
Universidade Estadual de Campinas

Propriedades Eletrônicas de Sistemas
Nanométricos de Baixa Dimensionalidade

Rodrigo André Caetano

Orientador: Prof. Dr. Peter A. B. Schulz

Tese apresentada no Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Unicamp para a ob-
tenção do título de Doutor em Física.

Este exemplar corresponde à redação final da tese
de doutorado defendida pelo aluno Rodrigo André Caetano
e aprovada pela comissão julgadora.
Campinas

Peter A. B. Schulz 10/01/2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

C116p Caetano, Rodrigo André
Propriedades eletrônicas de sistemas nanométricos de baixa dimensionalidade / Rodrigo André Caetano. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Peter Alexander Bleinroth Schulz.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Delocalização. 2. Sistemas nanométricos. 3. DNA. 4. Nanotubos de carbono. I. Schulz, Peter Alexander Bleinroth. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/fgw)

- **Título em inglês:** Electronic properties of low dimensional nanometric systems
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Delocalization
 2. Nanometric systems
 3. DNA
 4. Carbon nanotubes
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz
Prof. Marcelo Leite Lyra
Prof. José d'Albuquerque Castro
Prof. Silvio Antonio Sachetto Vitiello
Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima
- **Data da defesa:** 15.06.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 - FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **RODRIGO ANDRÉ CAETANO – RA 971540**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15/06/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Peter A. B. Schulz

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz (Orientador do Candidato)
DFMC/IFGW/UNICAMP

José D'Albuquerque e Castro

Prof. Dr. José D'Albuquerque e Castro
IF/UFRJ

Marcelo Leite Lyra

Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra
IF/UFAL

Marco Aurélio Pinheiro Lima

Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima
DEQ/IFGW/UNICAMP

Silvio Antonio Sachetto Vitiello

Prof. Dr. Sílvio Antonio Sachetto Vitiello
DFMC/IFGW/UNICAMP

Aos meus pais, Armando e Nazareth, e a
minha irmã Larissa.

“A festa não é pra se consumir - mas para depois se lembrar...”

Guimarães Rosa

Manuelzão e Miguilim

Agradecimentos

Durante os quatro anos que foram dedicados ao trabalho que resultou esta tese, certamente o número de pessoas às quais eu deveria agradecer é muito maior do que o espaço reservado aos tais agradecimentos. Também é certo que alguns nomes seriam esquecidos (ou deliberadamente omitidos), de forma apenas explicitarei os nomes das pessoas que foram fundamentais para a realização deste trabalho. Começo agradecendo aos meus pais, Armando e Nazareth, pois me ensinaram os caminhos da ética e da honestidade, valores fundamentais tanto em ciência quanto vida. Também os agradeço pelo incentivo aos rumos que dou a minha vida. MUITO OBRIGADO.

Seguidamente, agradeço de forma veemente o orientador desse trabalho, Peter Schulz. Agradeço-o não só pela parte profissional que, sem dúvidas, formam os pilares que sustentarão minha carreira, mas, além disso, pela alegria e prazer com que guiou esse trabalho e que transformou uma relação profissional em amizade.

Boa parte do tempo, esse trabalho foi desenvolvido no Grupo de Propriedades Ópticas que conta com pessoas as quais gostaria muito de agradecer: Fernando Iikawa, Maria Brasil, Lene, Milton, André Gazzoto, Ana Luiza e Aline.

I expended some time hosted at Ohio University under supervision of Sérgio Ulloa. I would like to say thanks to Sérgio and for all peoples of Condensed Matter and Surface Science group: Nancy, Efta, Mehdi, Dan, Enrique, Anh, Wei e, principalmente, os brasileiros Luis Gregório e José Maria.

Como nem só de vida acadêmica se fez o longo tempo desse trabalho, gostaria de agradecer aos amigos "de Unicamp" que fizeram com que esses quatro anos fossem muito mais agradáveis: André Mineiro, David, Duphycles, Pardal, Odilas, Chico Paulo, Fernando Parísio, Fred Borges, Marina e Félix.

Fundamentais também foram (e são) as pessoas que me ligam as minhas raízes: Minha irmã Larissa, meus primos Jefe, Fabiana e Monica, às amigas Cris e Grá e a prima-irmã Dani.

E, finalmente, com alto risco de cair no lugar comum, gostaria de dar meus sinceros agradecimentos à população brasileira que pagou por esse trabalho.

Capítulo 1

Resumo

Nesse trabalho estudamos as propriedades eletrônicas de alguns sistemas de dimensão nanométricas. Primeiramente, vemos os efeitos do emparelhamento de base em cadeias duplas desordenadas. Dois aspectos são considerados: Para um conjunto de parâmetros que simulam o DNA, o emparelhamento de base aumenta significativamente o comprimento de localização da função de onda. Para um outro determinado conjunto de parâmetros, há uma forte sugestão de uma transição de estados localizados-delocalizados.

Investigamos também os efeitos da correlação no grau de localização em sistemas 2D. Propomos um modelo minimamente realista para descrever a correlação na formação de pontos quânticos auto formados. O modelo que propomos é a proibição de dois pontos quânticos serem primeiros vizinhos. Revelamos tanto os efeitos estruturais, como a formação de regiões de redes binárias ordenadas, quanto os efeitos na estrutura eletrônica. Verificamos que a Razão de Participação é cerca de três vezes maior quando a correlação é considerada.

Finalmente, consideramos os efeitos do acoplamento spin-órbita em nanotubos de carbono. Levamos em conta dois tipos de acoplamento: O intrínseco, devido ao arranjo dos átomos de carbono no nanotubo e o acoplamento spin-órbita Rashba, devido a um campo elétrico externo. Mostramos que o acoplamento intrínseco abre um gap, se o nanotubo for metálico na ausência de spin-órbita, ou aumenta o gap se, na ausência de spin-órbita, o nanotubo não for metálico. Mostramos também que para nanotubos metálicos (na ausência do acoplamento spin-órbita) a dependência da amplitude do gap depende de forma universal com a amplitude do campo elétrico

externo, no entanto, para nanotubos que já apresentam gap mesmo sem levar o acoplamento spin-órbita em conta, a amplitude do gap depende fortemente da quiralidade do nanotubo. Por fim, mostramos que a degenerescência de spin é quebrada pelo acoplamento spin-órbita Rashba.

Capítulo 2

Abstract

In this work, we study the electronic properties of some nanometric systems. Firstly, we look the effects of the base pairing em disordered double chain. Two aspects are considered: For a set of parameters which mimics the DNA, the base pairing enlarge significantly the spread of the wave function. For another determined set of parameters, there is a strong suggestion of a truly localization-delocalization transition.

We also investigate the effects of correlation in the localization degree in 2D systems. We propose a minimally realist model in order to describe the correlation in the growth of self-assembled quantum dots. The model that we propose is: There are no quantum dots first neighbor. We reveal as the structural effects, like the formation of "quantum crystals", as the effects in the electronic structure. We report that the Participation Ratio is around three times bigger whenever the correlation is imposed.

Finally, we consider the effects of the spin-orbit coupling in carbon nanotubes. We take into account two kinds of coupling: The intrinsic, due to the hexagonal arrangement of the carbon atoms in carbon nanotubes and the Rashba spin-orbit coupling, due to the external electric field. We show that the intrinsic opens a gap, if the nanotube is metallic in the absence of spin-orbit coupling, or increase the gap, if the nanotube is not metallic in the absence of spin-orbit coupling. We also show that for metallic nanotubes (in the absence of spin-orbit coupling) the gap amplitude depends in an universal way with the external electric field amplitude. However, for non metallic nanotubes (in the absence of spin-orbit coupling), the gap amplitude

strongly depends on the carbon nanotube chirality. By the end, we show that the Rashba spin-orbit coupling lifts the spin degenerescency.

Conteúdo

1	Resumo	xi
2	Abstract	xiii
3	Introdução	1
4	Delocalização de Estados Eletrônicos em DNA	6
4.1	Introdução	6
4.2	Localização-Delocalização em Sistemas Desordenados	8
4.3	Definições de Localização	10
4.3.1	Comportamento Assintótico da Função de Onda	10
4.3.2	Exponente de Lyapunov	10
4.3.3	Sensibilidade às Condições de Contorno	11
4.3.4	Razão de Participação	12
4.3.5	Número de Participação	12
4.4	O DNA como um Sistema Desordenado	13
4.5	Modelos e Correlações Propostas em DNA	13
4.6	Efeitos do Emparelhamento de Base	15
4.7	Resultados	17
4.8	Estados Delocalizados em DNA com Defeitos	24
5	Delocalização Efetiva em Sistema 2D auto-formados	33
5.1	Introdução	33
5.2	Propriedades Estruturais da Rede	35
5.3	Propriedades Eletrônicas e de Localização	37

6	Acoplamento Spin Orbita em Nanotubos de Carbono.	46
6.1	Introdução	46
6.1.1	História	47
6.1.2	O Grafeno: Uma Primeira Aproximação	48
6.2	Estrutura dos Nanotubos de Carbono	49
6.2.1	Zona de Brillouin de SWCN	53
6.3	Propriedades Eletrônicas de Nanotubos de Carbono a Partir do Grafeno.	54
6.3.1	Estrutura Eletrônica dos SWCN.	54
6.4	Acoplamento Spin Órbita em Nanotubos de Carbono	56
6.5	Resultados	60
7	Conclusão	68
A	Solução do Hamiltoniano <i>tight binding</i> em uma barra composta por N fatias infinitesimais	72
B	Solução do Hamiltoniano <i>Tight Binding</i> de Cadeias Duplas	73
C	Cálculo da Transformada de Fourier em 2D	76
D	Solução do Hamiltoniano <i>Tight Binding</i> do Grafeno	77
E	Cálculo dos Vetores da Rede Recíproca do SWCN.	79
F	Cálculo do Hamiltoniano de Acoplamento Spin Órbita Rashba	81
G	Cálculo do Termo de Hopping	87
H	Cálculo do Termo de Acoplamento Spin Orbita Intrínseco	90
I	Cálculo da Amplitude do Gap	93

Lista de Figuras

4.1	Emparelhamento dos pares de base: (a) Emparelhamento entre citosina e guanina. (b) Emparelhamento entre adenina e timina	15
4.2	Representação esquemática de uma configuração particular de uma cadeia dupla com emparelhamento de bases	17
4.3	Densidade de Estados (DDE) de cadeias duplas desordenadas, com 1250 pares de base, com emparelhamento de base (em vermelho) e sem emparelhamento de base (preto).	18
4.4	Razão de Participação (RP) em cadeias duplas desordenadas, com correlação (em vermelho) e sem correlação (em preto).	19
4.5	Função de onda com auto energia 10,7 eV de uma cadeia dupla sem emparelhamento de base.	20
4.6	Função de onda delocalizada com energia próxima de 10,7 eV de uma cadeia dupla com emparelhamento de base.	21
4.7	Razão de participação para cadeias duplas desordenadas com (vermelho) e sem (preto) emparelhamento de base em DNA do tipo Poli(A)-Poli(T)	22
4.8	Função de onda delocalizada em 3000 pares de base de um DNA Poli(A)-Poli(T) com emparelhamento de base	23
4.9	Razão de participação para cadeias duplas, com 2000 pares de base, com (vermelho) e sem (preto) emparelhamento de bases usando parâmetros que levam a estados verdadeiramente delocalizados.	24
4.10	Número de Participação em função do tamanho da cadeia: sem (preto) e com (vermelho) emparelhamento de base com parâmetro <i>tight binding</i> que emula o DNA. <i>inset</i> : Mesmo gráfico com os os mesmos parâmetros <i>tight binding</i> usados na figura (4.9)	25

4.11	Curva de nível da média do máximo da RP em função do comprimento da cadeia e do acoplamento inter cadeia: (a) com emparelhamento de base (b) sem emparelhamento de base. O parâmetro de acoplamento intra cadeia é mantido constante igual a 1 eV.	27
4.12	Exemplo particular de uma cadeia dupla com defeito.	28
4.13	Comparação da RP de cadeias duplas com 500 pares de base: com emparelhamento de base sem defeitos (vermelho) com 5% de defeitos (verde) e sem emparelhamento de base (preto).	28
4.14	Função de onda, com energia próxima a 10,5 eV, estendida por toda a cadeia com 500 pares de base e 5% de defeitos.	29
4.15	Máximo do valor da RP em função da concentração para: cadeias duplas com emparelhamento de bases (círculos vermelhos) e cadeias duplas sem emparelhamento de base (quadrados pretos).	29
5.1	(a) Exemplo de configuração na qual dois sítios do tipo pontos quânticos (mostrados em preto) são primeiros vizinhos. Esse tipo de configuração é proibido no modelo de correlação proposto. (b) Exemplo de configuração no qual um sítio do tipo ponto quântico só tem sítios do tipo <i>wetting layer</i> como primeiros vizinhos.	36
5.2	(a) Exemplo de uma rede 40×40 , com concentração igual a 30% de sítios do tipo ponto quântico, no qual a correlação não é obedecida. Sítios brancos representam sítios do tipo <i>wetting layer</i> enquanto sítios pretos representam sítios do tipo pontos quânticos (b) Exemplo de rede 40×40 , com concentração igual a 30% de sítios do tipo ponto quântico, no qual a correlação é obedecida.	36
5.3	(a) Transformada de Fourier da rede mostrada na figura 5.2(a), que não obedece a correlação. (b) Transformada de Fourier da rede mostrada na figura 5.2(b), na qual a correlação é imposta.	37
5.4	Densidade de Estados para redes desordenadas 60×60 para redes na qual a correlação não é obedecida (mostrada em preto), e na qual a correlação é obedecida (mostrada em vermelho).	39
5.5	Densidade de Estados para três concentrações de pontos quânticos diferentes: 0%, mostrada em preto, 30%, mostrada em vermelho e 50%, mostrada em verde.	40

5.6	Corte na intensidade da transformada de Fourier em $k_y = \pi$ em duas redes com concentrações diferentes: em vermelho a concentração de pontos quânticos é de 10% e em verde a concentração é de 30%. . . .	41
5.7	Comparação entre a razão de participação entre duas redes com 30% de pontos quânticos. Uma das redes, cuja RP é mostrada em preto, a correlação é relaxada, enquanto a RP da rede com correlação é mostrada em vermelho.	42
5.8	Evolução do máximo da RP em função do tamanho do sistema para várias concentrações de pontos quânticos para redes com correlação (mostrada em preto) e sem correlação (mostrado em vermelho): (a) 10% de pontos quânticos, (b) 20% de pontos quânticos, (c) 30% e (d) 40% de pontos quânticos.	43
6.1	(a) Representação da rede direta do grafeno. (b) Representação da rede recíproca do grafeno.	49
6.2	Dispersão de energia do grafeno.	50
6.3	Esquema 2D do grafeno a partir do qual construiremos um nanotubo de carbono. No exemplo mostrado, o vetor quiral \vec{C}_h define o nanotubo (4,2).	51
6.4	Classificação dos nanotubos de acordo com os índices (m, n) . (a) SWCN <i>armchair</i> , que é caracterizado pelos índices (n, n) . (b) SWCN <i>zigzag</i> , que é caracterizado pelos índices $(n, 0)$ e (c) SWCN quiral, que é definido pelos índices (n, m)	52
6.5	Exemplo da zona da Brillouin de um SWCN (4,2)	54
6.6	(a) Dispersão de energia de um nanotubo com índice (5,5) (metálico). (b) Dispersão de energia de um nanotubo (10,0), que apresenta um gap.	56
6.7	Dispersão de energia de um nanotubo (3,3) sem considerar nenhum tipo de acoplamento spin orbita	61
6.8	Dispersão de energia de um nanotubo (3,3) com acoplamento spin orbita intrínseco, $V_{SO} = 0.5$ eV. na ausência de campo elétrico.	62
6.9	Dispersão de energia de um nanotubo (3,3) com acoplamento spin orbita intrínseco, $V_{SO} = 0.5$ eV e $V_R = 0.25$ eV.	63

6.10	Evolução do gap em função do campo elétrico para: $V_{SO} = 0.25$ eV (preto), $V_{SO} = 0.5$ eV (vermelho), $V_{SO} = 0.75$ eV (verde) e $V_{SO} = 1.0$ eV (azul). O caso mostrado é para o nanotubos (3,3).	64
6.11	Evolução do gap em função do campo elétrico para: $V_{SO} = 0$ eV (preto) $V_{SO} = 0.25$ eV (vermelho), $V_{SO} = 0.5$ eV (verde), $V_{SO} = 0.75$ eV (azul) e $V_{SO} = 1.0$ eV (violeta). O caso mostrado é para o nanotubos (4,2).	64
6.12	Evolução do gap em função do campo elétrico para: $V_{SO} = 0$ eV (preto) $V_{SO} = 0.25$ eV (vermelho), $V_{SO} = 0.5$ eV (verde), $V_{SO} = 0.75$ eV (azul) e $V_{SO} = 1.0$ eV (violeta). O caso mostrado é para o nanotubos (5,3).	65

Capítulo 3

Introdução

‘‘Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia
Brittanica on the head of a pin?’’

A pergunta acima, aparentemente inocente quando feita por uma criança à sua professora da escola primária, quando dita por *Richard P. Feynman* leva ao que hoje chamamos de *Nanociência e Nanotecnologia* (N&N) [1]. Nessa palestra, Feynman propoem que, pelo menos em princípio, seria possível o desenvolvimento de técnicas e ferramentas para a manipulação de átomos individuais e, dessa forma, seria possível escrever os 24 volumes da *Encyclopedia Brittanica* na cabeça de um alfinete. Embora Feynman não use o termo nanociência nenhuma vez, essa palestra é considerada como o evento em que o conceito de nanociência nasce. O termo nanotecnologia foi definido pela primeira vez por Norio Taniguchi como [2]:

‘‘Nano-technology mainly consists of the processing of, separation,
consolidation, and deformation of materials by one atom or one
molecule.’’

O prefixo do termo é a palavra grega *nano* e quer dizer pequeno. Empregra se o termo nano, atualmente, para designar a bilionésima parte. Por exemplo, um nanometro é a bilionésima parte do metro, ou: $1nm = 10^{-9}m$. Atualmente a definição de N&N se estende, não apenas às estruturas que são construídas átomo por átomo, mas a todas as estruturas nas quais efeitos quânticos devem ser considerados.

É evidente que em 1959 (ano da palestra do Feynman), o aparato tecnológico existente não possibilitava a redução de escala proposta. No entanto, a situação

começou a mudar no início da década de 80 com o desenvolvimento de técnicas de crescimento de cristais e a invenção do *scanning tunneling microscope* (STM). Essas duas evoluções possibilitaram, por exemplo, o desenvolvimento de pontos quânticos e a descoberta dos fulerenos e nanotubos de carbono.

Naturalmente, durante essas quase duas décadas, a evolução das técnicas de síntese e caracterização das estruturas nanométricas levaram a uma ramificação das áreas de estudos e além disso, temos, freqüentemente, o cruzamento dessas áreas, ao que chamamos de interdisciplinaridade.

A busca por essa redução das dimensões dos objetos ocorreu de forma natural e gradual passando pela era do micro (um *micron* designa a milionésima parte) e o que começou com uma pergunta conceitual feita por Feynman, atualmente se desenvolve por exigência tecnológica motivando, por consequência, o desenvolvimento das ciências básicas. E é justamente nesse contexto que encaixamos esse trabalho. Fortemente motivados por possibilidades de aplicações tecnológicas, buscamos descrever as propriedades eletrônicas fundamentais de algumas estruturas de escala nanométricas.

Essa tese pode ser separada em duas partes:

1 - Sistemas Desordenados:

Um resultado bastante conhecido em Física da Matéria Condensada é que sistemas desordenados com dimensão menor que dois, devem apresentar todos estados eletrônicos localizados [3]. No entanto, quando alguns ingredientes extras são adicionados, como interação elétron-elétron, acoplamento spin-orbita, correlação na estatística da desordem, o resultado de [3] **pode** não ser mais válido. Dentro desse tópico, olhamos dois exemplos de sistemas desordenados com dimensões menores que dois nos quais correlações na desordem funciona como mecanismo delocalizador de estados.

No capítulo 2, nos concentramos no estudo das propriedades eletrônicas do DNA. Devido às propriedades de auto formação, o DNA tem sido apontado como um dos principais candidatos para ser usado para conectar elementos em circuitos eletrônicos de dimensões nanométricas. Justamente por essa propriedade de auto formação, que faz com que, em geral, o DNA seja um sistema desordenado e, dessa forma,

tendo todos os estados localizados, seu uso poderia limitado como elemento condutor. Mostramos que uma correlação natural do DNA, o emparelhamento de base, aumenta significativamente o comprimento de localização da função de onda na cadeia de DNA. Exploramos diversos exemplos e mostramos um conjunto de parâmetros para os quais existe uma forte sugestão de uma transição de estados localizados/delocalizados quando o emparelhamento de base é levado em conta.

Transição metal-isolante (TMI) em sistemas bidimensionais tem sido estudada desde o início da década de 90 [2]. Nesse trabalho, S.V. Kravchenko *et al.* estudaram a mobilidade eletrônica em MOSFET's de *Si* com baixa concentração de desordem, baixa densidade eletrônica (abaixo de 10^{11}cm^{-2}), onde a interação elétron-elétron torna se o elemento predominante, e na ausência de campo magnético. Os autores mostraram que nesse tipo de amostra, uma TMI é encontrada abaixo de 20 mK. A explicação mais aceita para semelhante TMI é que a interação elétron-elétron funciona como elemento delocalizador. No entanto, TMI foi encontrada num contexto bastante diferente. Ribeiro *et al.*[5] reportaram TMI em uma amostra de *GaAs/AlGaAs* com alta densidade de pontos quânticos auto formados, na ausência de campo magnético. O potencial desordenado é gerado pela presença dos pontos quânticos que estão distribuídos de forma aleatória na região investigada da amostra. A principal diferença entre a amostra estudada por S.V. Kravchenko *et al.* em [2] e a amostra estudada por Ribeiro *et al.* em [5] é que, enquanto na primeira amostra a energia de interação elétron-elétron é cerca de dez vezes maior que a energia de Fermi, na segunda amostra, essas duas energias são da mesma ordem. Dessa forma, a interação entre os elétrons não pode funcionar como elemento delocalizador no segundo caso. Um estudo posterior [6] revelou indícios da existência de alguma correlação de curto alcance na mesma amostra estudada em [5].

