de Arquimedes. Após, a obtenção de cada dados foi na programação para a construção dos códigos que por sua vez, obterão os resultados dos diagramas de energia sendo para estrutura bandas eletrônicas infinitas e finitas. Após a obtenção dos gráficos introduzimos o leitor a uma discussão a cerca da dispersão de eletrônica em cada diagrama e explicamos o comportamento das curvas de energia, assim como a influência do sítio sobre os valores de energias permitidas. Também foi mostrado os resultados para a relação de dispersão das nanofitas para as onze redes de Arquimedes e como a espessura das nanofitas influencia no número de energias permitidas para o elétron. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, é possível identificar diversas oportunidades para pesquisas futuras e contribuição de material didático para o ensino do método Tight-Binding. Inicialmente, sugerimos a ampliação dos cálculos utilizados para outras redes para estudar como o número de ligações e acoplamento spin-orbita influencia na forma das curvas de energia, resultados esses que pretendemos obter futuramente, assim como também pretendemos verificar a influência de diferentes bordas para a rede de Arquimedes.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, I. d. G. **Transporte eletrônico em sistemas bidimensionais anisotrópicos**. 2019. 2019. TCC (Graduação) - Curso de Física, Instituto de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-brasileira, Redenção-Ceará, 2019.
- ANG, Y. S.; YANG, S. A.; ZHANG, C.; MA, Z.; ANG, L. K. Valleytronics in merging dirac cones: All-electric-controlled valley filter, valve, and universal reversible logic gate. **Physical Review B**, v. 96, n. 24, p. 245410, 2017.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. **Solid State Physics (Philadelphia, PA: Holt-Saunders) Google Scholar Harrison WA 1970 Solid State Theory**. [S. l.]: New York: McGraw-Hill, 1976.
- BASSALO, J. M. F.; CATTANI, M. S. D. **Teoria de grupos**. [S. l.]: Editora Livraria da Física, 2008.
- BLOCH, F. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. **Zeitschrift für physik**, Springer, v. 52, n. 7-8, p. 555–600, 1929.
- CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.
- CUNHA, S. M.; COSTA, D. R. da; PEREIRA, Á. M.; COSTA ÁILHO, R. N.; DUPPEN, B. V.; PEETERS, F. M. Band-gap formation and morphing in $\alpha-T_3$ superlattices. **Physical Review B**, v. 104, Á. 115409, Sep 2021. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.115409>. Acesso em: 13 mar. 2024.
- CUNHA, S. M.; COSTA, D. R. da; PEREIRA, Á. M.; COSTA ÁILHO, R. N.; DUPPEN, B. V.; PEETERS, F. M. Tunneling Ároperties in $\alpha-T_3$ Áattices: effects of symmetry-breaking terms. **Physical Review B**, v. 105, Á. 165402, Apr 2022. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.105.165402>. Acesso em: 13 mar. 2024.
- DAVY, H. Further researches on the magnetic phenomena produced by electricity with some new experiments on the properties of electric ed bodies in their relation to conductivity powers and temperature. **Philosophical Transactions R**, v. 235, 1821.
- DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R. **Physical properties of carbon nanotubes**. [S. l.]: World scientific, 1998.
- EBERLY, Á. **Áeview of Modern Áysics, by Áaul A. Áipler and Áalph A. Llewellyn**: scope: reference, textbook. Level: undergraduate, advanced undergraduate, teacher. [S. l.]: Taylor & Francis, 2013.
- EHRENREICH, Á. Solid state: A Áew exposition: Solid state Áysics. Áeil w. ashcroft and Á. david mermin. holt, Áinehart and winston, Áew york, 1976. xxii, 826 Áp., illus. 19.95. **Science**, v. 197, n. 4305, p. 753 – 753, 1977.
- FARADAY, M. **On a new law of electric conduction; On conducting power generally**. [S. l.]: Royal Society, 1833.