No capítulo 3, propomos um modelo de correlação minimamente realista no sentido de explicar os resultados encontrados em [5]. Essa correlação leva a uma delocalização efetiva de uma banda de estados sugerindo, desse modo, que as correlações na formação dos pontos quânticos agem como mecanismo delocalizador.

2 - Nanotubos de Carbono:

Uma das moléculas mais estudadas atualmente são os nanotubos de carbono. O grande interesse é justificado tanto por suas propriedades mecânicas quanto por suas propriedades eletrônicas. Uma das propriedades eletrônicas mais interessantes dos nanotubos de carbono é a dependência da sua natureza condutora em função da quiralidade. Outra propriedade interessante é a dispersão linear para elétrons com vetor de onda próximos dos pontos simetria $K(K')$ e, por isso, esses elétrons são chamados elétrons não massivos de Dirac.

O trabalho divisor de águas no estudo dos nanotubos de carbono é o trabalho de Iijima de 1991 [1]. Nesse trabalho Iijima reporta a descoberta de estruturas no formato de tubos formados por folhas de grafeno enroladas.

A proposta de *Spin Hall Effect* (SHE) em grafeno, devido ao acoplamento Spin Órbita, feita por Kane e Mele [20] imediatamente remete à possibilidade do uso do grafeno como um possível material a ser usado na geração de corrente de spin. A extensão da proposta de geração de corrente spin usando nanotubos de carbono é quase que imediata. No capítulo 4 investigamos o acoplamento spin órbita em nanotubos de carbono. Consideramos tanto o termo intrínseco, que viola a simetria temporal, devido à estrutura hexagonal do nanotubo, quanto o acoplamento devido a um campo elétrico externo aplicado perpendicularmente à direção axial do tubo e que viola a simetria de espelho. Exploramos a dependência do acoplamento spin órbita em função da quiralidade do nanotubo.

Uma introdução é encontrada no início de cada um dos capítulos, contextualizando cada um dos tópicos estudados.

Por fim, no capítulo 6, fechamos a tese com a conclusão e com as considerações finais.

Bibliografia

- [1] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*, palestra dada no Caltech em 29 de dezembro de 1959.
- [2] Norio Taniguchi, *On the Basic Concept of 'Nano-Technology'* Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974.
- [3] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 673, (1979).
- [4] S.V. Kravchenko, G.V. Kravchenko, M.P. Sarachik, V.M. Pudalov and M. D'Iorio, *Phys. Rev. B*, **50**, 11, 8039, (1994)
- [5] E. Ribeiro, R.D. Jäggi, T. Heinzl, K. Ensslin, G. Medeiros-Ribeiro and P.M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 996, (1999).
- [6] T. Heinzl, R. Jäggi, E. Ribeiro, M.v. Waldkirch, K. Ensslin, S.E. Ulloa, G. Medeiros-Ribeiro and P.M. Petroff, *Europhys. Lett.*, **61** (5), 674, (2003).
- [7] Sumio Iijima, *Nature*, **354**, (1991).
- [8] C.L. Kane and E.J. Mele, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 226801, (2005).

Capítulo 4

Delocalização de Estados Eletrônicos em DNA

4.1 Introdução

O *Deoxyribonucleic Acid*, mais conhecido pelo seu acrônimo DNA, é a pedra fundamental da vida na Terra. Todos os seres vivos (ou que já o foram) possuem (ou possuíram) DNA, no qual as instruções codificadas na seqüência dessa molécula formam todas as características de cada um dos seres e transmite essas informações para gerações descendentes (herança genética). Pelos motivos ditos, no contexto biológico, o DNA é a molécula mais importante da Natureza mas, química e fisicamente falando, o DNA é simplesmente uma molécula formada por fosfato, açúcar e por quatro base nitrogenadas: citosina (C), guanina (G), adenina (A) e timina (T), ligadas por pontes de hidrogênio, em forma de uma dupla hélice.

Embora a preocupação com os aspectos da herança genética possua uma longa História, que começa em 1865 com Gregor Mendel [1], os estudos das características físicas do DNA tem pouco tempo. Pode-se dizer que o marco inicial desses estudos acontece em 1953 com a descoberta da estrutura de dupla hélice feita por James Watson e Francis Crick [2]. Pouco tempo depois da descoberta de Watson e Crick, Eley e Spivey sugeriram que a hibridação dos orbitais π_z (com o eixo helicoidal do DNA paralelo ao eixo z) poderia levar ao comportamento metálico [3]. Esse mecanismo é responsável pelo comportamento metálico de vários cristais aromáticos [4], como por exemplo os sais de Bechgaard $[(TMTSF)_2PF_2]$. Porém, diferente

desses cristais, o DNA não é um sistema periódico, o que poderia levar à localização de Anderson (discutiremos o efeito da não periodicidade nas propriedades eletrônicas dos materiais na próxima seção).

Apesar dos esforços no sentido de entender a questão da condutividade do DNA, levantada por Eley e Spivey, esse assunto ainda é tema de calorosos debates na comunidade científica. Um dos trabalhos pioneiros foi feito em 1993 por Murphy *et al.* [5]. Nesse trabalho, foram observadas evidências de transferência de cargas por longas distâncias em DNA intercalado por metal de transição. Em 1999, Kelley *et al.* [6] mostraram que se defeitos são deliberadamente introduzidos em moléculas de DNA, a migração de elétrons se reduz significativamente. Essas propriedades físicas levantam hipóteses interessantes, como, por exemplo, a de um mecanismo de identificação de defeitos nas cadeias. Esses defeitos podem ser causados pelas oxidações provenientes das reações intracelulares e também podem ser causadas por radiações iônica extracelulares. Enquanto as proteínas envolvidas no processo de recuperação desses defeitos são bem conhecidas, pouco se sabe sobre o mecanismo de identificação desses defeitos. Um dos mecanismos utiliza proteínas que percorrem o DNA e identificam esses defeitos. No entanto, esse mecanismo seria muito lento para percorrer todo o genoma humano [7]. Uma hipótese levantada para reconhecer esses defeitos exploraria justamente a possível migração eletrônica ao longo da molécula DNA. Dois tipos de proteínas participariam desse processo: uma proteína emissora e uma receptora. Elas estariam em pontos afastadas da cadeia e poderiam testar eletronicamente longos trechos do genoma. Se não existir nenhum defeito na região testada, a proteína receptora receberia o sinal eletrônico enviado pela primeira proteína. Caso contrário, se o sinal não for detectado, as proteínas se aproximariam até a identificação do ponto do defeito [8].

Recentes experimentos em transmissão eletrônica em DNA apresentam os mais diferentes resultados, mostrando comportamento metálico [9], semicondutor [10], isolante [11] e até mesmo supercondutor [12]. Essa variedade (e incompatibilidade) de resultados pode ser justificada pela complexidade desse tipo de experimento no qual diversas variáveis endêmicas, como a resistência do contato, vibrações térmicas, influências externas, entre outras, influenciam no experimento.

Os estudos teóricos das propriedades eletrônicas do DNA variam desde uma aproximação *tight binding* estritamente unidimensional [27][14], até cálculos *ab ini-*

tio e baseados em métodos de funcional densidade [15][16][17]. Embora com sucesso parcial, os dois tipos de abordagem possuem severas limitações. Cálculos unidimensionais modelam os pares de base como sítios efetivos, dessa forma, não levam em conta o emparelhamento de base. Por outro lado, cálculo envolvendo funcional densidade nos dá informações úteis sobre a estrutura eletônica, porém, devido ao alto custo computacional, essa abordagem é limitada a um pequeno número de modelos de moléculas de DNA.

Existem ainda, um grande número de abordagens intermediárias na literatura, como por exemplo: Yi modela o DNA como duas cadeias *tight binding* ordenadas com interação Coulombiana entre as bases [18]. Outra aproximação que leva em conta o caráter da cadeia dupla é feita por Cuniberti *et al.* no qual os autores estudam moléculas curtas e ordenadas com *backbone* escondendo, assim, os efeitos do emparelhamento de base [37].

Neste estudo, vamos nos focar em um fator intrínseco do DNA: o emparelhamento de base. Diferentemente de trabalhos anteriores, nos quais as correlações são ao longo da cadeia, neste trabalho a correlação é imposta na direção perpendicular a direção longitudinal do DNA.

4.2 Localização-Delocalização em Sistemas Desordenados

Estudar a localização ou a delocalização da função de onda em um sistema está intimamente ligado à análise da condutividade nesse sistema. Se um sistema é capaz de transportar carga, a função de onda dessa partícula deve ser estendida, ou seja, essa função de onda não deve ser modulada por uma função com decaimento exponencial.

Por outro lado, se a função for localizada, a função que a modula tem decaimento exponencial. Dessa forma, a partícula fica confinada em apenas uma parte do sistema. Não podendo, portanto, transportar carga.

Em 1979, a chamada "Gangue dos Quatro", em um artigo clássico, usando argumentos de escala, mostraram que **todos** os estados de sistemas desordenados com dimensão menor que dois, são **localizados** [1]. Porém, no início da década de 90, foi mostrado que se correlações são impostas nas propriedades estatísticas da desor-

dem, essa situação pode mudar. Foi mostrado, por exemplo, a existência de alguns estados estendidos em dímeros aleatórios em uma dimensão devido às ressonâncias geradas pela simetria no espalhamento desse modelo [23][24].

Além desse tipo de correlação, chamada correlação de curto alcance, correlações de longo alcance têm sido propostas para delocalização de estados em uma dimensão. de Moura *et. al* propuseram um tipo de correlação de longo alcance na qual a energia de sítio varia de acordo com uma distribuição contínua de probabilidade [25]. Porém, como a flutuação na energia de sítio (ϵ , dessa forma, a desordem do sistema) aumenta com o tamanho do sistema, esse trabalho se limita a sistemas finitos e encontra estados estendidos com o aumento do comprimento de correlação ℓ , apenas para $E \rightarrow 0$. Para controlar a desordem e manter a largura da densidade de estados, é necessária uma normalização do desvio padrão que, em última instância, elimina a correlação das energias de sítio e gera uma série de energias que tendem a ser constante [26]. Recentemente, Pedro Carpena *et. al* propuseram um modelo que mapeia uma sequência com correlação de longo alcance (que obedece uma lei de potência), em uma sequência binária [27]. A sequência é gerada usando o filtro de Fourier modificado [28] que gera um ruído aleatório no domínio de frequência. Multiplicando esse ruído por uma lei de potência com um determinado expoente e tomando a transformada de Fourier da sequência para voltar ao espaço real, obtemos a sequência com correlação de longo alcance com lei de potência. Os valores positivos da sequência são mapeados em um valor de energia de sítio ϵ_A , enquanto os valores negativos são mapeados num valor ϵ_B . Dessa forma, a sequência binária gerada não pode ser quantificada pela lei de potência da sequência original. Nesse artigo, os autores afirmam que existe uma transição de estados localizados para estados delocalizados, mesmo no limite termodinâmico, para expoentes que caracterizam a lei de potência acima de um valor limite. Porém, em uma publicação posterior, os autores comunicam um erro no algoritmo que invalida os resultados obtidos para cadeias infinitas, mas ainda válidos para cadeias finitas [29].

Isso mostra que correlações impostas em sistemas unidimensionais desordenados podem alterar fortemente as propriedades de transporte de desse sistema.

4.3 Definições de Localização

O conceito de localização pode ser intuitivo se tivermos em mente que uma função de onda localizada ocupa apenas parte do sistema e uma função de onda delocalizada ocupa o sistema todo, porém, nos será útil definir grandezas que quantifiquem o grau de localização de uma função de onda. Vamos dar algumas das definições mais usadas atualmente das grandezas que quantificam o grau de localização.

4.3.1 Comportamento Assintótico da Função de Onda

Em geral, o comportamento assintótico de uma função de onda localizada é descrito pelo comprimento do decaimento exponencial, λ , da função que modula a função de onda, i.e. [30]:

$$\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})e^{-\frac{r}{\lambda}} \quad (4.1)$$

A grandeza λ quantiza o comprimento de localização da função de onda. Note que, se $\lambda \rightarrow \infty$, a função de onda é delocalizada.

4.3.2 Exponente de Lyapunov

Vamos considerar um sistema quase 1D composto por uma barra (retangular, por simplicidade), com dimensão $M^{d-1}L$, onde d é a dimensão Euclidiana do sistema. Essa barra é composta por N fatias infinitesimais. Dentro da aproximação *tight binding*, podemos escrever a equação de Schrödinger como (ver apêndice A):

$$a_{L+1} = \mathbf{V}^{-1}(E - \epsilon_L)a_L - a_{L-1} \quad (4.2)$$

onde ϵ_L e \mathbf{V} são matrizes com dimensão $M^{d-1} \times M^{d-1}$. a_L é um vetor de dimensão M^{d-1} que contém os coeficientes do auto estado na fatia L . Podemos escrever essa equação na forma de matriz de transferência:

$$a_{L+1} = \mathbf{T}_L a_L \quad (4.3)$$

onde:

$$\mathbf{T}_L = \begin{pmatrix} E - \epsilon_L & -\mathbf{V} \\ \mathbf{V} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Sabendo as condições iniciais, toda a evolução do estado é dada pelo produto matricial:

$$\mathbf{Q}_L = \prod_{n=1}^L \mathbf{T}_n \quad (4.5)$$

De modo que:

$$\begin{pmatrix} a_{L+1} \\ a_L \end{pmatrix} = \mathbf{Q}_L \begin{pmatrix} a_1 \\ a_0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Esse produto de matrizes satisfaz o teorema de Oseledec [31] que diz que existe uma matriz limite:

$$\Gamma = \lim_{L \rightarrow \infty} (\mathbf{Q}_L \mathbf{Q}_L^\dagger)^{\frac{1}{2L}} \quad (4.7)$$

que possui auto valores e^{γ_i} , onde γ_i são os coeficientes de Lyapunov característicos de \mathbf{Q}_L . O menor desses valores eventualmente determina o aumento exponencial mais lento do estado para $L \rightarrow \infty$. Dessa forma, esse coeficiente pode ser identificado como o inverso do comprimento de localização mais longo.

4.3.3 Sensibilidade às Condições de Contorno

Este método, proposto por Edwards e Thoules [32] investiga a localização de um estado olhando para as mudanças das auto-energias de um sistema finito devido a pequenas mudanças nas condições de contorno. O desvio médio das auto-energias, δE , em aproximação de segunda ordem é dada por:

$$\sigma L^{d-2} = \frac{e^2}{h} f \frac{\delta E}{\Delta E} = \frac{e^2}{h} f g(L) \quad (4.8)$$

onde σ é a condutividade, ΔE é o espaçamento médio entre as auto-energias, f é um fator numérico que depende dos detalhes do modelo usado (rede triangular ou quadrada, por exemplo) e $g(L)$ é chamado número de Thoules. A ideia desse método é que, para estados localizados, $g(L)$ decai exponencialmente com o aumento do tamanho do sistema, enquanto para funções de onda estendidas, $g(L)$ sempre sentirá

o efeito da mudança das condições de contorno, mesmo para sistemas infinitos e, por isso, $g(L)$ sempre é diferente de zero.

4.3.4 Razão de Participação

Também podemos medir o grau de localização da função de onda por uma grandeza chamada Razão de Participação (RP) que, na aproximação *tight-binding*, é definida por (para um função de onda normalizada) [33]:

$$RP = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N |a_i|^4 \right)^{-1} \quad (4.9)$$

onde a_i é o valor da função de onda no i -ésimo sítio e N é o número de sítos do sistema. Para compreender melhor o significado da RP , vamos analisar o comportamento da função nos extremos. Se a função de onda for completamente **localizada**, ela vale zero em todos os sítos, exceto em um único sítio no qual vale um. Dessa forma, a soma em (4.9) vale um e RP vale $\frac{1}{N}$. No limite do sistema muito grande, i.e., $N \rightarrow \infty$, temos:

$$RP = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} = 0 \quad (4.10)$$

Por outro lado, se a função de onda é completamente **delocalizada**, sua amplitude em cada um dos sítos é $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Nesse caso, a soma em (4.9) vale N e a RP é constante igual a 1. Se levarmos em conta uma modulação senoidal (ou cossenoidal) da função de onda, o máximo de RP , para um sistema unidimensional é $\frac{2}{3}$ [12].

4.3.5 Número de Participação

O Número de Participação (NP) é definido, a partir da RP , como [14]:

$$NP = N \times RP = \left(\sum_{i=1}^N |a_i|^4 \right)^{-1} \quad (4.11)$$

Usualmente o NP escala com o tamanho do sistema como [14]:

$$NP \propto N^{D_2} \quad (4.12)$$

Se $D_2 = 0$ e NP não depende de N , o estado é localizado, se $D_2 = d$, onde d é a dimensão Euclideana do sistema, a função de onda é delocalizada, por outro lado, a desigualdade $0 < D_2 < 1$, indica uma função de onda que é delocalizada, porém no limite termodinâmico ocupa apenas uma fração do sistema [14] (estado efetivamente delocalizado).

4.4 O DNA como um Sistema Desordenado

Além das questões fundamentais sobre a condutividade do DNA, descritas na seção anterior, esses estudos também são fortemente motivados pela aplicação do DNA em componentes de dispositivos nanoeletrônicos. Esse interesse tem aumentado significativamente com a habilidade de sintetizar o DNA em quase qualquer sequência de nucleotídeos. Dessa forma, o limite de moléculas completamente aleatória é um exemplo importante a ser estudado quando se está interessado nas propriedades de localização da função de onda.

4.5 Modelos e Correlações Propostas em DNA

Na tentativa de explicar os resultados experimentais, uma série de modelos teóricos têm sido propostos. Por exemplo, Feng e Xiong justificam o *gap* descrito por Porath *et. al* [10], pelo acoplamento eletrônico com modos de vibração da molécula [2]. O grupo de Cuniberti justifica esse *gap* pela presença do chamado "*backbone*" (que simula o grupo de açúcar-fosfato que envolve o DNA) [37]. Além disso, como já mencionado, existem ainda as abordagens por meio de teoria do funcional densidade [11][17] e cálculo *ab initio* [38]. Essas abordagens, como também já foi afirmado, embora nos forneçam a estrutura eletrônica com alta acurácia e detalhes, possui um alto custo computacional e, dessa forma, limita severamente o número de modelos de molécula que podemos abordar.

Alguns trabalhos, no entanto, propõem modelos de correlações que possivelmente estejam presentes na molécula de DNA para explicar a presença de estados estendidos nos experimentos [9][10]. Como exemplo, Pedro Carpena *et.al* [27] propõem que a correlação de longo alcance (anteriormente explicada) pode estar presente em DNA natural (especificamente, no cromossomo humano número 22 (Ch22) [39], no

qual correlações de longo alcance foram identificadas anteriormente [40]). Os autores comparam o comprimento de localização em uma sequência completamente aleatória e em uma sequência do Ch22. Enquanto para a sequência aleatória o comprimento de localização é sempre menor que 100 sítios, algumas funções de onda do Ch22, têm comprimentos de localização maiores que 1000 sítios. Embora os resultados desse artigo tenham sido retratados pelos autores [29], eles afirmam que para sistemas finitos, como é o caso do DNA, o algoritmo está correto e a correlação proposta leva à delocalização. Em outro artigo, a correlação de longo alcance no Ch22 é ratificada, porém não apresenta auto-similaridade. Foi mostrado que essa característica (auto-similaridade), presente em sequências quase periódicas, como a sequência de Fibonacci, induz a estados estendidos [41].

Wei Zhang e Sergio Ulloa propuseram um modelo de correlação de curto alcance que leva a delocalização de estados [14]. Nesse trabalho, os autores estão interessados no efeito da correlação entre os parâmetros de *hopping* entre os pares de base. O DNA é modelado com uma sequência aleatória na qual cada sítio representa um par de base. Então a cadeia é uma sequência aleatória dos pares de base AT e CG. Os autores consideram três diferentes parâmetros de *hopping*: t_1 , t_2 e t_3 , que são, respectivamente, os parâmetros de *hopping* entre os pares de base AT/CG, AT/AT e CG/CG. Os resultados desse trabalho mostram que quando certas correlações são impostas entre t_1 , t_2 e t_3 , como por exemplo: $t_1 = \frac{t_2+t_3}{2}$, ou, $t_1 = \sqrt{t_2 t_3}$, estados estendidos aparecem.

Porém, nenhum dos trabalhos relatados até agora leva em conta um fator intrínseco do DNA, o emparelhamento de base. Essa correlação natural presente em todas as cadeias de DNA tem sido subestimada (ou escondida) nesses trabalhos anteriores. Neste capítulo, nos focaremos nos efeitos do emparelhamento dos pares de base nos estados eletrônicos do DNA. Discutiremos dois aspectos fundamentais dessa correlação. Primeiramente: dependendo dos parâmetros *tight binding* utilizados, existem fortes indícios da presença de estados delocalizados. Segundo: para alguns parâmetros (entre os quais parâmetros compatíveis com o DNA), existem estados efetivamente delocalizados, com comprimento de localização da ordem de grandeza compatível com a microeletrônica. Os resultados desse modelo foram publicados em um artigo na revista *Physical Review Letters* [42], com uma discussão posterior na mesma revista [43]. Ainda nesse capítulo, estudamos os efeitos de defeitos na

molécula de DNA. Modelamos os defeitos como quebras na ligação entre as cadeias. Mostramos que, para baixas concentrações de defeitos, alguns estados estendidos ainda persistem, porém, se a concentração de defeitos for maior que quinze por cento, o efeito do emparelhamento de base é destruído. Esses resultados foram publicados como *Proceeding do 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics*, na revista *Brazilian Journal of Physics* [44].

4.6 Efeitos do Emparelhamento de Base

Já dissemos que Watson and Crick mostraram a estrutura de dupla hélice do DNA [2]. Devido às propriedades estruturais das bases nitrogenadas, uma característica é comum tanto nas moléculas naturais, quanto em cadeias sintética: o emparelhamento das bases nitrogenadas, como mostra a figura 4.1. Isso nos diz que as cadeias são complementares entre si, mais especificamente, a regra que correlaciona as cadeias é: Se em uma das cadeias houver uma molécula de citosina, na outra cadeia, emparelhando com a cistosina, há uma guanina, enquanto se em uma cadeia houver uma adenina, na outra há uma timina.

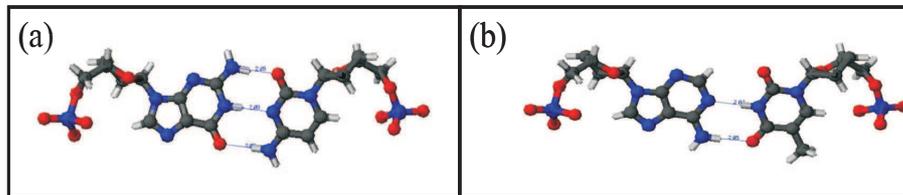


Figura 4.1: Emparelhamento dos pares de base: (a) Emparelhamento entre citosina e guanina. (b) Emparelhamento entre adenina e timina

Enquanto correlações ao longo da direção helicoidal têm sido objeto de estudos anteriores [27][14], o efeito do emparelhamento de base não tem sido propriamente levado em conta nos estudos teóricos até agora.

Nós apresentamos um modelo que isola o efeito do emparelhamento de bases e verificamos os efeitos dessa correlação na localização da função de onda.

Nesse modelo, usamos a aproximação *tight binding* de primeiros vizinhos, com *hopping* intra e inter cadeias. Nessa aproximação, o Hamiltoniano é escrito como:

$$\begin{aligned}
H = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 & (\epsilon_{i,j} |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i,j}| + V |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i+1,j}| + V |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i-1,j}| \\
& + V' |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i,j+1}| + V' |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i,j-1}|)
\end{aligned} \tag{4.13}$$

O primeiro termo da equação (4.13) é o termo que representa a energia de sítio, o segundo e terceiro termos são as energias de *hopping* em uma das cadeias (*hopping* intra cadeia), enquanto o quarto e o quinto termos são as energias de *hopping* entre as cadeias (*hopping* inter cadeia). O Hamiltoniano (4.13) é resolvido exatamente. O método que usamos para resolver esse Hamiltoniano é explicado no Apêndice B.

Desde que estamos interessados apenas no efeito do emparelhamento de bases na localização da função de onda, não levamos em conta algumas características do DNA. Por exemplo, não levamos em conta o grupo açúcar-fosfato que forma a espinha dorsal do DNA (*backbone*). Os efeitos do *backbone* foram considerados anteriormente por Daphne Klotsa *et. al* [45] e dois são seus principais efeitos: Aumenta a localização da função de onda e a abertura de um *gap*. Outra característica que não levamos em conta é a torção da dupla hélice. Esse fator é considerado em cálculos *ab initio*. Como esse tipo de cálculo leva em conta diversos ingredientes, o efeito isolado da torção é mascarado.

Com isso, neste modelo, o DNA é constituído por duas cadeias paralelas. Na primeira cadeia, cada sítio é aleatoriamente associado a uma base (A, T, C e G). Para isso, usamos a subrotina `ran2` da *Numerical Recipes* que nos fornece uma sequência de números aleatórios entre 0 e 1. Se o número devolvido pela subrotina estiver entre 0 e 0,25, associamos ao sítio a base A, se o número devolvido estiver entre 0,25 e 0,50, a base associada a esse sítio é a T, se estiver entre 0,5 e 0,75, o sítio receberá uma G e, caso o número esteja entre 0,75 e 1,0, associaremos uma C nesse sítio. Esse procedimento faz com que, na média, os quatro nucleotídeos tenham a mesma concentração e que a primeira cadeia seja **completamente aleatória e sem qualquer correlação**. A segunda cadeia é construída de forma a complementar a primeira, ou seja, o *i*-ésimo sítio da segunda cadeia é associado de forma a obedecer o emparelhamento de base com o *i*-ésimo sítio da primeira cadeia. Construída

dessa forma, note que a segunda cadeia também é **completamente aleatória** e não há **nenhuma correlação**. Temos então duas cadeias unidimensionais completamente aleatórias e, de acordo com os resultados da *Gangue dos Quatro*, todos os estados deveriam ser localizados. Um exemplo particular de uma cadeia dupla com emparelhamento de base é mostrado na figura 4.2.

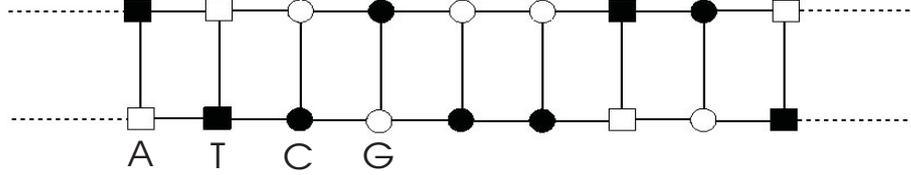


Figura 4.2: Representação esquemática de uma configuração particular de uma cadeia dupla com emparelhamento de bases

4.7 Resultados

Os efeitos do emparelhamento de base são revelados quando comparamos as cadeias onde o emparelhamento é imposto com cadeias nas quais a constrição é relaxada. No caso das cadeias em que não há emparelhamento de base, a segunda cadeia é construída da mesma forma que a primeira.

Embora esse modelo tenha sido construído inspirado e motivado pelo DNA, todas as construções até agora são completamente gerais. A aplicação do modelo para o caso do DNA é feito usando os parâmetros *tight binding* apropriados. As energias de sítio são relativamente bem conhecidos na literatura e valem: $\epsilon_A = 8,24$ eV, $\epsilon_T = 9,14$ eV, $\epsilon_C = 8,87$ eV e $\epsilon_G = 7,75$ eV. O valor do parâmetro de *hopping* intra cadeia também é sugerido na literatura [41] e vamos usar $V = 1,0$ eV. Diferentemente, o valor do parâmetro de *hopping* inter cadeia não é bem estabelecido. Inicialmente, vamos respeitar o limite $V' < V$ [11] usando $V' = 0,5$ eV e, posteriormente, vamos analisar as consequências de uma ampla variação desse parâmetro. A menos que seja explicitamente dito, em todos os cálculos serão realizadas médias sobre vinte realizações a fim de que se evite resultados baseados em alguma configuração especial.

Primeiramente, vamos analisar a influência do emparelhamento de base na Densidade de Estados (DDE). A figura 4.3 mostra a DDE (normalizada) para ambas, cadeia dupla com correlação (vermelho) e para cadeia dupla sem correlação (preto) com 1250 pares de base.

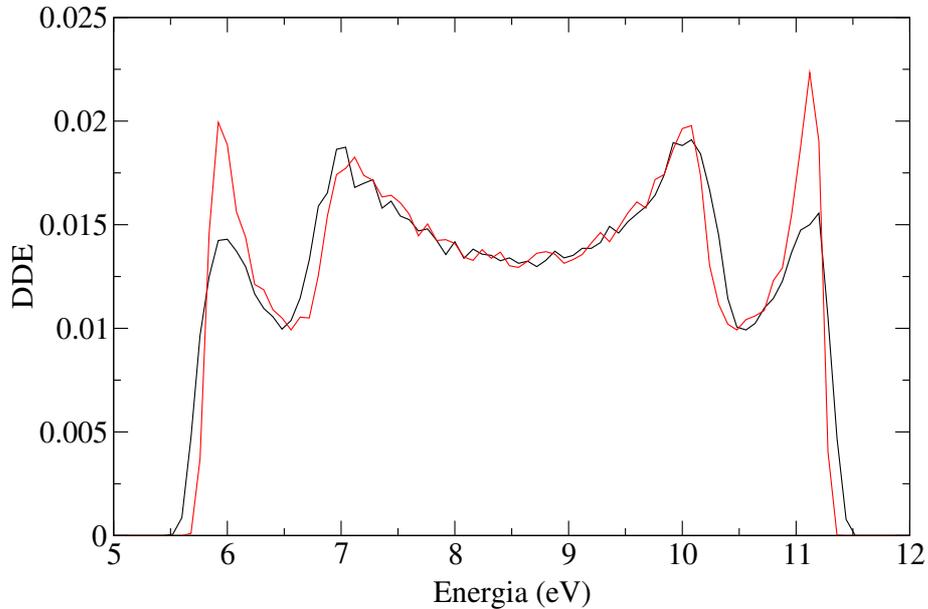


Figura 4.3: Densidade de Estados (DDE) de cadeias duplas desordenadas, com 1250 pares de base, com emparelhamento de base (em vermelho) e sem emparelhamento de base (preto).

Existem poucas diferenças entre as cadeias com correlação e sem correlação. Ambos os tipos de cadeia apresentam as esperadas reminiscência dos picos de van Hove, que não são destruídos pela desordem estrutural, no entanto, nas cadeias com emparelhamento de base, as singularidades são mais pronunciadas, que é reflexo da maior ordem local nas cadeias com a correlação. Porém, quando olhamos a RP , definida pela equação (4.9), existem uma drástica diferença que pode ser observada na figura 4.4. Pode se ver claramente a formação de duas bandas de estados efetivamente delocalizados.

É interessante olhar diretamente a função de onda e verificar se realmente essa função de onda é delocalizada. A figura 4.5 mostra um auto estado, com auto energia próxima de 10,7 eV, para uma cadeia dupla que não obedece o emparelhamento de

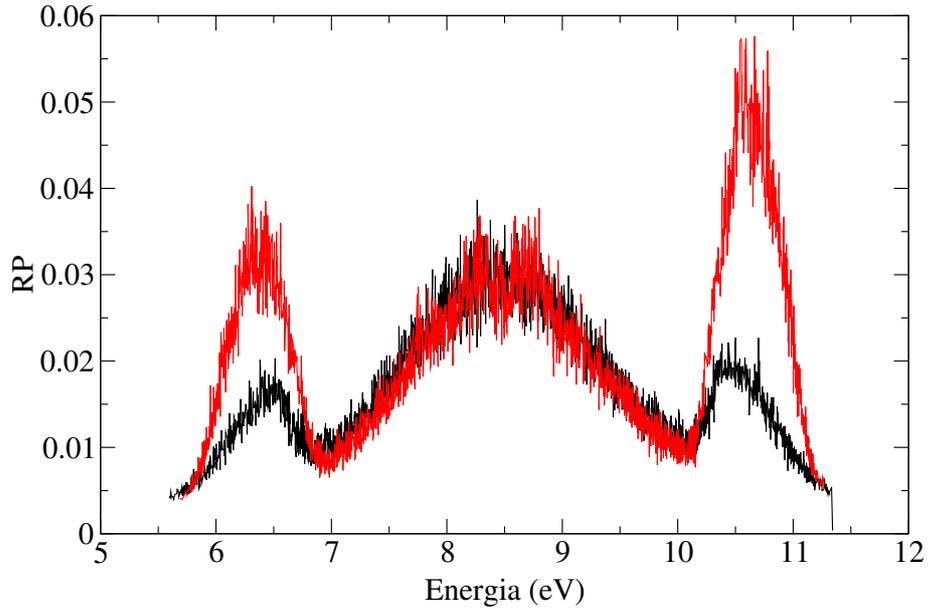


Figura 4.4: Razão de Participação (RP) em cadeias duplas desordenadas, com correlação (em vermelho) e sem correlação (em preto).

bases enquanto a figura 4.6 mostra um auto estado, com mesma auto energia, de uma cadeia dupla com emparelhamento de base. É nítida a diferença entre as duas funções de onda. Enquanto o auto estado na cadeia dupla com emparelhamento de base é estendida por toda a cadeia, ou seja, por 1250 pares de bases, a função de onda na cadeia sem emparelhamento de base é localizada com comprimento de localização de poucas centenas de pares de base. Vale a pena lembrar que a distância entre pares de bases adjacentes é de $3,4 \text{ \AA}$ [7], isso quer dizer que a função de onda está estendida por aproximadamente $0,4 \mu\text{m}$, que já é da ordem de grandeza competitiva com o Si para eletrônica.

Outro exemplo interessante do ponto de vista experimental no qual podemos aplicar esse modelo é o caso do chamado DNA Poli(A)-Poli(T) aleatório [46]. Esse tipo de DNA, as cadeias duplas também são aleatórias mas, diferentemente do exemplo estudado, as cadeias são constituídas de apenas duas bases: A e T. Recentes experimentos mostram a resposta linear da corrente em função da voltagem [46], isso indica a presença de estados eletrônicos estendidos. O efeito do emparelhamento de base é ainda mais evidente. A figura 4.7 compara a RP entre uma cadeia com 3000 pares de bases na qual o emparelhamento de base é imposto (mostrado em vermelho)

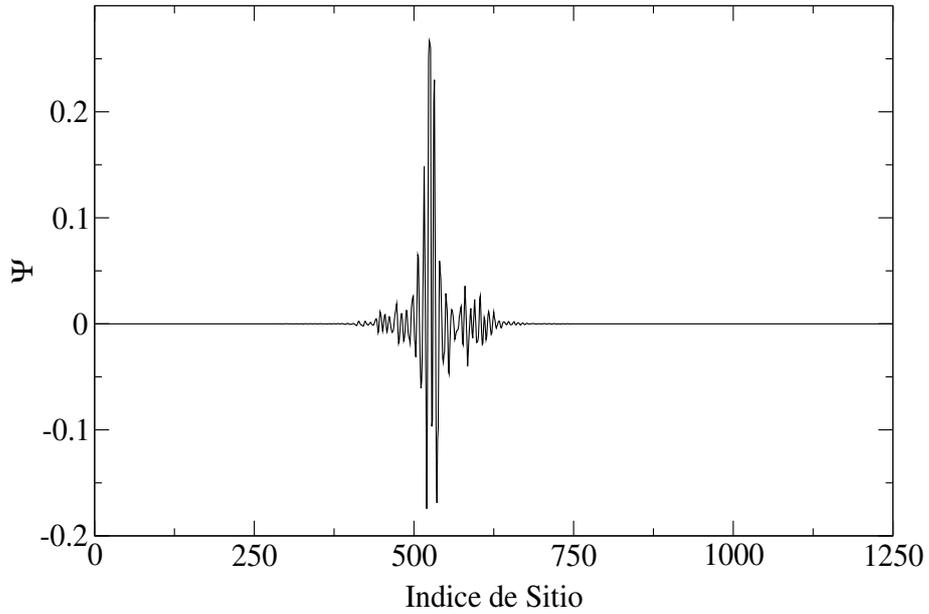


Figura 4.5: Função de onda com auto energia 10,7 eV de uma cadeia dupla sem emparelhamento de base.

e a RP de uma cadeia dupla na qual o emparelhamento de base não é necessariamente obedecido (mostrado em preto). Como no caso anterior, há o aparecimento de duas bandas de estados delocalizados (cujos máximos estão próximos 11 e 5,5 eV). Próximo desses valores, a RP em cadeias com correlação é cerca de 10 vezes maior do que em cadeias duplas sem correlação.

Novamente, vamos verificar diretamente a função de onda. A figura 4.8 mostra um auto estado de uma cadeia dupla com emparelhamento de base com auto energia próxima de 10,7 eV, estendida por 3000 pares de base, isso é, por aproximadamente $1 \mu\text{m}$. Devemos manter em mente que esses estados são efetivamente delocalizados, isso quer dizer que o comprimento de localização é maior do que o comprimento do sistema.

Existe ainda uma outra aplicação muito importante para este modelo. Como já dissemos, esse modelo é completamente geral e os resultados que foram mostrados até agora foram obtidos usando parâmetros *tight binding* para simular o DNA. Porém, de um ponto de vista puramente acadêmico, podemos aplicar o modelo usando parâmetros diferentes. Em especial, encontramos um conjunto de parâmetros para os qual ocorre o aparecimento de duas bandas de estados verdadeiramente deloca-

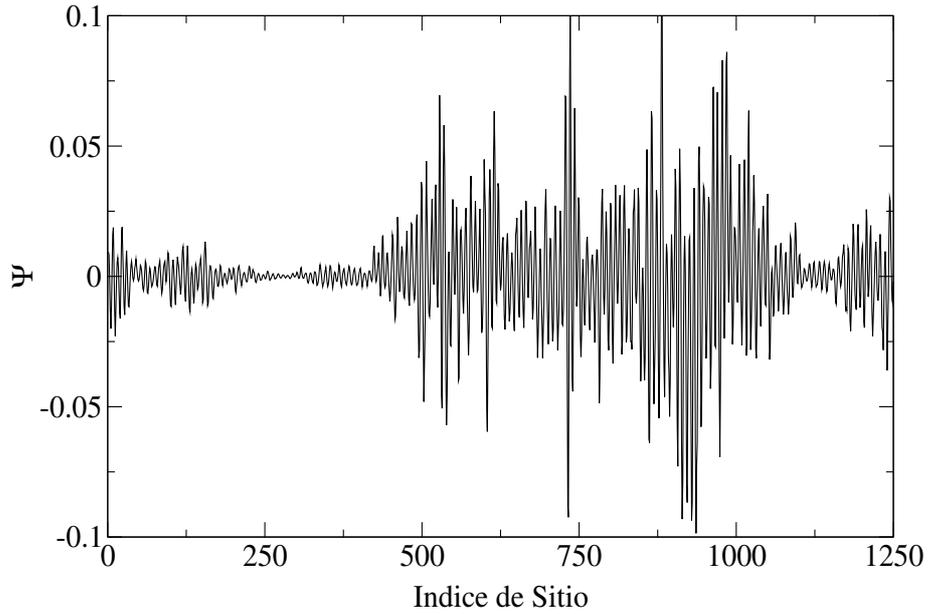


Figura 4.6: Função de onda delocalizada com energia próxima de 10,7 eV de uma cadeia dupla com emparelhamento de base.

lizados, ou seja, mesmo no limite termodinâmico, os estados estão estendidos por todo o sistema. As energias de sítio são próximos dos valores usados no caso do DNA, porém são escolhidos para serem simétricos em torno de 10,0 eV: $\epsilon_A = 10,5$ eV, $\epsilon_T = 9,5$ eV, $\epsilon_C = 10,3$ eV e $\epsilon_G = 9,7$ eV. A principal mudança, no entanto, está nos parâmetros de *hopping*. Neste caso, o acoplamento inter cadeia domina o acoplamento intra cadeia, ou melhor, $V' > V$. Em especial, se $V' = 3,0$ eV e $V = 2,0$ eV o emparelhamento de base leva ao surgimento de duas bandas de estados com fortes indícios de serem delocalizados.

A figura 4.9 mostra a comparação da RP para cadeias, que tem 2000 pares de bases, com correlação (mostrada em vermelho) e sem correlação (mostrada em preto). A RP da cadeia correlacionada apresenta duas bandas, com flutuações próximas de zero, atingindo $\frac{2}{3}$, que é o valor esperado para RP de estados delocalizados em uma dimensão [33]. Isso sugere fortemente que esses estados sejam delocalizados. Esse resultado se mantém robusto em todas as cadeias duplas testadas, com até 5000 pares de base.

De fato, esse exemplo indica fortemente a delocalização de estados devido ao emparelhamento de bases. Essa mudança no grau de localização pode ser verificada

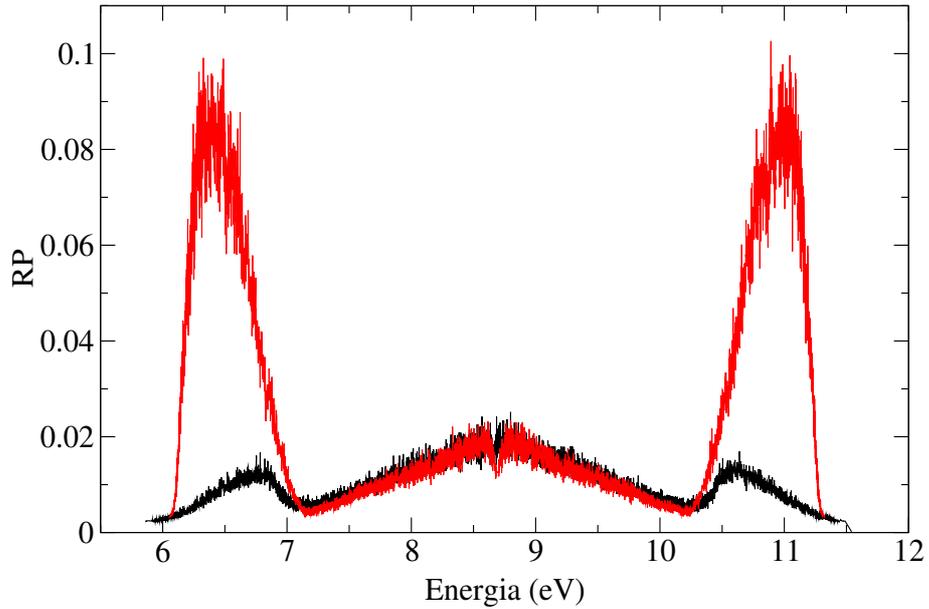


Figura 4.7: Razão de participação para cadeias duplas desordenadas com (vermelho) e sem (preto) emparelhamento de base em DNA do tipo Poli(A)-Poli(T)

através de um teste de escala. Usamos a grandeza Número de Participação (NP) que foi definida na seção 4.3.5. A figura (4.10) mostra como o máximo do NP (calculado a partir da média de RP), na banda de estados delocalizados, escala com $\log(N/2)$ para dois exemplos de cadeias duplas: em preto temos a cadeia dupla sem correlação e em vermelho com a correlação imposta, com parâmetros *tight binding* que emula o DNA. O NP satura para os dois tipos de cadeia, no entanto, podemos ver que quando a correlação não é levada em conta, o número de participação tende a um valor constante para cadeias cerca de uma ordem de grandeza menor do que quando a correlação é imposta. Isso quer dizer, que para cadeias sem correlação, com comprimento de centenas de pares de base, temos que $D_2 = 0$, ou seja, todos os estados são localizados. Por outro lado, se a correlação é imposta, para cadeias com da ordem de mil pares de base, temos que $0 < D_2 < 1$, sendo assim, os estados são efetivamente delocalizados, ou seja, o comprimento de localização é menor que o tamanho da cadeia. Acima desse comprimento, mesmo com correlação, o valor de NP satura, de modo que $D_2 = 0$, ou seja, os estados têm comprimento de localização da ordem do comprimento da cadeia.