- FAZZIO, A.; WATARI, K. **Introdução à teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos**. Santa Maria: UFSM, p. 32, 2009.
- GAJI 'C, R.; JOVANOVI 'C, D.; HINGERL, K.; MEISELS, R.; KUCHAR, F. 2d photonic crystals on the archimedean lattices (tribute to Johannes Kepler (1571–1630)). **Optical Materials**, v. 30, n. 7, p. 1065–1069, 2008.
- GÓMEZ, J. M. G.; LIVA, M. P.; IBÁÑEZ, P.; MORENO, O. Grado en física (curso 2013-14). **Guía Docente del Grado en Física**, p. 242.
- GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**. [S. l.: s.n.], 2003.
- GRIFFITHS, D. J. **Introduction to electrodynamics**. [S. l.]: Cambridge University Press, 2023.
- GUPTA, B. C.; YE, Z. Theoretical analysis of the focusing of acoustic waves by two-dimensional sonic crystals. **Physical Review E**, v. 67, n. 3, p. 036603, 2003.
- GUTIERREZ, H. R.; PEREA-LÓPEZ, N.; ELÍAS, A.; BERKDEMIR, A.; WANG, B.; LV, R.; LÓPEZ-URÍAS, F.; CRESPI, V.; TERRONES, H.; TERRONES, M. *et al.* Extraordinary room-temperature photoluminescence in ws 2 monolayers. *In: APS March Meeting Abstracts*. [S. l.: s. n.], 2013. v. 2013, p. A5–007.
- HARRISON, W. A. **Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond**. [S. l.]: Courier Corporation, 2012.
- HATSUDA, K.; MINE, H.; NAKAMURA, T.; LI, J.; WU, R.; KATSUMOTO, S.; HARUYAMA, J. Evidence for a quantum spin hall phase in graphene decorated with bi2te3 nanoparticles. **Science Advances**, v. 4, n. 11, p. eaau6915, 2018.
- HEITLER, W.; LONDON, F. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 44, n. 6, p. 455–472, 1927.
- HOFFMANN, R. **Solids and surfaces: a chemist's view of bonding in extended structures**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2021.
- HWANG, Y.; RHIM, J.-W.; YANG, B.-J. Flat bands with band crossings enforced by symmetry representation. **Physical Review B**, v. 104, p. L081104, Aug 2021. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.L081104>. Acesso em: 05 mar. 2025.
- JANAVIKA, K.; THANGARAJ, R. P. Graphene and its application: A review. **Materials Today: proceedings**, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.446>. Acesso em: 09 mar. 2025.
- JIANG, W.; KANG, M.; HUANG, H.; XU, H.; LOW, T.; LIU, F. Topological band evolution between lieb and kagome lattices. **Physical Review B**, v. 99, p. 125131, Mar 2019. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.125131>.
- KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum spin hall effect in graphene. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 22, p. 226801, 2005.
- KITTEL, C. **Elementary solid state physics: a short course**. [S. l.]: Wiley, 1962.

KOMATSU, K.; MORITA, Y.; WATANABE, E.; TSUYA, D.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; MORIYAMA, S. Observation of the quantum valley hall state in ballistic graphene superlattices. **Science advances**, v. 4, n. 5, p. eaaq0194, 2018.

LANGEL, W. Peter Y. Yu, Manuel Cardona, Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. 3rd rev. and enlarged edn.(Advanced texts in physics). Berlin: Springer, 2003.

LARA, T.; BARROS, E.; LIMA, W.; NASCIMENTO, J.; JR, J. M. P.; PEREIRA, T.; COSTA, D. da. Electronic properties of multilayered lieb, transition, and kagome lattices. **arXiv preprint arXiv:2506.15023**, 2025. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/2506.15023>. Acesso em: 05 mar. 2025.

LI, M.; WANG, Q.; WANG, G.; YUAN, Z.; SONG, W.; LOU, R.; LIU, Z.; HUANG, Y.; LIU, Z.; LEI, H. *et al.* Dirac cone, flat band and saddle point in kagome magnet Mn_6Sn_6 . **Nature communications**, London, v. 12, n. 1, p. 3129, 2021. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-021-23536-8>. Acesso em: 06 mar. 2025.

LIM, L.-K.; FUCHS, J.-N.; PIÉCHON, F.; MONTAMBAUX, G. Dirac points emerging from flat bands in lieb-kagome lattices. **Physical Review B**, v. 101, p. 045131, Jan 2020. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.045131>. Acesso em: 08 abr. 2025.

LIMA, F. C. D.; FERREIRA, G. J.; MIWA, R. Topological flat band, dirac fermions and quantum spin hall phase in 2d archimedean lattices. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 40, p. 22344–22350, 2019.

LIMA, F. Crasto de; FERREIRA, G.; MIWA, R. Layertronic control of topological states in multilayer metal-organic frameworks. **The Journal of Chemical Physics**, v. 150, n. 23, 2019.

LIMA, F. D. C. d. *et al.* Simulação computacional aplicada à física dos materiais: fases topológicas em sistemas 2d. 2020. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

LIMA, W.; ARAÚJO, F.; COSTA, D. da; SENA, S.; JR, J. P. Tight-binding model in first and second quantization for band structure calculations. **Brazilian Journal of Physics**, v. 52, n. 2, p. 42, 2022.

LIMA, W.; LARA, T.; NASCIMENTO, J.; JR, J. M. P.; COSTA, D. da. Topological phase transitions in strained lieb-kagome lattices. **arXiv preprint arXiv:2506.13031**, 2025. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/2506.13031>. Acesso em: 12 abr. 2025.

LIMA, W. P.; COSTA, D. R. da; SENA, S. H. R.; PEREIRA, J. M. Effects of uniaxial and shear strains on the electronic spectrum of lieb and kagome lattices. **Physical Review B**, v. 108, p. 125433, Sep. 2023. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.108.125433>. Acesso em 05 mar. 2025.

LINDSAY, S. **Introduction to nanoscience**. [S. l.]: American Chemical Society, 2010.