Outro teste importante é a evolução do grau de delocalização com o tamanho

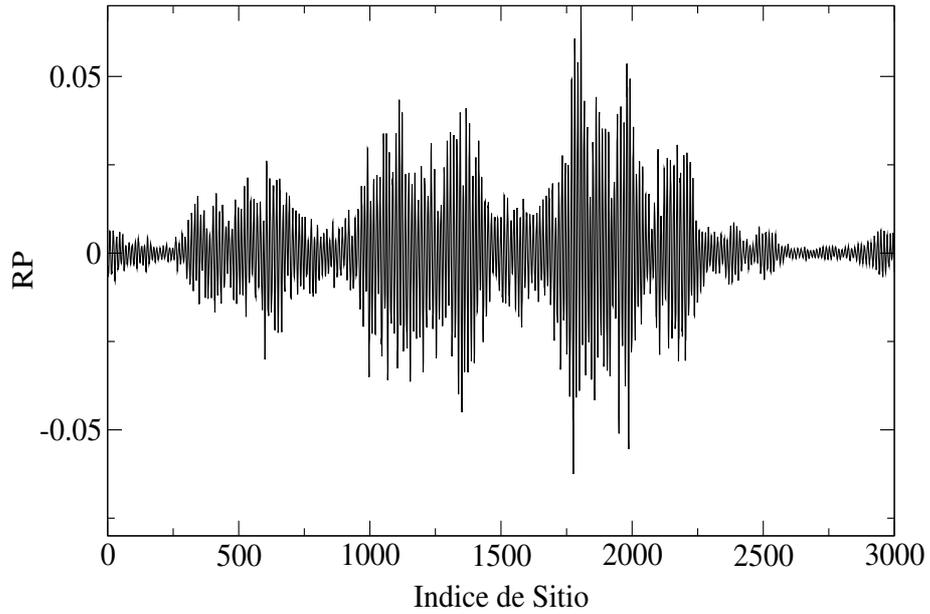


Figura 4.8: Função de onda delocalizada em 3000 pares de base de um DNA Poli(A)-Poli(T) com emparelhamento de base

do sistema para vários parâmetros de acoplamento inter cadeia, que é parâmetro *tight binding* menos conhecido. A figura (4.11)(a) mostra um gráfico de curvas de nível do máximo da RP média em função do tamanho do sistema e o acoplamento inter cadeia para cadeias dupla com emparelhamento de base. A figura (4.11)(b) é o mesmo gráfico mas para cadeias dupla nas quais não é imposto o emparelhamento de base. O acoplamento intra cadeia mantida constante em 1 eV para os dois casos.

Quando as duas cadeias não são acopladas ($V' = 0$) eV a RP é a mesma para os dois sistemas, independente do tamanho das cadeias. Esse comportamento já era esperado, pois, nesse caso, temos duas cadeias aleatórias isoladas, mesmo quando o emparelhamento de base é imposto na construção da cadeia. Assim que o acoplamento é "ligado", o emparelhamento de base leva à RP maior para qualquer valor de acoplamento inter cadeia. Esse efeito é ilustrado nas figuras (4.11) (a) e (b) com um nível mais espesso que serve como um guia para o olho. O caso do DNA é representado por uma linha horizontal nas duas figuras. Podemos ver que, o nível usado como guia cruza a linha horizontal para um comprimento de cadeia três vezes maior quando o emparelhamento de base é imposto em comparação ao caso não correlacionado.

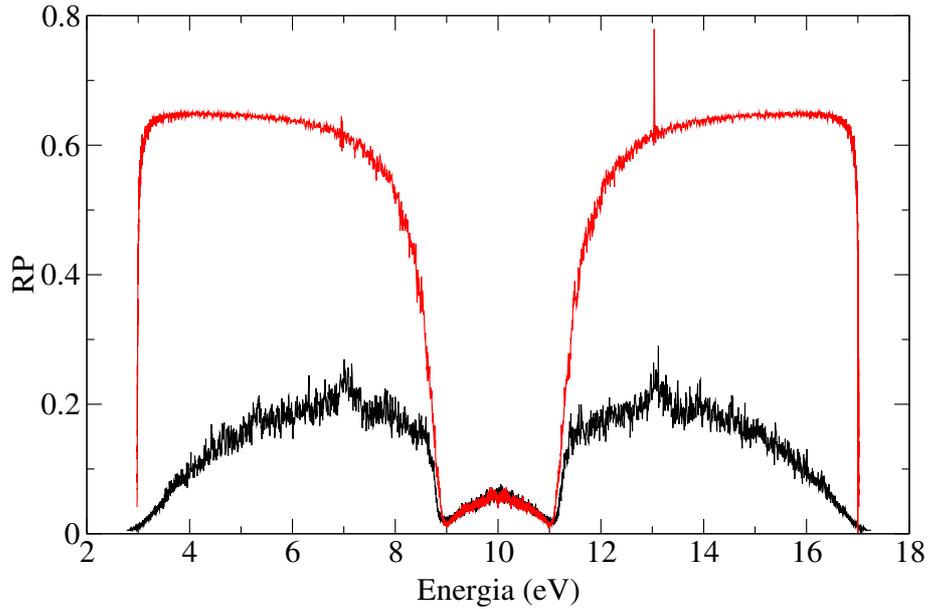


Figura 4.9: Razão de participação para cadeias duplas, com 2000 pares de base, com (vermelho) e sem (preto) emparelhamento de bases usando parâmetros que levam a estados verdadeiramente delocalizados.

4.8 Estados Delocalizados em DNA com Defeitos

Já mencionamos que quando defeitos são deliberadamente induzidos no DNA, a migração de elétrons é reduzida significativamente [6]. Esses defeitos podem ter causas internas, como é o caso dos defeitos causados pela oxidação originada das reações químicas intracelular, ou causas extracelulares, como por exemplo radiações iônicas incidente nas moléculas de DNA. Isso, em termos de localização de estados, significa que a presença de defeitos na molécula DNA deve localizar os estados eletrônicos. Vamos examinar o efeitos da presença de defeitos na molécula de DNA dentro do modelo do emparelhamento de base. Como a ligação entre as cadeias é feita por pontes de hidrogênio e essa ligação não é uma ligação forte, modelamos os defeitos como quebras nas ligações inter cadeias, ou seja, no defeito temos $V' = 0$ eV. Um exemplo particular de uma cadeia dupla com defeitos é mostrado na figura 4.12.

A cadeia com defeito é montada da mesma maneira que o DNA sem defeitos, porém, no Hamiltoniano (4.13), o termo de acoplamento inter cadeia pode ser: $V' = 0$ (defeitos) ou $V' \neq 0$. Esses defeitos são distribuídos aleatoriamente ao longo da

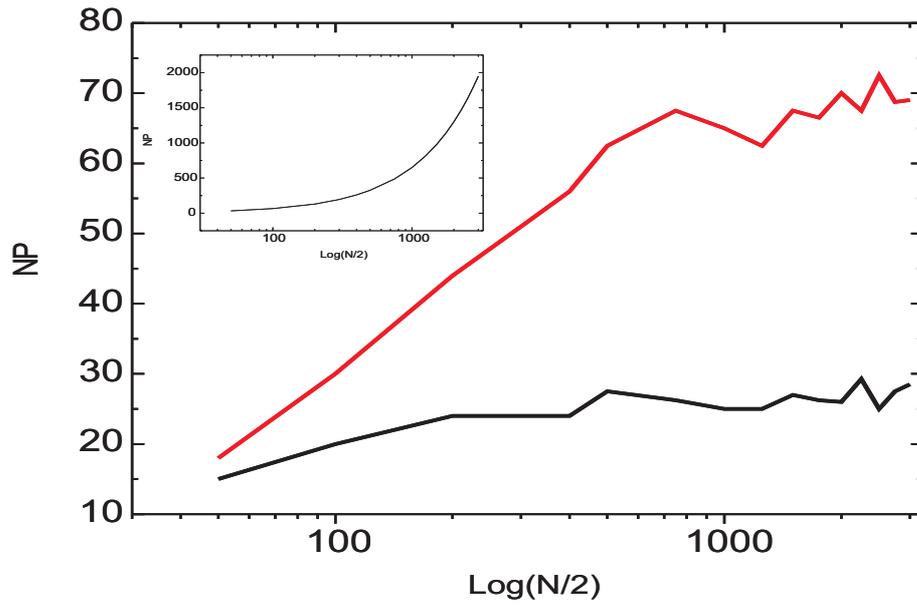


Figura 4.10: Número de Participação em função do tamanho da cadeia: sem (preto) e com (vermelho) emparelhamento de base com parâmetro *tight binding* que emula o DNA. *inset*: Mesmo gráfico com os os mesmos parâmetros *tight binding* usados na figura (4.9)

cadeia. Usamos novamente a subrotina *ran2* da *Numerical Recipes* para distribuir os defeitos na cadeia. Se essa subrotina, que retorna um número entre 0 e 1, sortear um número menor que a concentração de defeitos, então $V' = 0$, caso contrário, $V' \neq 0$.

Vamos comparar o grau de localização do DNA com e sem defeitos. A figura 4.13 mostra a comparação da RP de três tipos de cadeias duplas com 500 pares de bases: Com emparelhamento de base (mostrada em vermelho), sem emparelhamento de base (mostrada em preto) e a cadeia dupla com emparelhamento de base com 5% de defeitos. Para as três curvas os parâmetros *tight binding* são os mesmos usados na figura 4.4.

Embora seja clara a diminuição da RP com o aumento da concentração dos defeitos, ainda existem estados delocalizados nessas cadeias. Podemos ver um exemplo de um auto-estado com função de onda estendida e energia próxima a 10,5 eV, para uma cadeia dupla com 5% de defeitos na figura 4.14

A figura 4.13 mostra que existe um competição entre o emparelhamento de base

com os defeitos. Com o aumento da concentração de defeitos, o emparelhamento de base deve se anular. Essa evolução é mostrada na figura 4.15.

De fato, como intuimos anteriormente, o emparelhamento de base é anulado quando a concentração de defeitos supera 15%. Nesse caso, o emparelhamento de base não funciona mais como mecanismo delocalizador de estados.

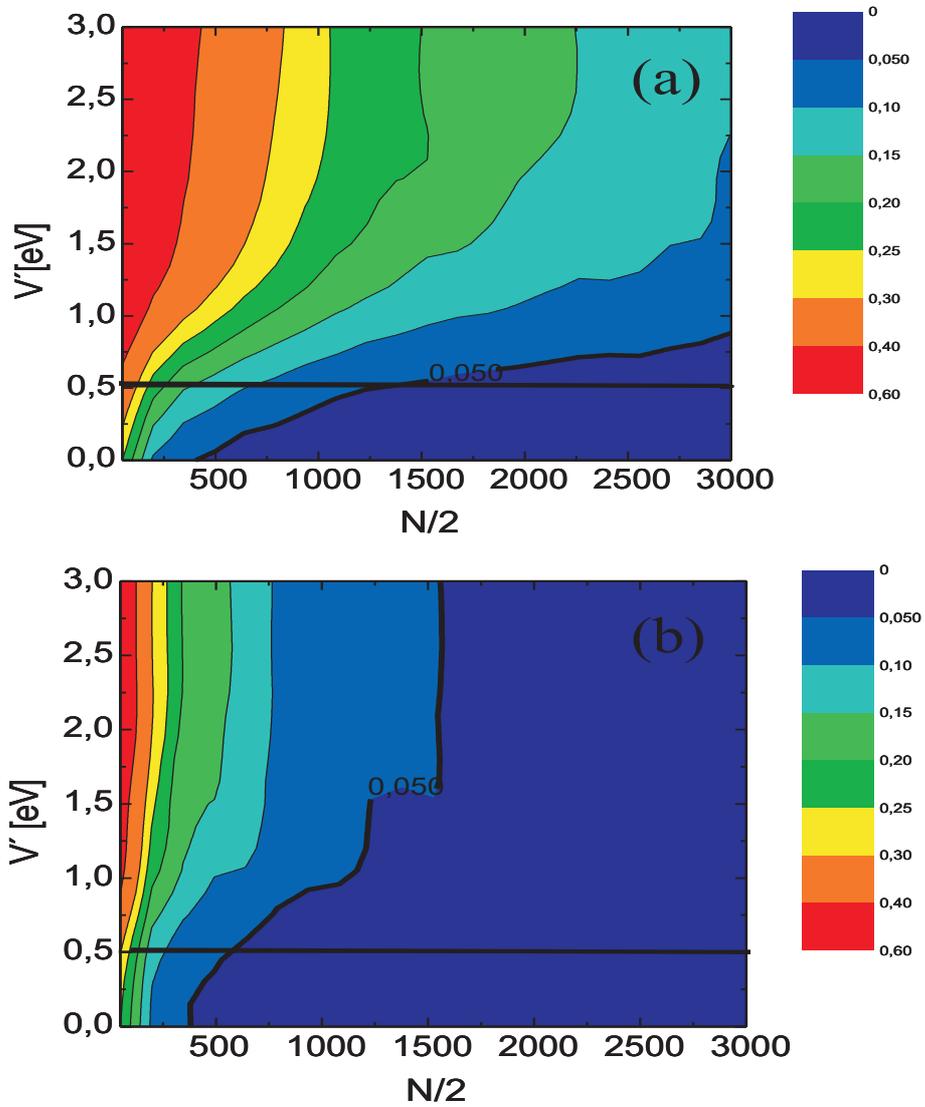


Figura 4.11: Curva de nível da média do máximo da RP em função do comprimento da cadeia e do acoplamento inter cadeia: (a) com emparelhamento de base (b) sem emparelhamento de base. O parâmetro de acoplamento intra cadeia é mantido constante igual a 1 eV.

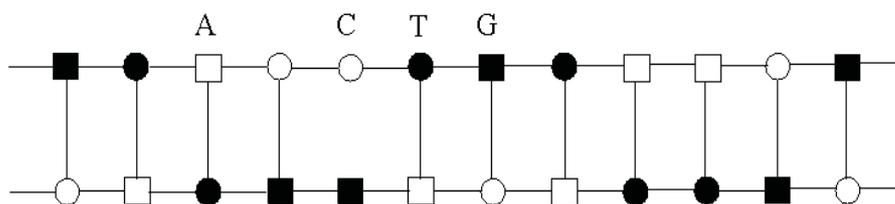


Figura 4.12: Exemplo particular de uma cadeia dupla com defeito.

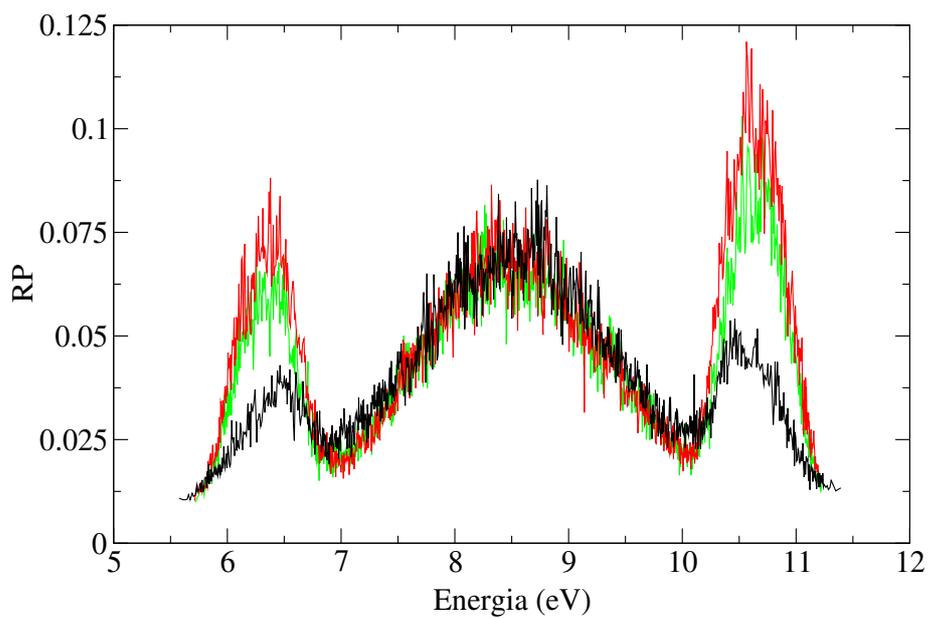


Figura 4.13: Comparação da RP de cadeias duplas com 500 pares de base: com emparelhamento de base sem defeitos (vermelho) com 5% de defeitos (verde) e sem emparelhamento de base (preto).

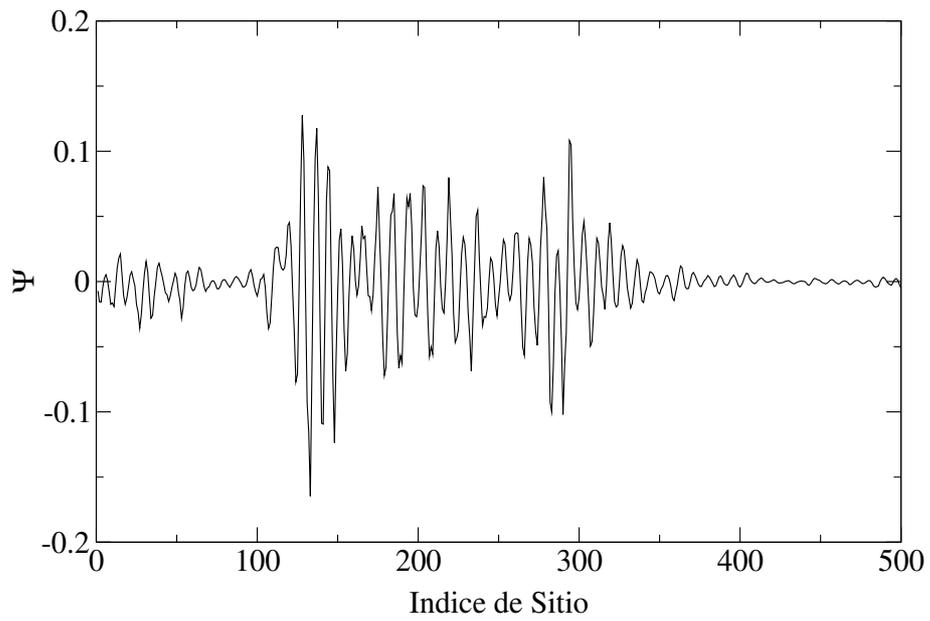


Figura 4.14: Função de onda, com energia próxima a 10,5 eV, estendida por toda a cadeia com 500 pares de base e 5% de defeitos.

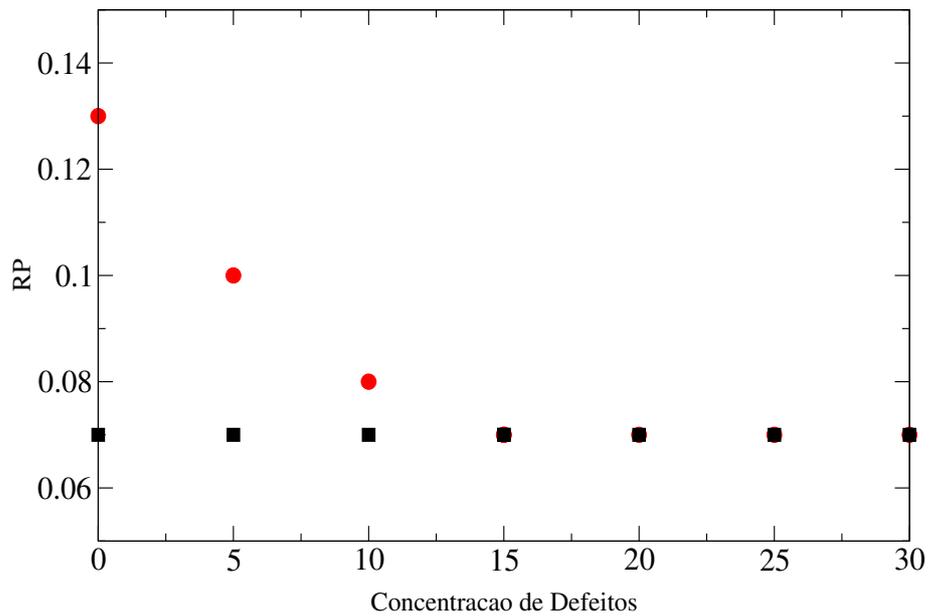


Figura 4.15: Máximo do valor da RP em função da concentração para: cadeias duplas com emparelhamento de bases (círculos vermelhos) e cadeias duplas sem emparelhamento de base (quadrados pretos).

Bibliografia

- [1] *Versuche über Pflanzenhybriden*, Volume IV da *Verhandlungen des Naturforschenden Vereins in Brünn*, (1866)
- [2] J.D.H. Watson and F.H.C. Crick, *Nature* **171**, 737, (1953)
- [3] D.D. Eley and D.I. Spivey, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 411, (1962)
- [4] S.R. Roth *One-Dimensional Metals* 1st ed. (VCG Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany), pp 31-35 and 116, (1995)
- [5] C.J. Murphy, M.R. Arkin, Y. Jenkins, N.D. Ghatlia, S.H. Bossmamm, N.J. Turro and J.K. Barton, *Science* **262**, 1025, (1993)
- [6] S.O. Kelley, N.M. Jackson, M.G. Hill and J.K. Barton, *Angew. Chem., Int. ed. Engl.* **38**, 941, (1999)
- [7] R.G. Endres, D.L. Cox and R.P. Singh, *Rev. of Mod. Phys.*, **76**, (2004)
- [8] S.R. Rajsiki, B.A. Jacksona and J.K. Barton, *Mutat. Res.*, **447**, 49, (2000)
- [9] H.V. Fink and C. Schönberger, *Nature*, **398**, 407, (1999)
- [10] D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries and C. Dekker, *Nature*, **403**, 635, (2000)
- [11] P.J. de Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gómez Herrero, P. Herrero, A.M. Baró, Pablo Ordejón, José M. Soler and Emilion Artacho, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4992(4), (2000)
- [12] P.J. Dandliker, M. Kociak, S. Guéron, B. Reulet, V. Volkov, D. Klinov and H. Bouchiat, *Science*, **291**, 280, (2001)

- [13] P.Carpaena, P.Bernaola-Galvan, P.Ch. Ivanov and H.E. Stanley, *Nature*, **418**, 955, (2202)
- [14] Wei Zhang and Sergio E. Ulloa, *Phys. Rev. B*, **69**, 153203, (2204)
- [15] Hao Wang, James P. Lewis and Otto F. Sankey, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 016401, (2004)
- [16] Ch. Adessi, S. Walch and M.P. Anantram, *Phys. Rev. B*, **67**, 081405(R), (2003)
- [17] Paul Maragakis, Ryan Lee Barnett, Efthimios Kaxiras, Marcus Elstner and Thomas Frauenheim *Phys. Rev. B*, **66**, 241104(R), (2002)
- [18] J. Yi, *Phys. Rev. B*, **68**, 193103, (2003).
- [19] G. Cuniberti, L. Craco, D. Porath and C. Dekker, *Phys. Rev. B*, **65**, 241314(R), (2002)
- [20] C.K.Peng, S.V. Buldyrev, A.L.Golberger, S. Havlin, F. Sciotino, M. Simons and H.E. Stanley, *Nature*, **356**, (1992)
- [21] D. Holste, I. Groose and H. Herzel, *Phys. Rev. E*, **64**, 041917, (2001)
- [22] E. Abrahams, P.W.Anderson, D.C.Licciardello, T.V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 673, (1979)
- [23] D. Dunlap, H.-L. Wu and P. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 88, (1990)
- [24] P. Phillips and H.-L.Wu, *Science* **252**, 1805, (1991)
- [25] F.A.B.F. de Moura and M.L. Lyra *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3735, (1998)
- [26] J.W. Kantelhardt, S. Russ, A. Bund, S. Havlin and J Webman, *Phys. Rev. Lett* **84**, 198, (2000)
- [27] Pedro Carpena, Pedro Bernaola-Galván, Plamen Ivanov and H. Eugene Stanley *Nature* **48**, 955, (2002)
- [28] H.A. Makse, S. Havlin, M. Schwartz and H.E. Stanley *Phys. Rev E* **53**, 5445, (1996)

- [29] Pedro Carpena, Pedro Bernaola-Galván, Plamen Ivanov and H. Eugene Stanley *Nature*, **421**, 764, (2003)
- [30] Bernhard Kramer and Angus MacKinnon *Rep. Prog. Phys.* **56**, 1469 (1993)
- [31] V.I. Oseledec *Trans. Moscow Math Soc.* **19**, 197, (1968)
- [32] J.T. Edwards and D.J. Thouless *J. Phys. C: Solid State Physics* **5**, 807, (1972)
- [33] R.J. Bell and P. Dean *Disc. Faraday Soc.* **50**, 55, (1970)
- [34] D.J. Thouless *Phys. Rep. (Section C of Phys. Lett.)* **13**, 3, 93 (1974)
- [35] D.A. Parshin and H.R. Schober *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4590, (1999)
- [36] J.F. Feng and S.J. Xiong *Phys. Rev. E* **66**, 21, 908, (2002)
- [37] G. Cuniberti, L. Craco, D. Porath and C. Dekker *Phys. Rev B* **65**, 241314(R) (2002)
- [38] M. Hjort and S. Stafström *Phys. Rev. Lett* **87**, 228101 (2001)
- [39] Obtidos do *National Center for Biotechnology information* (NCBI).
- [40] C.-K. Peng *et.al Nature* **356**, 168, (1992)
- [41] Stephan Roche and Enrique Maciá *Mod. Phys. Lett. B* **18**, 17, 1, (2004)
- [42] R.A. Caetano and P.A. Schulz *Phys. Rev. Lett.* **95**, 126601, (2005)
- [43] R.A. Caetano and P.A. Schulz *Phys. Rev. Lett.* **96**, 059703, (2006)
- [44] R.A. Caetano and P.A. Schulz *Braz. J. Phys.* **36**, 2, (2006)
- [45] Daphne Klotsa, Rudolf A. Römer and Matthew S. Turner, *Biophys. J.* **89**, (2005)
- [46] K.-H Yoo, D.H. Ha, J.-O. Lee, J.W. Park, Jinhee Kim, J.J. Kim, H.-Y. Lee, T. Kawai and Han Yong Choi *Phys. Rev. Lett.* **87**, 198102, (2001).

Capítulo 5

Delocalização Efetiva em Sistema 2D auto-formados

5.1 Introdução

O efeito de correlações em sistema unidimensionais desordenados foi discutido no capítulo anterior. Mostramos que esse tipo de sistemas apresentaria apenas estados localizados, de acordo com a "Gangue dos Quatro" [1], porém, quando correlações são impostas na desordem, estados estendidos podem aparecer. Os resultados da "Gangue dos Quatro" também são válidos para sistemas bidimensionais desordenados, de modo que estados metálicos não são esperados. Durante quase duas décadas, a busca por estados metálicos em sistema 2D foi infrutífera. O primeiro indício de uma possível transição metal-isolante em duas dimensões na ausência de campo magnético apareceu em 1994 no trabalho do Kravchenko *et al.* [2]. Nesse trabalho, os autores investigaram a resistividade como função da temperatura (de 20 mK até 4 K) e da densidade de um gás bidimensional de elétrons em um MOSFET de silício com altíssima mobilidade (até $7.1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Os autores observaram que abaixo de uma densidade de elétrons crítica, n_{cr} , a resistividade decresce monotonicamente com o aumento da temperatura, indicando o comportamento de um isolante, no entanto, se a densidade eletrônica exceder n_{cr} , os autores observam que a resistividade aumenta uma ordem de grandeza com o aumento da temperatura ($T \sim 1\text{-}2 \text{ K}$). Esses resultados não são completamente entendidos e a presença de estados metálicos são atribuídos à interação elétron-elétron [3]. Recentemente, estados metálicos foram en-

contrados em sistemas bidimensionais desordenados com características diferentes das do sistema estudado por Kravchenko e seus colaboradores, como por exemplo: sistemas 2D desordenados com simetrias simpléticas [4]. No entanto, os efeitos de correlações na desordem de sistemas bidimensionais, diferente dos sistemas unidimensionais que possuem um longa história, começaram a ser estudados há menos de uma década. Essa "defasagem" em relação aos sistemas unidimensionais se deve principalmente à falta de sistemas que apresentem correlações na desordem. A situação começou a mudar no final da década de noventa com o trabalho de Ribeiro e colaboradores [5]. Nesse artigo, os autores mostram uma transição metal-isolante em um gás bidimensional de elétrons desordenado em uma amostra de $GaAs - AlGaAs$ com alta densidade de pontos quânticos auto formados (PQAF), na ausência de campo magnético. Existem duas grandes diferenças entra o tipo de amostra estudada por Ribeiro e seus colaboradores [5] e a amostra estudada por Kravchenko *et al.* [2]. Primeira, a energia de interação elétron-elétron, E_{e-e} , é da ordem da energia de Fermi dos elétrons, E_F . Nessa amostra, a razão $E_{e-e}/E_F = 0.9$, enquanto em [2] essa razão é ≥ 10 . A segunda diferença é que o potencial de desordem é gerado pelos pontos quânticos. Em uma publicação posterior, Heinzl *et al.* [6] estudaram a mesma amostra e reportaram indícios de ordem de curto alcance na formação dos pontos quânticos. Dessa forma, existiria um potencial desordenado que apresenta alguma correlação. Alguns outros trabalhos estudam correlações em pontos quânticos, especialmente em pontos quânticos de $SiGe$ [7][8][9]. Da mesma forma que trabalhos experimentais, não existem muitos estudos teóricos sobre os efeitos de correlações na desordem de sistema 2D. Além de raros, os modelos teóricos de correlações são importantes exemplos acadêmicos, porém nenhum modelo realístico foi proposto até agora para descrever os exemplos experimentais [5][6][7][8][9]. Um modelo de correlação de longo alcance num sistema 2D com desordem na energia de sítio foi proposto e foi mostrado que dependendo do grau de desordem existem indícios de estados estendidos [10]. Um modelo de correlação de curto alcance foi proposto por Hilke com desordem na energia de sítio, $\varepsilon_{i,j}$. A energia de sítio é gerada da seguinte forma [11]: $\varepsilon_{2n+1,m} = 0$ e $\varepsilon_{2n,m}$ é aleatório. Nesse trabalho Hilke mostrou uma transição metal-isolante para esse tipo de potencial.

Neste capítulo, vamos propor um modelo minimamente realístico de correlação para entender os seus efeitos em amostras bidimensionais desordenadas, no contexto

de elétrons não interagentes e na ausência de campo magnético. Vamos nos focar nos efeitos dessa correlação nas propriedades de localização da função de onda nesses sistemas.

5.2 Propriedades Estruturais da Rede

O sistema será descrito dentro da aproximação *tight binding* com *hopping* apenas entre primeiros vizinhos e com apenas um orbital do tipo *s* por sítio. Dois tipos de sítios serão considerados: Um tipo que emula sítios da *wetting layer*, com energia de sítio ε_{WL} , e outro tipo que emula os pontos quânticos, com energia de sítio ε_{PQ} . Nessa aproximação, o Hamiltoniano é escrito da seguinte forma:

$$H = \sum_{i,j}^N \epsilon_{i,j} |i, j\rangle \langle i, j| + V_{i,j} |i, j\rangle \langle i+1, j| + V_{i,j} |i, j\rangle \langle i-1, j| \\ + V_{i,j} |i, j+1\rangle \langle i, j| + V_{i,j} |i, j\rangle \langle i, j-1| \quad (5.1)$$

, onde $V_{i,j}$ é o parâmetro de *hopping* e pode assumir dois valores: V_{WL-PQ} , para *hopping* entre um sítio do tipo *wetting layer* e um tipo ponto quântico e V_{WL-WL} para *hopping* entre dois sítios do tipo *wetting layer* e $\varepsilon_{i,j}$ é a energia de sítio. Esse Hamiltoniano é resolvido exatamente da mesma forma que usamos no capítulo anterior (ver apêndice B). A correlação na desordem que usamos para modelar a formação dos pontos quânticos é simplesmente a proibição de dois sítios do tipo pontos quânticos serem primeiros vizinhos, como mostra a figura 5.1. Vamos comparar os sistemas com a correlação com sistemas sem correlação de modo que podemos inferir os efeitos da correlação. Definimos também o parâmetro de *hopping* V_{PQ-PQ} como sendo 1 eV.

Embora existam indícios de formações de padrões hexagonais ou triangulares de pontos quânticos [6], este modelo simples nos dará os aspectos qualitativos relevantes dos efeitos de uma correlação minimamente realística.

Para construir a rede 2D desordenada com a correlação, o procedimento adotado é o seguinte: O parâmetro de entrada é a concentração de pontos quânticos $C(PQ)$. Como a ligação entre dois sítios do tipo ponto quânticos é proibido, a concentração máxima de pontos quânticos é de 50%. Nesse caso, o sistema será um sistema 2D completamente ordenado. Para montar a primeira linha, fazemos o seguinte: A

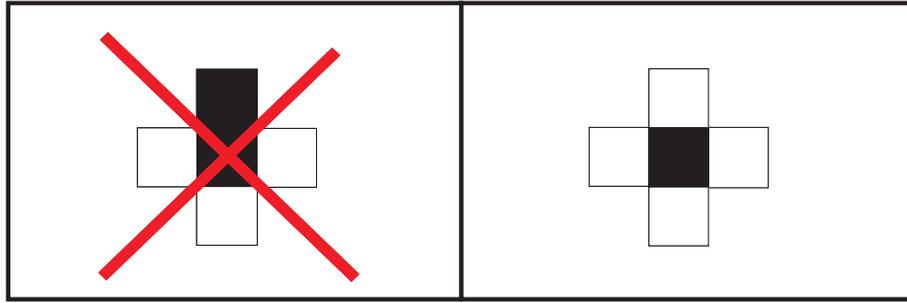


Figura 5.1: (a) Exemplo de configuração na qual dois sítios do tipo pontos quânticos (mostrados em preto) são primeiros vizinhos. Esse tipo de configuração é proibido no modelo de correlação proposto. (b) Exemplo de configuração no qual um sítio do tipo ponto quântico só tem sítios do tipo *wetting layer* como primeiros vizinhos.

subrotina *ran2* da *Numerical Recipes* sorteia um número de 0 a 1. Se o número sorteado for maior que $C(PQ)$ então será associado um sítio do tipo *wetting layer*, caso contrário, será associado um sítio do tipo ponto quântico e, nesse caso, o sítio posterior e o sítio imediatamente abaixo terá um sítio do tipo *wetting layer* associado. O processo é repetido para todas as linhas da rede. A figura 5.2(a) mostra um exemplo de uma rede 40×40 sítios com 30% de sítios tipos pontos quânticos no qual a constrição é relaxada enquanto a figura 5.2(b) mostra um exemplo de uma rede 40×40 no qual a correlação é obedecida.

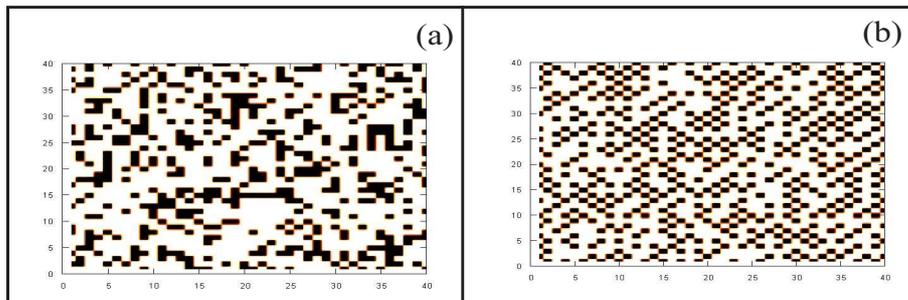


Figura 5.2: (a) Exemplo de uma rede 40×40 , com concentração igual a 30% de sítios do tipo ponto quântico, no qual a correlação **não** é obedecida. Sítios brancos representam sítios do tipo *wetting layer* enquanto sítios pretos representam sítios do tipo pontos quânticos (b) Exemplo de rede 40×40 , com concentração igual a 30% de sítios do tipo ponto quântico, no qual a correlação **é** obedecida.

Devido à correlação, podemos observar a formação de regiões ordenadas, especialmente a formação de fios de pontos quânticos. Em contra partida, a rede na qual a constrição não é obedecida, há a formação de agregados como é esperado em uma rede 2D desordenada.

A existência dessa ordem local pode ser revelada olhando a rede no espaço recíproco. Para tanto, podemos fazer a transformada de Fourier. No apêndice C, mostramos o método usado para calcular a transformada de Fourier de uma rede 2D. A figura 5.3(a) mostra a rede mostrada 5.2(a), na qual a correlação não é obedecida, no espaço recíproco. Podemos ver apenas um pico bem definido no centro do espaço recíproco. Esse pico é originado da rede hospedeira de uma rede binária completamente desordenada. Por outro lado, a figura 5.3(b) mostra a rede da figura 5.2(b), na qual a correlação é obedecida. Nessa figura, podemos ver quatro picos satélites largos que são reflexos das regiões cristalinas finitas originadas da correlação. Esses picos adicionais indicam uma ordem local na rede mostrada na figura 5.2(b). A intensidade relativa desses picos nos dá uma medida no grau de desordem da rede, conforme veremos na próxima seção.

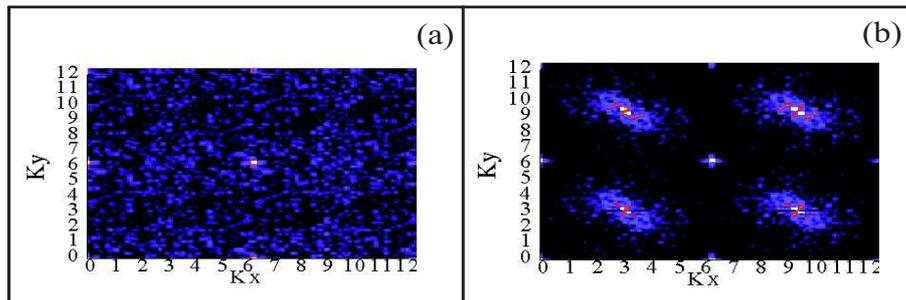


Figura 5.3: (a) Transformada de Fourier da rede mostrada na figura 5.2(a), que não obedece a correlação. (b) Transformada de Fourier da rede mostrada na figura 5.2(b), na qual a correlação é imposta.

5.3 Propriedades Eletrônicas e de Localização

Para examinar os efeitos da correlação nas propriedades eletrônicas e de localização, o procedimento que usaremos será o mesmo usado no capítulo anterior, ou seja, compararemos as propriedades dos sistemas nos quais a correlação é imposta com

os sistemas nos quais a restrição é relaxada. Os resultados que mostraremos são para o seguinte conjunto de parâmetros: $\varepsilon_{WL} = 1.0$ eV, $\varepsilon_{PQ} = -1.0$ eV, $V_{WL-WL} = 1.0$ eV, $V_{WL-PQ} = 0.5$ eV e $V_{PQ-PQ} = 1.0$ eV, porém se mostram robustos para uma ampla região de parâmetros.

Primeiramente, vamos analisar a densidade de estados para várias concentrações de pontos quânticos ($C(PQ)$) para redes com 60×60 sítios. Para evitar efeitos espúrios de uma configuração específica, tomaremos uma média sobre 10 realizações. A densidade de estados é bastante robusta com a variação do tamanho do sistema, porém depende fortemente da concentração de pontos quânticos. Mesmo quando a concentração de pontos quânticos é baixa, reminiscência dos picos de van Hove característicos de uma rede binária podem ser observados. A figura 5.4 mostra a densidade de estados para duas redes com 60×60 sítios com $C(PQ) = 10\%$: uma na qual a correlação não é obedecida (mostrada em preto) e outra na qual a correlação é obedecida (mostrada em vermelho). Em ambas as redes, podemos ver um pico muito pronunciado no centro da banda, característico de redes formadas por apenas um tipo de sítio. Além dessa reminiscência do pico de van Hove, um outro pico começa a se desenvolver nas duas redes mas muito mais evidente na rede na qual a correlação é imposta.

A figura 5.5 mostra a evolução da densidade de estados em função da concentração de pontos quânticos em redes 60×60 em que a correlação foi imposta. Três redes foram consideradas: Uma rede na qual não havia pontos quânticos, ou seja, na rede só havia um tipo de sítio (mostrada em preto). Como esperado, a densidade de estados apresenta apenas um pico de van Hove no centro da banda. Para concentração de pontos quânticos de 30% (mostrada em vermelho), vemos claramente o surgimento de um outro pico de van Hove que, conforme discutimos anteriormente, é característico de uma rede binária ordenada (mostrada em verde), no entanto, a existência de estados na região do gap, indica a presença de desordem. Essa existência de estados no gap, embora indique a presença de desordem, não mostra claramente o grau de desordem. O grau de desordem pode ser indicado mais claramente quando olhamos para a intensidade do pico da transformada de Fourier, como mostra a figura 5.6. Nessa figura, mostramos o corte em $k_y = \pi$ da rede recíproca para duas configurações de redes com correlação, mas com concentrações diferentes. Uma, mostrada em vermelho, tem concentração de 10% de pontos quânticos e, em

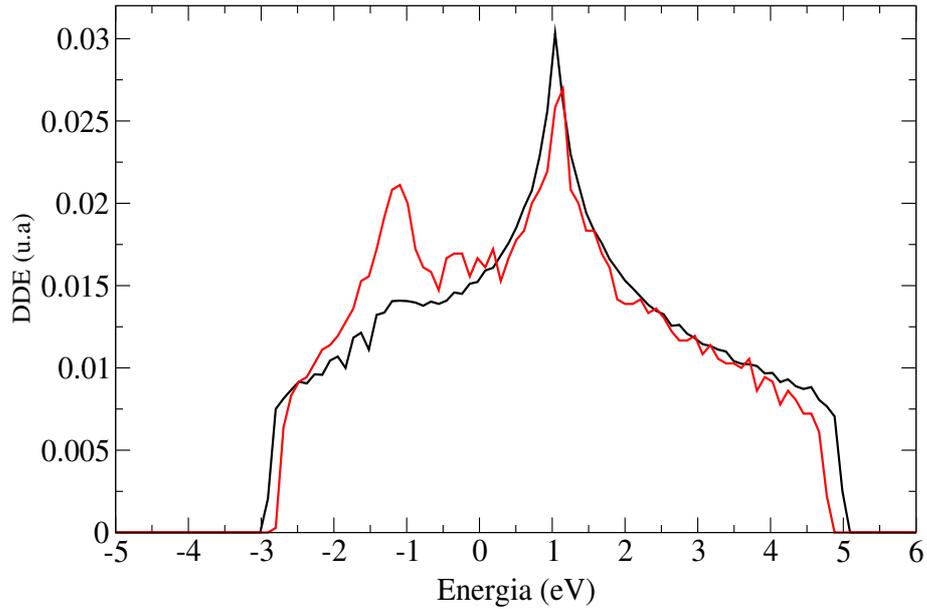


Figura 5.4: Densidade de Estados para redes desordenadas 60×60 para redes na qual a correlação não é obedecida (mostrada em preta), e na qual a correlação é obedecida (mostrada em vermelho).

verde é mostrada uma rede com 30% de pontos quânticos. O pico da rede com 30% de pontos quântico é bastante mais intenso e reflete a existência de regiões de redes binárias ordenadas, enquanto que a rede com 10% também apresenta essa característica, no entanto, não tão pronunciada. Os picos são bastante largos devido à finitude das regiões das redes binárias ordenadas.