LIU, H.; NEAL, A. T.; ZHU, Z.; LUO, Z.; XU, X.; TOMÁNEK, D.; YE, P. D. Phosphorene: an unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. **ACS nano**, v. 8, n. 4, p. 4033–4041, 2014.

- MIZOGUCHI, T.; KUNO, Y.; HATSUGAI, Y. Flat band, spin-1 dirac cone, and hofstadter diagram in the fermionic square kagome model. **Physical Review B**, v. 104, p. 035161, Jul. 2021. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.035161>.
- 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**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- OLIVEIRA, I. S. **Introdução à física do estado sólido**. [S. l.]: Editora Livraria da Física, 2005.
- OSTROVSKY, P.; GORNYI, I.; MIRLIN, A. Theory of anomalous quantum hall effects in graphene. **Physical Review B**, v. 77, n. 19, p. 195430, 2008.
- PEREIRA, A. R. **Mecânica Quântica**. 2005. Tese (Doutorado) – Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, 2005.
- PEREIRA, J. M.; KATSNELSON, M. I. Landau levels of single-layer and bilayer phosphorene. **Physical Review B**, v. 92, p. 075437, Aug 2015. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.075437>. Acesso em: 13 fev. 2025.
- RIBEIRO, A. V. Cálculos de estrutura eletrônica de materiais mediante combinação linear de orbitais atômicos. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciencias, 2010.
- SIMON, S. H. **The Oxford solid state basics**. [S. l.]: OUP Oxford, 2013.
- SLOT, M. R.; GARDENIER, T. S.; JACOBSE, P. H.; MIERT, G. C. V.; KEMPKES, S. N.; ZEVENHUIZEN, S. J.; SMITH, C. M.; VANMAEKELBERGH, D.; SWART, I. Experimental realization and characterization of an electronic lieb lattice. **Nature Physics**, London, v. 13, n. 7, p. 672–676, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nphys4105>. Acesso em: 11 mar. 2025.
- SMITH, W. Effect of light on selenium. **Nature**, v. 7, p. 303, 1873.
- SOUSA, D. J. P. de; CASTRO, L. V. de; COSTA, D. R. da; PEREIRA, J. M.; LOW, T. Multilayered black phosphorus: From a tight-binding to a continuum description. **Physical Review B**, v. 96, p. 155427, Oct 2017. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.155427>. Acesso em: 10 mar. 2025.
- TANG, C. L. **Fundamentals of quantum mechanics: for solid state electronics and optics**. [S. l.]: Cambridge University Press, 2005.
- TANG, E.; MEI, J.-W.; WEN, X.-G. High-temperature fractional quantum hall states. **Physical review letters**, v. 106, n. 23, p. 236802, 2011.
- TILLEY, R. J. **Crystals and crystal structures**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2020.
- TRAN, V.; SOKLASKI, R.; LIANG, Y.; YANG, L. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. **Physical Review B**, v. 89, n. 23, p. 235319, 2014.
- UCHÔA, E.; LIMA, W.; SENA, S.; CHAVES, A.; JR, J. P.; COSTA, D. da. Electronic band evolution between lieb and kagome nanoribbons. **Nanotechnology**, v. 36, n. 11, p. 115703, 2025. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/ada569/meta>. Acesso em: 07 fev. 2025.

URADE, A. R.; LAHIRI, I.; SURESH, K. Graphene properties, synthesis and applications: A review. *Jom*, Springer, v. 75, n. 3, p. 614–630, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-022-05505-8>. Acesso em: 05 fev. 2025.

WU, M.; WANG, Z.; LIU, J.; LI, W.; FU, H.; SUN, L.; LIU, X.; PAN, M.; WENG, H.; DINCĂ, M. *et al.* Conetronics in 2d metal-organic frameworks: double/half dirac cones and quantum anomalous hall effect. **2D Materials**, v. 4, n. 1, p. 015015, 2016.

YANG, B.; ZHANG, X.; ZHAO, M. Dirac node lines in two-dimensional lieb lattices. **Nanoscale**, v. 9, n. 25, p. 8740–8746, 2017.

YANG, J.; YI, X.; ZHAO, Z.; XIE, Y.; MIAO, T.; LUO, H.; CHEN, H.; LIANG, B.; ZHU, W.; YE, Y. *et al.* Observation of flat band, dirac nodal lines and topological surface states in kagome superconductor CsTi_3Bi_5 . **Nature Communications**, London, v. 14, n. 1, p. 4089, 2023. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-023-39620-0>. Acesso em: 09 mar. 2025.

YOUNG, S. M.; KANE, C. L. Dirac semimetals in two dimensions. **Physical Review Letters**, APS, v. 115, n. 12, p. 126803, 2015.

ZHANG, Y.; CHANG, T.-R.; ZHOU, B.; CUI, Y.-T.; YAN, H.; LIU, Z.; SCHMITT, F.; LEE, J.; MOORE, R.; CHEN, Y. *et al.* Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe_2 . **Nature Nanotechnology**, London, v. 9, n. 2, p. 111–115, 2014.