Além das mudanças na densidade de estados, vamos estudar os efeitos que a correlação induz no grau de localização dos estados eletrônicos. Para revelar os efeitos da correlação no grau de delocalização, novamente vamos usar a razão de participação que foi bastante discutida no capítulo anterior. Para sistemas bidimensionais de $N \times N$ sítios, a razão de participação (RP) é definida como:

$$RP = \frac{1}{N^2} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |a_{i,j}|^4 \right)^{-1} \quad (5.2)$$

No caso de um estado ser completamente localizado, a função de onda vale 1 em um único sítio e 0 nos demais. Nesse caso, RP vale:

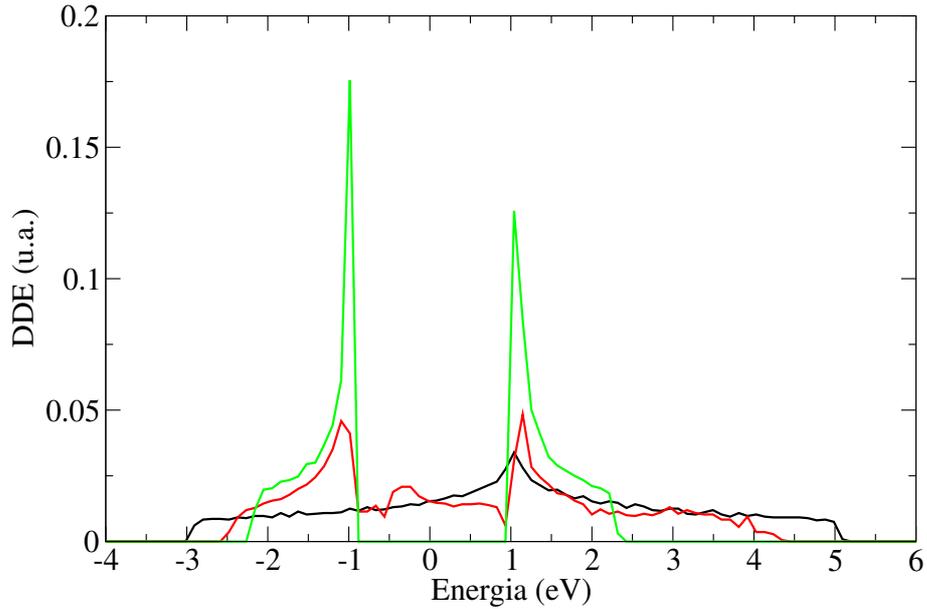


Figura 5.5: Densidade de Estados para três concentrações de pontos quânticos diferentes: 0%, mostrada em preto, 30%, mostrada em vermelho e 50%, mostrada em verde.

$$RP = \frac{1}{N^2} \quad (5.3)$$

E, nesse caso, no limite termodâmico:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} RP \Rightarrow 0 \quad (5.4)$$

No outro extremo, para um estado completamente delocalizado, com modulação senoidal, RP vale $\frac{4}{9}$ [12].

A figura 5.7 compara duas redes com 60×60 sítios. A RP da rede na qual a correlação não é obedecida é mostrada em preto e em vermelho, mostramos a RP de uma rede que a correlação foi obedecida. A concentração de pontos quânticos nas duas redes é de 30%. Três diferentes regiões são claramente indentificadas: Para baixas energias (energias abaixo de -1 eV), a razão de participação da rede com correlação chega a ser três vezes maior que a RP na rede equivalente sem correlação. A segunda região, onde se encontram os estados de gap (entre -1 e 1 eV), a RP da rede onde a constrição é relaxada é maior do que quando a correlação é levada em conta, no entanto, esse efeito não é tão pronunciado quanto no caso anterior.

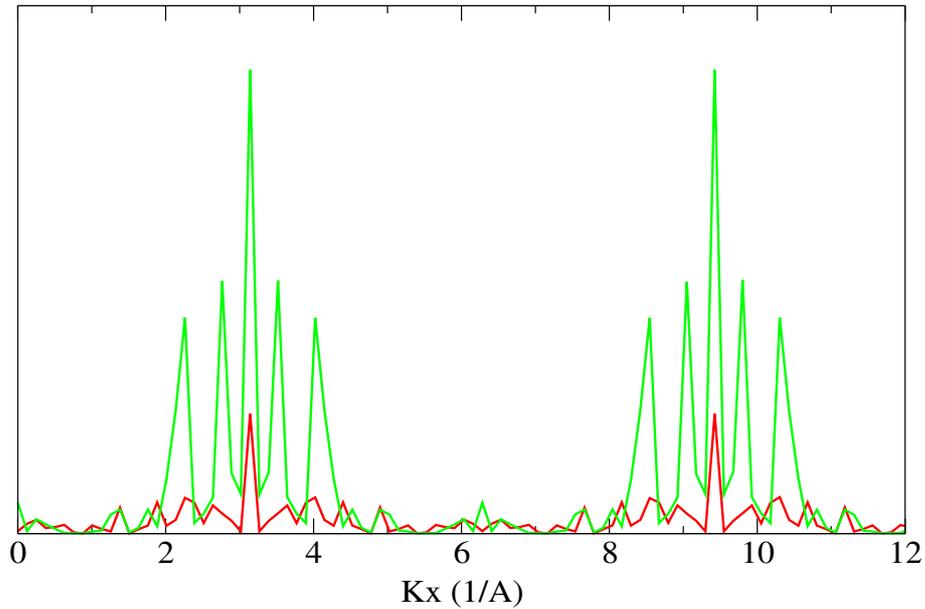


Figura 5.6: Corte na intensidade da transformada de Fourier em $k_y = \pi$ em duas redes com concentrações diferentes: em vermelho a concentração de pontos quânticos é de 10% e em verde a concentração é de 30%.

A terceira região, é para estados com energia acima de 1 eV na qual praticamente não há diferença entre os dois tipos de sistemas. Essas características são realçadas com o aumento da densidade de pontos quânticos (testamos até 45% de pontos quânticos), o que mostra que os resultados são muito robustos em relação à variação da concentração. Observamos também que, quanto maior a concentração, menor a flutuação de RP. Podemos justificar esse fato mantendo em mente que, quanto maior a concentração, menor o número de configurações acessíveis, fazendo com que as flutuações sejam menores para concentrações maiores.

Certamente, o principal resultados desse trabalho é o aparecimento de uma banda de estados efetivamente delocalizados (estados com comprimento de localização maior do que o tamanho do sistema [13][14]), embora, para o modelo de correlação que apresentamos, não encontramos evidências de uma transição metal-insolante, como encontrado por Hilke [11]. Porém a correlação apresentada influencia fortemente no grau de localização como mostra a figura 5.8. Nessa figura, comparamos o máximo da RP (para $E \approx -1.5$ eV) em redes com correlação (mostrado em preto) e sem correlação (mostrada em vermelho) para vários tamanhos e con-

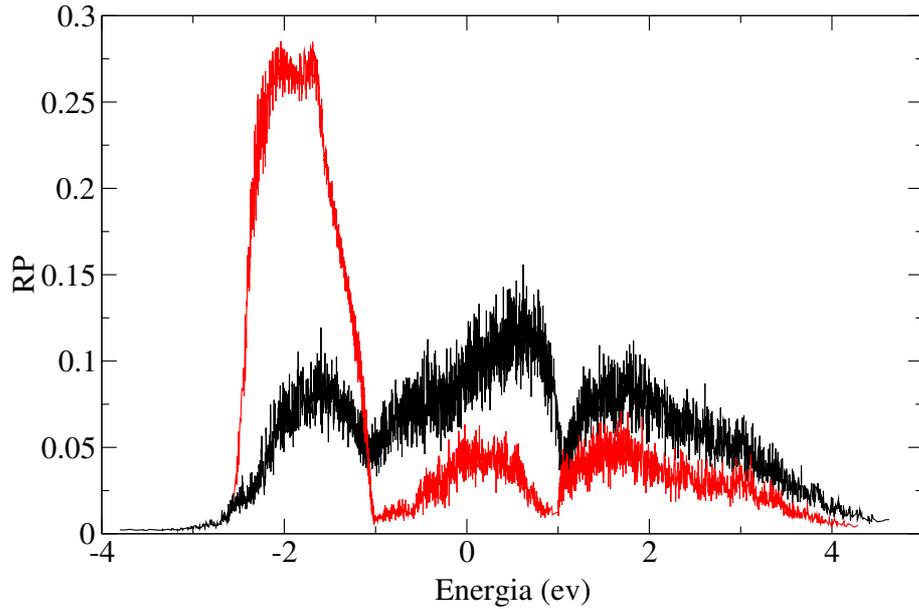


Figura 5.7: Comparação entre a razão de participação entre duas redes com 30% de pontos quânticos. Uma das redes, cuja RP é mostrada em preto, a correlação é relaxada, enquanto a RP da rede com correlação é mostrada em vermelho.

centrações de pontos quânticos. Quando baixas concentrações são consideradas, $C(PQ) = 0.1$ e $C(PQ) = 0.2$, figuras 5.8(a) e (b), respectivamente, pouca diferença é observada tanto no valor absoluto da RP, no máximo duas vezes maior para a rede com correlação, quanto na dependência com tamanho do sistema. Isso é justificado pela existência de poucas regiões de "cristais quânticos" devido à baixa concentração de pontos quânticos. Por outro lado, com o aumento da concentração de pontos quânticos, $C(PQ) = 0.3$ e $C(PQ) = 0.4$, figuras 5.8(c) e (d), respectivamente, existem tanto diferenças quantitativas quanto qualitativas. Enquanto para os sistemas sem correlação o valor da RP máxima decresce continuamente com o tamanho do sistema, o sistema com correlação tende a saturar. Outro fato importante é a diferença entre os valores absolutos da RP, até 6 vezes maior para o sistema com correlação. Esses resultados sugerem a possibilidade de uma transição metal isolante devido à correlação espacial que já está presente para baixas densidades de pontos quânticos, porém torna-se mais evidente com o aumento da concentração de pontos quânticos [6].

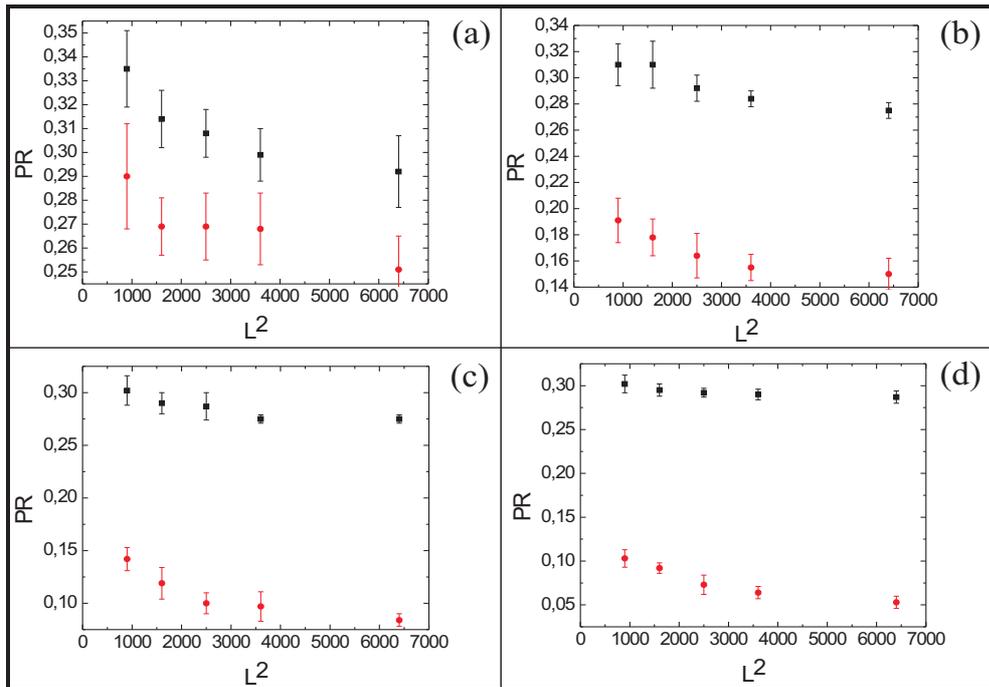


Figura 5.8: Evolução do máximo da RP em função do tamanho do sistema para várias concentrações de pontos quânticos para redes com correlação (mostrada em preto) e sem correlação (mostrado em vermelho): (a) 10% de pontos quânticos, (b) 20% de pontos quânticos, (c) 30% e (d) 40% de pontos quânticos.

Bibliografia

- [1] E. Abrahams, P.W.Anderson, D.C.Licciardello, T.V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 673, (1979)
- [2] S.V. Kravchenko, G.V. Kravchenko, J.E. Furneaux, V.M.Pudalov and M. D'Iorio, *Phys. Rev. B*, **50**, 11, 8039.
- [3] Elihu Abrahams, S.V. Kravchenko, M.P. Sarachik, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, (2001).
- [4] Yoichi Assada, Keith Sleivin and Tomi Ohtsuky, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 256601, (2002).
- [5] E. Ribeiro, R.D. Jäggi, T. Heinzl, K. Ensslin, G. Medeiros-Ribeiro and P.M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 996, (1999).
- [6] T. Heinzl, R. Jäggi, E. Ribeiro, M.v. Waldkirch, K. Ensslin, S.E. Ulloa, G. Medeiros-Ribeiro and P.M. Petroff, *Europhys. Lett.*, **61** (5), 674, (2003).
- [7] J. Stangl, V. Holý and G. Bauer *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 3, (2004).
- [8] P.Schittenhelm, C. Engel, F. Findeis, A.A. Darhuber, G. Bauer, A.O. Kosogov and P. Werner, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**(3), (1998).
- [9] A.A. Darhuber, P. Schittenhelm, G. Abstreiter, *Phys. Rev. B*, **55**, 23, (1997).
- [10] Wen-Sheng Liu, S.Y. Liu and X.L. Lei, *Eur. Phys. J. B.*, **33**, 293, (2003).
- [11] M. Hilke, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 22, 226403, (2003).
- [12] D.J. Thouless *Phys. Rep. (Section C of Phys. Lett.)* **13**, 3, 93 (1974)

- [13] F. Evers and A.D. Mirlin, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3690, (2000)
- [14] D.A. Parshin and H.R. Schober, *Phys. Rev. Lett.*, bf 83, 4590, (1999)

Capítulo 6

Acoplamento Spin Orbita em Nanotubos de Carbono.

6.1 Introdução

Poucos materiais receberam tanta atenção nas últimas duas décadas como os nanotubos de carbono. Mais do que o intenso interesse nas propriedades básicas, o grande número de pesquisas sobre esse material é justificado por uma infinidade de possíveis aplicações tecnológicas nas quais os nanotubos poderiam ser empregados. Além do comportamento eletrônico único dessas estruturas (como, por exemplo, a dependência da condutividade com a quiralidade do nanotubo), os nanotubos apresentam características mecânicas interessantes e são o material mais duro da Natureza. Mais recentemente, o uso de nanotubos de carbono em dispositivos spintrônicos foi proposto com a descoberta da possibilidade da manipulação de spin sem a presença de materiais magnéticos ou campo magnético, apenas com a aplicação de um campo elétrico externo. Nesse capítulo, calculamos os níveis de energia de nanotubos de carbono com várias quiralidades, na presença de um campo elétrico externo. Esse campo elétrico quebra a simetria espacial (troca de \vec{r} por $-\vec{r}$) e as conseqüências dessa quebra são examinadas nesse capítulo. Além dessa quebra de simetria, a estrutura hexagonal intrínseca dos nanotubos viola a simetria de reversão temporal (troca de \vec{k} por $-\vec{k}$) também será levada em conta. Esse estudo foi feito durante uma temporada de seis meses na qual fui recebido na *Ohio University* sob supervisão do Prof. Dr. Sergio E. Ulloa.

6.1.1 História

Depois que Sumio Iijima fez o primeiro estudo sistemático sobre tubos de grafeno com dimensões nanométricas [1], no início da década de 90, ocorreu uma avalanche de trabalhos sobre propriedades ópticas [2][3][4], eletrônicas e relações entre as propriedades estruturais e eletrônicas nessas estruturas [5][6] (um excelente resumo desses estudos pode ser encontrado no livro *Physical Properties of Carbon Nanotubes* [7]). No entanto, embora o trabalho de Iijima seja o divisor de águas no estudo dos nanotubos de carbono, existe uma longa história que leva a essas estruturas. Essa história começa com a síntese do análogo macroscópico dos nanotubos de carbono, os filamentos de carbono. O primeiro filamento de carbono foi sintetizado por Thomas A. Edison [8] para ser usado como filamento nas primeiras lâmpadas elétricas. Seguindo o trabalho pioneiro de Edison, alguns trabalhos posteriores sobre filamentos de carbono foram se desenvolvendo, porém muito lentamente uma vez que esse tipo de filamento foi rapidamente substituído por filamentos de tungstênio. O segundo grande impulso que as pesquisas em filamentos de carbono sofreram, aconteceu nos anos 50 devido à necessidade da indústria aero-espacial de fibras mais fortes, rígidas e leves para composição de materiais com propriedades mecânicas superiores. Ainda nos anos 50 e 60, vários estudos se seguiram no sentido de melhorar as propriedades mecânicas dos filamentos de carbono. No intuito de sintetizar essas fibras com maior controle, desenvolveu-se a técnica de crescimento de fibras de carbono por *chemical vapor deposition* (CVD) [9]. Com essa nova técnica de crescimento, foram sintetizados filamentos com diâmetro muito pequeno, na escala micrométrica [11], porém, até então nenhum trabalho sistemático sobre essas estruturas não havia aparecido na literatura. Esse cenário muda no início da década de 90 com o artigo de Iijima [1]. Nesse trabalho, o autor reporta a observação de nanotubos (com diâmetro da ordem de dezenas de Å) usando microscopia de tunelamento eletrônico. Mais ainda, Iijima observa que esses nanotubos são formados por cilindros de uma ou duas folhas de grafite, chamada de grafeno. Uma característica muito importante do grafeno é o arranjo hexagonal apresentado pelos átomos de carbono no plano. Essa disposição hexagonal dos átomos de carbono é, por consequência, apresentada também pelos nanotubos de carbono. Quando o nanotubo é formado por mais de uma folha de grafeno, o nanotubo é classificado com *Multi Walled Carbon Nanotubes* (MWCN), enquanto quando o nanotubo é formado por uma única folha de grafeno,

o nanotubo é denominado *Single Walled Carbon Nanotube* (SWCN). Uma vez que a distância entre folhas adjacentes de grafeno é muito maior que a distância entre dois átomos de carbono na mesma folha de grafeno, mesmo em MWCN as propriedades eletrônicas podem ser, em primeira aproximação, descritas pelo SWCN mais externo [10]. Dessa forma, o estudo de SWCN têm atraído muito atenção dos estudos teóricos e experimentais. As propriedades eletrônicas dos SWCN são derivadas das propriedades eletrônicas do grafeno. Na seção seguinte, vamos estudar alguns aspectos qualitativos dessas propriedades.

6.1.2 O Grafeno: Uma Primeira Aproximação

Conforme dissemos anteriormente, o trabalho de Iijima mostra que os nanotubos de carbono são formados por grafeno enrolado em forma de cilindro. Dessa forma, entender as propriedades do grafeno é muito importante para entender as propriedades dos nanotubos. Nessa seção, vamos estudar como obter as propriedades eletrônicas mais simples do grafeno e entender qualitativamente como obter as propriedades dos nanotubos em função das propriedades do grafeno, para, a seguir, calcular a estrutura de banda dos SWCN.

Grafite é uma estrutura 3D de camadas de carbonos ordenados em uma rede hexagonal no plano. Uma única camada desses átomos forma uma rede 2D de carbonos numa rede hexagonal e é chamada de grafeno. A figura 6.1(a) mostra uma folha de grafite, na qual em cada vértice do hexágono apresenta um átomo de carbono. Essa rede, forma uma rede de *Bravais* com dois átomos por célula unitária, com vetores unitários, $\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right)$ e $\vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}\right)$, como mostrados na figura 6.1(a). A zona de Brillouin do grafeno é mostrada como uma região hachurada na figura 6.1(b) (na qual ainda são mostrados os pontos de alta simetria, indicadas por K, K', e Γ e os vetores unitários da zona de Brillouin, que são indicados por $\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right)$ e $\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}\right)$). Da figura 6.1 podemos observar que $K = -K'$. Note que nem \vec{a}_1 e \vec{a}_2 nem \vec{b}_1 e \vec{b}_2 formam bases ortogonais: $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a^2$, $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{a^2}{2}$ e $\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_1 = \vec{b}_2 \cdot \vec{b}_2 = \frac{\pi^2}{a^2}$, $\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 = \frac{-8\pi^2}{3a^2}$

A primeira aproximação para calcular a estrutura de bandas do grafeno é dentro do modelo *tight binding* com *hopping* entre primeiros vizinhos. Nessa aproximação, o Hamiltoniano é escrito como:

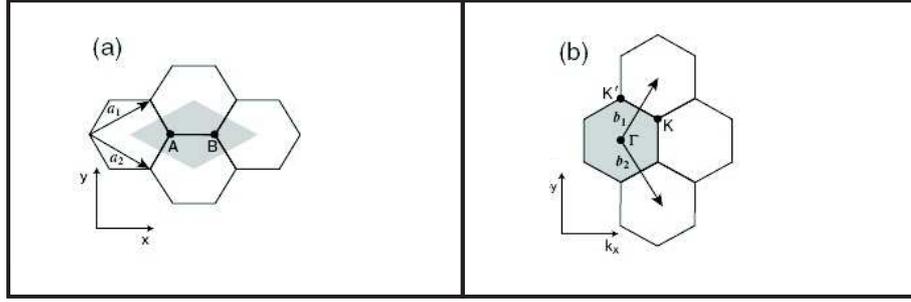


Figura 6.1: (a) Representação da rede direta do grafeno. (b) Representação da rede recíproca do grafeno.

$$H = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i - t \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j \quad (6.1)$$

, onde ε_i é a energia do i -ésimo sítio, t é o parâmetro de *hopping*, $c_i^\dagger(c_i)$ é o operador que cria (aniquila) um elétron no sítio i e $\langle \rangle$ indica que a soma é realizada entre primeiros vizinhos. A solução desse Hamiltoniano é mostrada no apêndice D e a dispersão de energia pode ser escrita como e é mostrada na figura 6.3:

$$E = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right)} \quad (6.2)$$

O valor de t é bem estabelecido na literatura e vale 3.033 eV. Note que esse valor é o parâmetro de *hopping* entre dois orbitais $2p_z$ no grafeno. ε é tomado como zero. A figura 6.3 mostra a dispersão de energia do grafeno.

Alguns aspectos dessa dispersão são muito interessantes. Os pontos indicados na figura 6.3 são os pontos K e K', que são pontos de alta simetria, como mostra a figura 6.1. Nesses pontos não existe gap, indicando o comportamento metálico do grafeno, além disso, a dispersão de energia na vizinhança desses pontos é linear em \vec{k} e por isso são chamados de elétrons não massivos de Dirac.

6.2 Estrutura dos Nanotubos de Carbono

Nesta seção, vamos definir algumas grandezas necessárias para o prosseguimento do estudo dos nanotubos. Como a maioria das propriedades dos SWCN, as propriedades estruturais também terão como ponto de partida o grafeno. Começamos definindo o

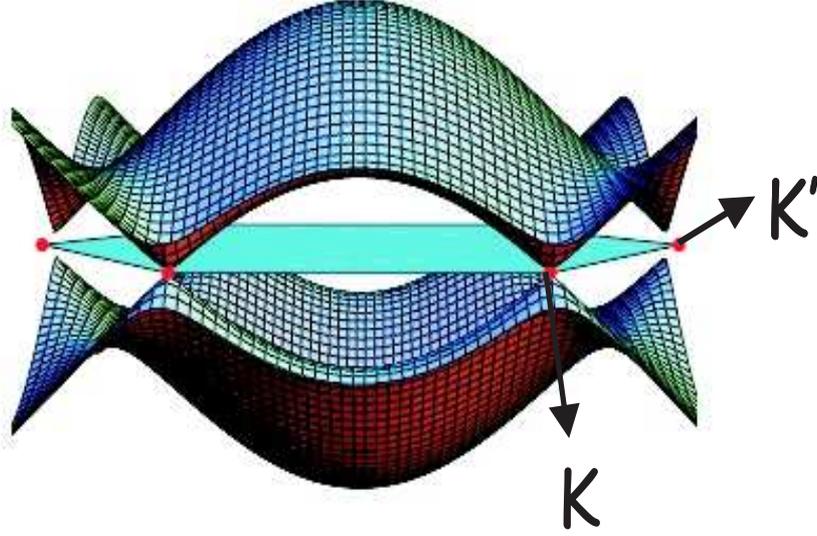


Figura 6.2: Dispersão de energia do grafeno.

chamado vetor quiral, \vec{C}_h , mostrado na figura 6.3. Esse vetor é definido ligando dois átomos de carbono (mostrado como círculos cinzas na figura 6.3) e define a seção reta do nanotubo enrolando a folha de grafeno na direção de \vec{C}_h .

As propriedades estruturais e eletrônicas dos SWCN serão completamente especificadas a partir desse vetor. Podemos escrever \vec{C}_h como combinação linear dos vetores unitários do grafeno:

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (6.3)$$

A dupla n e m define as propriedades estruturais e eletrônicas de qualquer SWCN.

O próximo passo é definir o vetor translação, \vec{T} (também mostrado na figura 6.3), que define a direção axial do nanotubo e, por isso, é perpendicular à \vec{C}_h . Escrevendo \vec{T} em termos dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 :

$$T = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (6.4)$$

onde (t_1, t_2) são inteiros.

O vetor \vec{T} tem módulo definido pelo comprimento do vetor que tem mesma origem do vetor quiral e extremidade no primeiro átomo de carbono com o qual ele

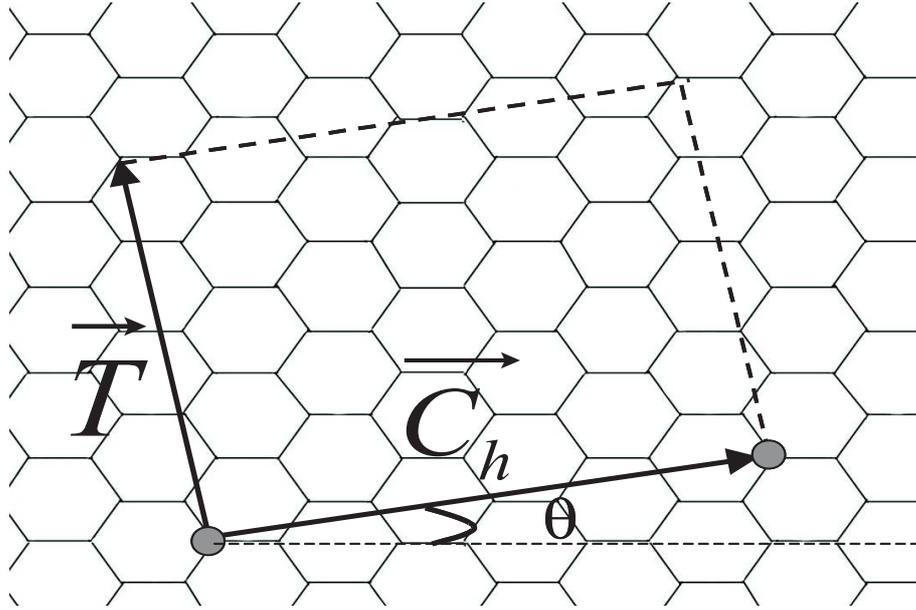


Figura 6.3: Esquema 2D do grafeno a partir do qual construiremos um nanotubo de carbono. No exemplo mostrado, o vetor quiral \vec{C}_h define o nanotubo (4,2).

encontra na rede de grafeno. Dessa fato, t_1 e t_2 não têm divisor comum e, usando que $\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$, obtemos que:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_r}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_r} \quad (6.5)$$

onde d_r é o maior divisor comum entre $2m + n$ e $2n + m$

Com esses dois vetores, podemos calcular algumas grandezas estruturais dos SWCN. Podemos, por exemplo, calcular o diâmetro do nanotubo. Usando que o módulo do vetor quiral define o perímetro da circunferência, L , e, dessa forma, podemos calcular o diâmetro do nanotubo, d_t :

$$d_t = \frac{L}{\pi}, \quad L = |\vec{C}_h| = \sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (6.6)$$

Um parâmetro estrutural que também podemos calcular a partir dessas grandezas é o ângulo θ , definido como o ângulo entre o vetor quiral e a direção horizontal, que é mostrado na figura 6.3 e, devido a estrutura hexagonal do grafeno, θ é restrito à seguinte região: $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{6}$.

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot (1,0)}{|\vec{C}_h|} = \frac{\sqrt{3}(m+n)}{2\sqrt{n^2+m^2+mn}} \quad (6.7)$$

O módulo do vetor translacional é:

$$|T| = \sqrt{\vec{T} \cdot \vec{T}} = \frac{\sqrt{3}L}{d_r} \quad (6.8)$$

Na figura 6.3 também mostramos a célula unitária do nanotubo, definida pelo paralelogramo formado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} . A área da célula unitária do grafeno é dada pela área formada pelo paralelogramo formado pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e a área da célula unitária do SWCN é dada pela área formado pelos vetores \vec{C}_h e T . Com isso, podemos calcular uma grandeza muito importante que é o número de células unitárias de grafeno que cabem na célula unitária do SWCN e, como cada célula unitária do grafeno tem dois átomos de carbono, o número de átomos de carbono na célula unitária do SWCN é:

$$2N = 2 \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{4(m^2 + n^2 + mn)}{d_r} = \frac{4L^2}{a^2 d_r} \quad (6.9)$$

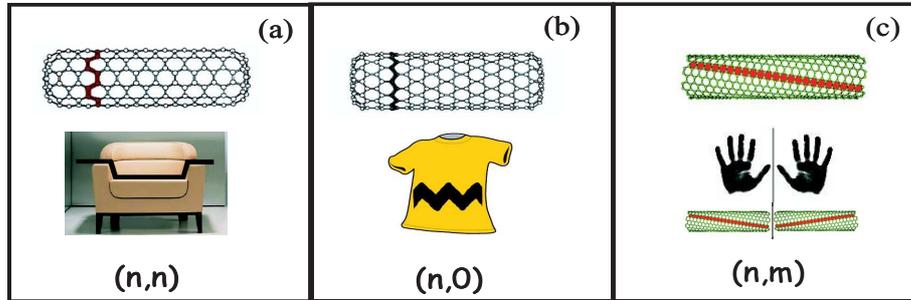


Figura 6.4: Classificação dos nanotubos de acordo com os índices (m, n) . (a) SWCN *armchair*, que é caracterizado pelos índices (n, n) . (b) SWCN *zigzag*, que é caracterizado pelos índices $(n, 0)$ e (c) SWCN quiral, que é definido pelos índices (n, m)

A geometria de um nanotubo depende exclusivamente da dupla (m, n) . Existe uma infinidade de estruturas geométricas que o nanotubo pode apresentar. Porém, quando olhamos para a simetria que a estrutura pode apresentar, podemos classificar os nanotubos em duas categorias: Os nanotubos podem apresentar simetria

aquiral (simórfica) ou quiral (não simórfica). Um nanotubo com simetria aquiral é aquele cuja imagem espelhada é idêntica à imagem original. Apenas dois tipos de nanotubos apresentam essa simetria: os nanotubos chamados *armchair*, mostrado na figura 6.4(a) e *zigzag* que é mostrado na figura 6.4(b). Os nomes são dados devido ao desenho formado pela seção reta do nanotubo. O outro tipo de nanotubo é aquele que apresenta simetria espiral cuja imagem espelhada não reproduz a imagem original e é chamado de nanotubo quiral.

6.2.1 Zona de Brillouin de SWCN

Da mesma forma que fizemos com a rede direta, devemos estudar algumas grandezas da rede recíproca. Como dissemos, a célula unitária de em SWCN é formada pelo paralelogramo formado pelo vetor quiral e pelo vetor translacional, como mostrado na figura 6.3. Desde que essa célula unitária possui $2N$ átomos de carbono, existem N pares de orbitais π ligantes e π^* anti-ligantes.

\vec{K}_1 e \vec{K}_2 são os dois vetores da rede recíproca associados à direção circunferencial e axial do tubo, respectivamente*. Desde que esses são vetores da rede recíproca, eles devem obedecer as seguintes relações com os vetores da rede direta: $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{i,j}$, onde, \vec{R}_i e \vec{K}_j são, respectivamente os vetores da rede direta e da rede recíproca. A partir dessas relações, mostramos no apêndice E que:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N} (mb_1 - nb_2) \quad (6.10)$$

A figura 6.5 mostra a zona de Brillouin de um nanotubo de carbono com índices (4, 2). A primeira zona de Brillouin desse material 1D são cada um dos segmentos de linha WW' . Uma vez que $N\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$ corresponde a um vetor da rede recíproca do grafeno 2D, dois vetores de onda que diferem por $N\vec{K}_1$ são equivalentes. Como não existem divisores comum entre t_1 e t_2 nenhum dos $N - 1$ vetores $\mu\vec{K}_1$, ($\mu = 1, 2, \dots, N - 1$) são vetores da rede recíproca do grafeno. Dessa forma os N vetores $\mu\vec{K}_1$ nos dá N vetores de onda discretos, \vec{k} , como indicado pelos 28 segmentos de retas na figura 6.5, que chegam das condições de contorno na direção de contorno na direção \vec{C}_h . O comprimento das linhas paralelas é $\frac{2\pi}{T}$ que é o comprimento

*Uma vez que o nanotubo é um sistema unidimensional, apenas \vec{K}_2 é vetor da rede recíproca. \vec{K}_1 tem valores quantizados devido as condições de contorno nessa direção

do primeira zona de Brillouin 1D. Na próxima seção, vamos ver como obter os N valores de \vec{k} (que dependem de m e n) discretos aplicando as condições de contorno na direção circunferencial do nanotubo.

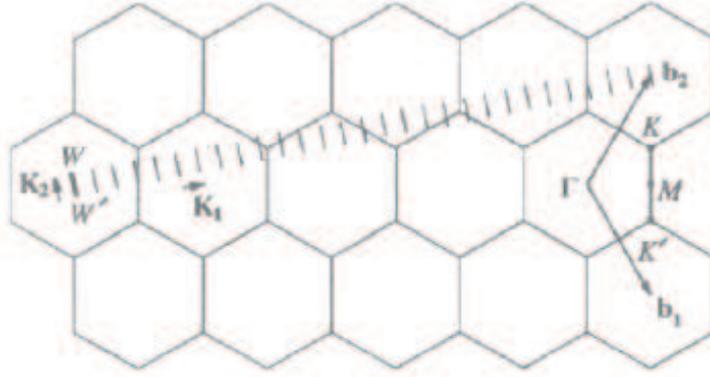


Figura 6.5: Exemplo da zona da Brillouin de um SWCN (4,2)

6.3 Propriedades Eletrônicas de Nanotubos de Carbono a Partir do Grafeno.

Como estamos fazendo, ao longo deste capítulo, obtendo as propriedades dos nanotubos a partir das propriedades do grafeno, agora, vamos ver como obter a dispersão de energia dos nanotubos à partir das dispersão 2D do grafeno. Para isso, devemos aplicar condições de contorno periódicas no vetor de onda associado com a direção circunferencial, dado pelo vetor \vec{C}_h e, com isso, os vetores de onda nessa direção tornam se quantizados. Por outro lado, os vetores de onda na direção de translação, associado à direção do vetor \vec{T} são contínuos para nanotubos infinitos.

6.3.1 Estrutura Eletrônica dos SWCN.

Como mostrado na seção anterior, a zona de Brillouin do SWCN é dada por N segmentos de reta WW' na direção do vetor \vec{K}_2 . Esses segmentos de reta WW' são separados por uma distância $|\vec{K}_1|$, na direção do vetor \vec{K}_1 . Dessa forma, a completa

dispersão de energia do SWCN é o conjunto das $2N$ (N π ligantes e N π^* anti-ligantes) dispersões ao longo dos segmentos de reta WW' , para cada um dos $\mu\vec{K}_1$ ($\mu = 0, 1, \dots, N - 1$)

Podemos obter a dispersão de energia dos SWCN a partir da dispersão 2D do grafeno, simplesmente aplicando condições de contorno periódicas de contorno na direção circunferencial do tubo. Enquanto na direção ao longo do tubo, o vetor de onda é contínuo, para nanotubos de comprimento infinito. Assim, a dispersão de energia dos nanotubos é um conjunto de cortes na dispersão de energia do grafeno, mostrada na figura 6.3. Desse modo, a relação de dispersão de energia de um SWCN é:

$$E_\mu(k) = E_{graf} \left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu\vec{K}_1 \right), \quad (\mu = 0, \dots, N - 1, e - \frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}) \quad (6.11)$$

onde, E_{graf} já foi calculado no apêndice D e vale:

$$E_{graf} = \pm \sqrt{1 + 4 \cos \left(\frac{3}{2} k_y a \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right)} \quad (6.12)$$

Em outras palavras, a equação 6.12 nos diz é que a completa dispersão do SWCN é um conjunto de cortes na dispersão do grafeno. Estes cortes são feitos na direção de \vec{K}_2 e cada corte é separado um do outro por uma distância de $|\vec{K}_1|$. Uma das mais instigantes propriedades dos SWCN, é a dependência do comportamento eletrônico em função da dupla (n, m) . Se para um determinado nanotubo, caracterizados pela dupla (n, m) , um dos segmentos de reta WW' passar pelo ponto $K(K')$, onde não existe gap, esse nanotubo terá comportamento metálico. Caso contrário, o nanotubo apresentará um gap e o SWCN será um semicondutor. Pode se mostrar teoricamente que se $(2n + m)$ for múltiplo de 3, o SWCN não apresentará gap [7]. Essa previsão também foi confirmado experimentalmente [5].

Podemos exemplificar essa propriedade olhando a dispersão de 2 SWCN. Primeiros vamos olhar a dispersão de um SWCN com índices $(5, 5)$, figura 6.6(a) que, conforme esperado não apresenta gap. No entanto, um SWCN com índice $(10, 0)$, cuja dispersão é mostrada na figura 6.6(b), apresenta um gap e se comporta como um semicondutor.

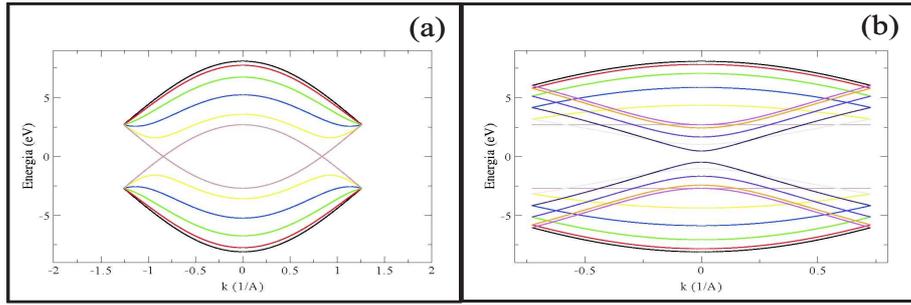


Figura 6.6: (a) Dispersão de energia de um nanotubo com índice (5,5) (metálico). (b) Dispersão de energia de um nanotubo (10,0), que apresenta um gap.

Devido à curvatura do nanotubo, o parâmetro de *hopping* é usado como 2,77 eV, que é bem estabelecido na literatura [7].

6.4 Acoplamento Spin Órbita em Nanotubos de Carbono

Acoplamento Spin Órbita em SWCN tem sido estudado em dois diferentes contextos. O primeiro tipo, é o acoplamento devido ao campo elétrico que tem origem na rede cristalina do SWCN. Um dos primeiros trabalhos que leva em conta esse tipo de efeito foi feito por Ando [16]. Nesse trabalho, Ando deriva explicitamente um Hamiltoniano efetivo, dentro da aproximação $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$, que inclui o acoplamento spin órbita, próximo dos pontos $K(K')$. O efeito do acoplamento spin órbita introduz termos análogos a um campo magnético nas direções circunferencial e axial, dando origem a um espécie de energia spin-Zeeman. Por causa desse termo, um potencial espalhador de longo alcance aparece em SWCN metálicos, que não estariam presentes na ausência de acoplamento spin órbita. Um resumo das descrições teóricas desse tipo acoplamento spin órbita pode ser encontrado em [17]. Mais recentemente, Chico *et al.*[12] modelam o SWCN com o Hamiltoniano *tight binding* empírico de Slater-Koster [14] incluindo orbitais sp^3 , empregando a parametrização Tománek-Louie do grafite [15] de modo a levar em conta o caráter discreto da rede. Os efeitos de curvatura também são incluídos nesse trabalho. Os autores mostram que a degenerescência de spin é quebrada em SWCN quirais, enquanto para SWCN aquirais essa degenerescência não é quebrada, de modo que o *spin splitting* depende

da simetria dos nanotubos [12].

O segundo contexto, ainda muito pouco estudado em SWCN, que é o tipo de acoplamento que estamos interessados, é o caso em que dois tipos de acoplamento spin órbita estão presentes. Esses dois tipos de acoplamento spin órbita têm origem em duas quebras de simetrias. O primeiro tipo de quebra de simetria é uma quebra de simetria espacial (troca de \vec{r} por $-\vec{r}$) e tem origem física em um campo elétrico externo aplicado perpendicularmente à direção axial do tubo. Esse acoplamento spin órbita é chamado de acoplamento Rashba e seu Hamiltoniano foi demonstrado explicitamente em [13]. O segundo tipo de quebra de simetria é a quebra de simetria temporal (troca de \vec{k} por $-\vec{k}$). Essa violação de simetria está intrinsecamente presente em SWCN devido à sua estrutura hexagonal [22], quando consideramos acoplamento entre segundos vizinhos. O cálculo desse Hamiltoniano pode ser encontrado em [20][22]. Devemos lembrar que esse acoplamento não é devido ao campo cristalino que foi descrito anteriormente, mas se deve apenas ao arranjo hexagonal dos átomos de carbono.

O interesse nesse tipo de estudo aumentou com a descoberta do efeito spin Hall (ESH) em grafeno [19][20]. A grande motivação no estudo do ESH é a possibilidade de poder manipular spins eletrônicos de um modo puramente elétrico, sem a necessidade de usar materiais magnéticos ou campo magnético externo, ou seja, esse efeito sugere o uso de grafeno (ou SWCN) como um gerador de corrente de spin [21]. As aproximações usadas para os resultados obtidos até agora, englobam apenas elétrons com energia próxima à energia de Fermi.

Neste capítulo, vamos, baseado no Hamiltoniano *tight binding* do grafeno com acoplamento spin órbita, calcular a dispersão de energia em SWCN. Os efeitos de curvatura não serão levados em conta, pois os raios do SWCN são muito maiores que a distância entre dois átomos de carbono. Veremos os efeitos das quebras de simetrias, em diferentes tipos de SWCN. Dentro disso, o Hamiltoniano do SWCN com acoplamento spin órbita é [19]:

$$\begin{aligned}
 H = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i - t \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j + \frac{2i}{\sqrt{3}} \left(\frac{V_{SO}}{3\sqrt{3}} \right) \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} c_i^\dagger \vec{\sigma} \cdot (\vec{d}_{k,j} \times \vec{d}_{i,k}) c_i \\
 + iV_R \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{z}} \cdot (\vec{\sigma} \times \vec{d}_{i,j}) c_j
 \end{aligned} \tag{6.13}$$

onde V_{SO} é a intensidade do acoplamento spin órbita intrínseco, V_R é a amplitude do acoplamento spin órbita e depende da amplitude do campo elétrico, $\vec{d}_{i,k}$ é o vetor que aponta do sítio k para o sítio i (um dos primeiros vizinhos de k) e σ são as matrizes de Pauli.

O primeiro termo é o termo de energia de sítio, o segundo termo é o termo de *hopping*. O terceiro termo é o termo de acoplamento spin órbita devido à estrutura hexagonal do grafeno. O quarto e último termo é o acoplamento spin órbita devido ao campo elétrico aplicado perpendicularmente ao eixo do nanotubo, o acoplamento Rashba. Uma demonstração rigorosa desse termo é encontrada em [17].

O Hamiltoniano 6.13 é escrito como soma de desses quatro termos:

$$H = H_{potencial} + H_{hopping} + H_{Rashba} + H_{Haldene} \quad (6.14)$$

Mostramos no apêndice F que H_{Rashba} pode ser escrito, na forma matricial, como:

$$= \Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i(A+B) \\ 0 & 0 & -i(A-B) & 0 \\ 0 & i(A^* - B^*) & 0 & 0 \\ i(A^* + B^*) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Psi_+ \otimes \Gamma_{++}$$

$$\Psi_- \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i(A^* - B^*) \\ 0 & 0 & -i(A^* + B^*) & 0 \\ 0 & i(A+B) & 0 & 0 \\ i(A-B) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Psi_- \otimes \Gamma_- \quad (6.15)$$

onde $A = V_R \left(e^{-i\frac{a}{2}k_y} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a - e^{ik_y a}\right) \right)$ e $B = V_R \sqrt{3} e^{-i\frac{a}{2}k_y} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right)$

o sinal \otimes indica um produto tensorial e é definido como:

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} A_{1,1}B & A_{1,2}B & \dots & A_{1,N}B \\ A_{2,1}B & A_{2,2}B & \dots & A_{2,N}B \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ A_{M,1}B & A_{M,2}B & \dots & A_{M,N}B \end{pmatrix} \quad (6.16)$$

O termo de *hopping*, $H_{hopping}$ é calculado no apêndice G e pode ser escrito, na forma matricial, como:

$$\begin{aligned}
& \Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \otimes \Gamma_+ \Psi_+ \\
& \Psi_-^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \otimes \Gamma_- \Psi_- \quad (6.17)
\end{aligned}$$

$$\text{onde } \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} = e^{-ik_y \cdot a} + 2e^{ik_y \frac{a}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right) \text{ e } \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} = e^{ik_y \cdot a} + 2e^{-ik_y \frac{a}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right)$$

O termo de acoplamento spin órbita devido à estrutura hexagonal, $H_{Haldene}$, é escrito, na mesma base que estamos usando, conforme mostrado no apêndice H, como:

$$\begin{aligned}
& \Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} -\frac{1}{3\sqrt{3}} V_{SO} f & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3\sqrt{3}} V_{SO} f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3\sqrt{3}} V_{SO} f & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{3\sqrt{3}} V_{SO} f \end{pmatrix} \otimes \Gamma_+ \Psi_{++} \\
& \Psi_-^\dagger \begin{pmatrix} \frac{1}{3\sqrt{3}} V_{SO} f & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3\sqrt{3}} V_{SO} f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3\sqrt{3}} V_{SO} f & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3\sqrt{3}} V_{SO} f \end{pmatrix} \otimes \Gamma_- \Psi_- \quad (6.18)
\end{aligned}$$

$$\text{onde } f = 2 \sum_{\vec{\delta}_a} \sin(\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a) = 2 \sin(k_x d) - 4 \sin\left(\frac{1}{2} k_x d\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y d\right) \text{ e } d = a\sqrt{3}$$

O termo de energia de sítio é diagonal e como o nanotubo é formado apenas com átomos de carbono, todos os elementos da diagonal têm o mesmo valor.

Note que todos os termos do Hamiltoniano estão em função de k_x, k_y . no entanto, esses vetores de onda não são bons números quânticos para o nanotubo. Os bons números quânticos para os nanotubos são k_{\parallel} , que é o vetor de onda na direção axial do nanotubo, e k_{\perp} , que é o vetor de onda na direção radial do nanotubo. Como já

dissemos, k_{\perp} é quantizado, enquanto k_{\parallel} é contínuo. Devemos relacionar à cada dupla de bons números quânticos k_{\perp} e k_{\parallel} a uma dupla de k_x e k_y . Essa correspondência depende dos números (n, m) que caracterizam o nanotubo. Para isso, note que o ângulo formado entre \vec{C}_h e k_x é θ , dado pela equação (6.7). Isso implica que k_{\perp} forma um ângulo θ com k_x . Dessa forma, o referencial k_{\perp}, k_{\parallel} é apenas uma rotação do referencial k_x, k_y por um ângulo θ . Com isso, temos:

$$\begin{aligned} k_x &= k_{\perp} \cos(\theta) - k_{\parallel} \sin(\theta) \\ k_y &= k_{\perp} \sin(\theta) + k_{\parallel} \cos(\theta) \end{aligned} \quad (6.19)$$

Com esse procedimento, temos que o Hamiltoniano que é uma matriz 8×8 , diagonal por blocos (além disso, o bloco superior é igual ao bloco inferior se substituirmos \vec{k} por $-\vec{k}$), que deve ser diagonalizado para cada um dos k_{\perp} discretos: $\left(k_{\perp}^q = \frac{2q\pi}{|C_h|}, q = 0, 1, \dots, N\right)$. Ou seja, como os dois blocos são iguais se trocarmos \vec{k} por $-\vec{k}$, basta diagonalizar apenas um dos blocos para $q = -N, -N+1, \dots, 0, 1, \dots, N$. Dessa forma, ao invés de diagonalizar N vezes uma matriz 8×8 , temos que diagonalizar $2N$ vezes uma matriz 4×4 .

6.5 Resultados

Os valores de V_R e V_{SO} não são bem estabelecidos na literatura. Kane and Mele [21] estimam V_R é da ordem de 0.5 mK, para um campo elétrico da ordem de $10^8 \frac{V}{m}$ e V_{SO} é da ordem de 2 K. Para esses valores, os efeitos estudados são extremamente pequenos nos níveis de energia, porém podem ser importantes nas propriedades de transporte. Nessa tese, como vamos estudar apenas os níveis de energia, vamos adotar valores maiores para ressaltar seus efeitos.

Primeiramente, para comparar com resultados conhecidos, vamos estudar um nanotubo sem nenhum tipo de acoplamento spin órbita. A figura (6.7) mostra a dispersão de um nanotubo (3, 3).

Como esperado, não há gap nesse tipo de estrutura. Podemos ver que próximo dos pontos nos quais a banda de condução toca a banda de valência, a dispersão é linear em relação a k .

Quando levamos em conta o acoplamento spin órbita intrínseco devido à estrutura hexagonal, um efeito interessante é observado. A figura 6.8 mostra os níveis de

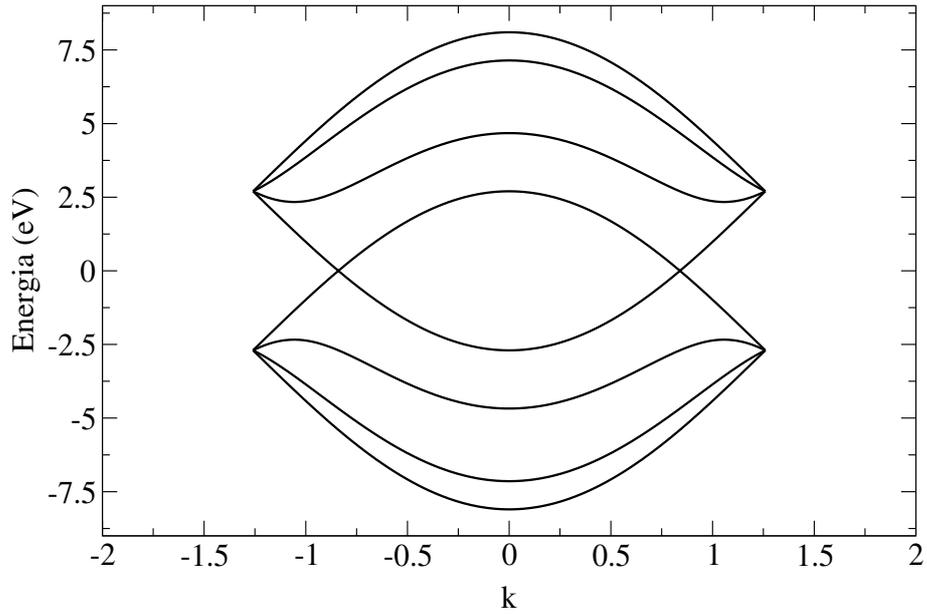


Figura 6.7: Dispersão de energia de um nanotubo (3,3) sem considerar nenhum tipo de acoplamento spin orbita

energia mais próximos da energia de Fermi de um nanotubo com índice (3,3), na ausência de campo elétrico ($V_R = 0$), para um acoplamento intrínseco de $V_{SO} = 0.5$ eV.

Observamos o aparecimento de um gap de 1 eV quando o acoplamento intrínseco é considerado. Abertura de gap em nanotubos supostamente metálicos já foram observados tanto teoricamente [23] quanto experimentalmente [24], porém em contextos diferentes (também sempre associados à quebra de simetrias). Note ainda que a figura 6.8 não remove a simetria de spin e temos duas bandas ligantes degeneradas (uma para spin *up* e outra para spin *down*) e duas bandas anti ligantes também degeneradas. Quando ligamos o campo elétrico, o valor de V_R toma um valor finito não nulo. A figura 6.9 mostra os níveis de energia do nanotubo (3,3) para $V_R = 0.25$ eV.

Dois efeitos podem ser observados: O primeiro efeito é que, ao invés de termos bandar degeneradas, temos 4 bandas não degeneradas indicando a quebra de degenerescência de spin. O segundo efeito é a redução do gap com o aumento da amplitude do campo elétrico. Uma informação importante é o comportamento da amplitude do gap em função de V_R (ou seja, em função do campo elétrico), para vários valores

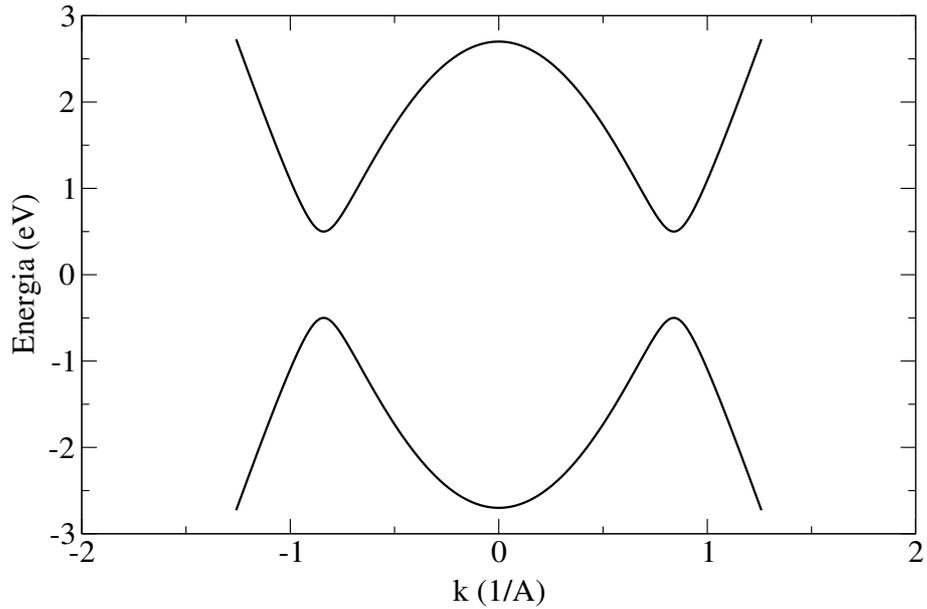


Figura 6.8: Dispersão de energia de um nanotubo (3,3) com acoplamento spin orbita intrínseco, $V_{SO} = 0.5$ eV. na ausência de campo elétrico.

de V_{SO} . Essa evolução é mostrado na figura 6.10 para nanotubos com índices (3,3). Podemos observar que a amplitude do gap decresce linearmente com o aumento da amplitude do campo elétrico até o completo fechamento do gap.

Esse comportamento é **exatamente o mesmo** para **qualquer** nanotubo supostamente metálico ($2n+m$ múltiplo de 3). O fato de qualquer nanotubo supostamente metálico apresentar o mesmo comportamento do gap em função do campo elétrico pode ser explicado do seguinte modo: Se o nanotubo é metálico, significa que uma das fatias passa pelo ponto K(K'). Podemos resolver os Hamiltoniano 6.13 próximo do ponto K analiticamente e escrever o gap como (ver apêndice I):

$$\Delta = 2V_{SO} - 3V_R \quad (6.20)$$

De fato, na figura (6.10) podemos observar que a relação 7.1 é obedecida. Além disso, o gap é calculado sempre entre os mesmos níveis de energias, ou seja, para todos os valores de V_R , o gap ocorre para níveis com mesmo q . Por outro lado, quando SWCN não metálicos são considerados, a situação muda completamente. Uma expressão analítica simples não é possível uma vez que o ponto \vec{k} no qual ocorre o gap não pode ser determinado *a priori*. A amplitude do gap deve ser,

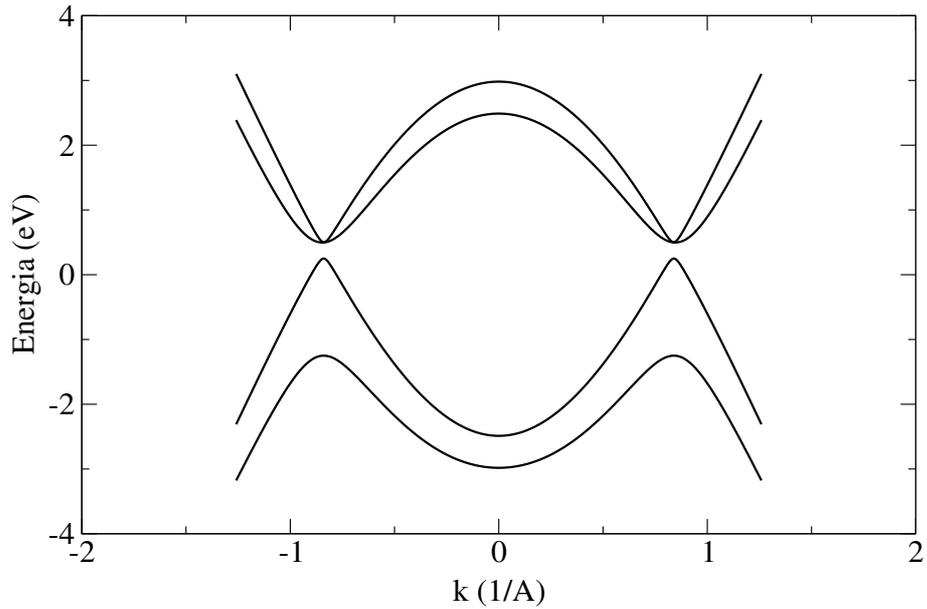


Figura 6.9: Dispersão de energia de um nanotubo (3,3) com acoplamento spin orbital intrínseco, $V_{SO} = 0.5$ eV e $V_R = 0.25$ eV.

então, calculada numericamente. Como primeiro exemplo, a amplitude do gap em função de V_R de um SWCN com índices (4,2), que, na ausência de acoplamento de spin orbital, já apresentaria gap, é mostrado na figura (6.11). Na figura também são mostrados alguns q 's nos quais o gap é calculado.

A figura (6.12) mostra o mesmo tipo de gráfico da figura (6.11) para um nanotubo com índices (5,3) que também apresentaria gap na ausência da acoplamento spin orbital.

O comportamento comum aos dois exemplos mostrados (e que foi verificado em todos os casos calculados e que não são mostrados) é a diminuição do gap para campos elétricos baixos (baixos V_R) até o completo fechamento do gap (em geral, o fechamento do gap não é linear como no caso dos nanotubos metálicos). Porém, diferente dos nanotubos que seriam metálicos na ausência de acoplamento spin orbital, com o aumento da amplitude de V_R , observamos novamente a abertura do gap. Aumentando ainda mais a amplitude do campo elétrico, o comportamento nos dois exemplos mostrados são completamente diferentes e não apresenta nenhum padrão universal para nenhum SWCN não metálico. Porém as propriedades elétricas podem ser moduladas.

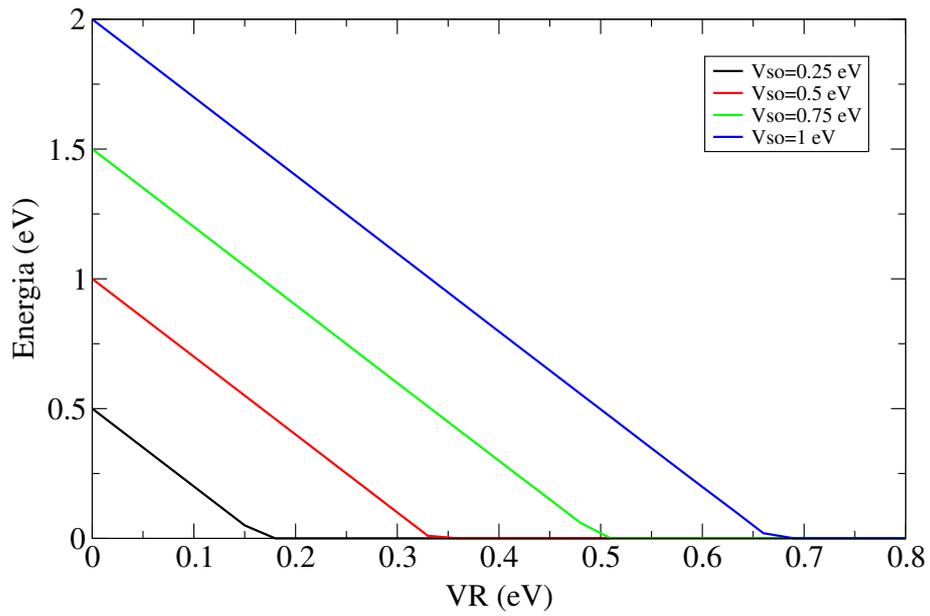


Figura 6.10: Evolução do gap em função do campo elétrico para: $V_{SO} = 0.25$ eV (preto), $V_{SO} = 0.5$ eV (vermelho), $V_{SO} = 0.75$ eV (verde) e $V_{SO} = 1.0$ eV (azul). O caso mostrado é para o nanotubos (3,3).

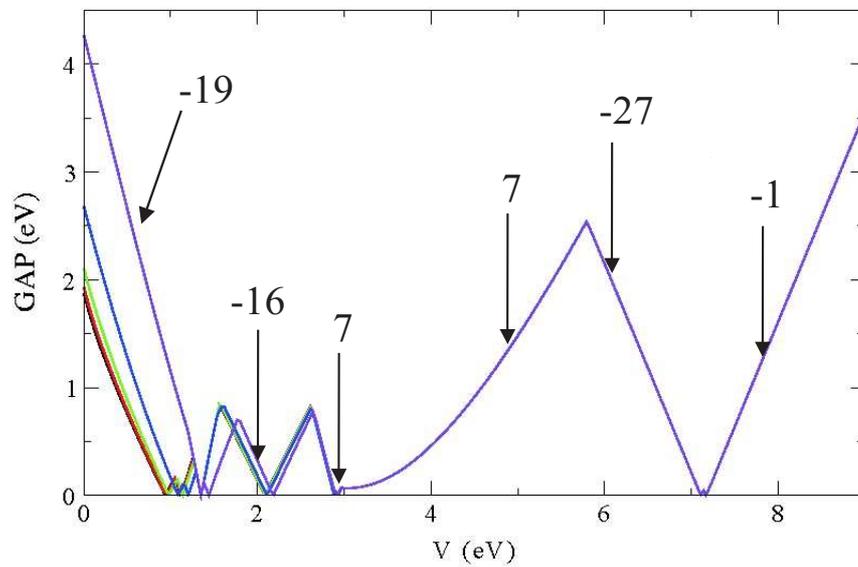


Figura 6.11: Evolução do gap em função do campo elétrico para: $V_{SO} = 0$ eV (preto) $V_{SO} = 0.25$ eV (vermelho), $V_{SO} = 0.5$ eV (verde), $V_{SO} = 0.75$ eV (azul) e $V_{SO} = 1.0$ eV (violeta). O caso mostrado é para o nanotubos (4,2).

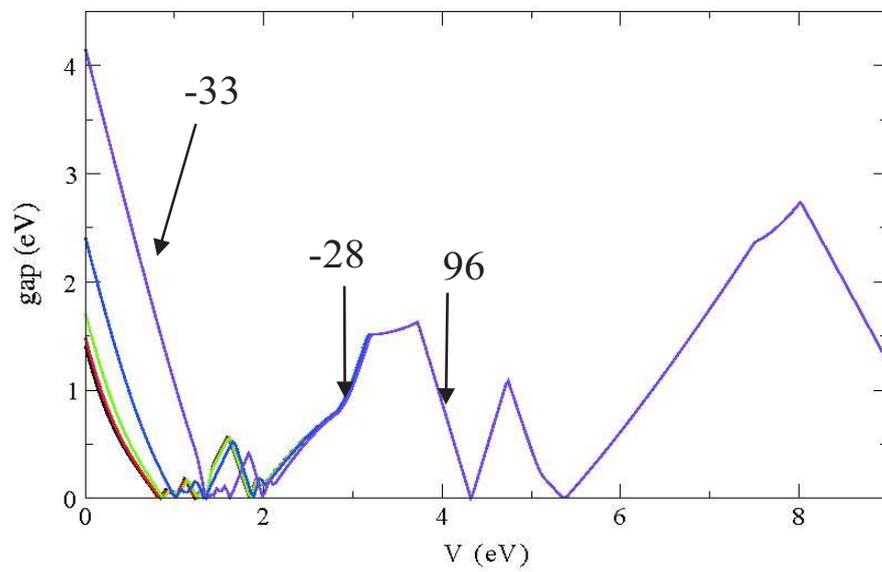


Figura 6.12: Evolução do gap em função do campo elétrico para: $V_{SO} = 0$ eV (preto) $V_{SO} = 0.25$ eV (vermelho), $V_{SO} = 0.5$ eV (verde), $V_{SO} = 0.75$ eV (azul) e $V_{SO} = 1.0$ eV (violeta). O caso mostrado é para o nanotubos (5,3).

Bibliografia

- [1] Sumio Iijima, *Nature*, **354**, 56, (1991).
- [2] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, *Science*, **308**, 838, (2005).
- [3] S.M.Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrel, R.H. Hauge, R.E.Smalley, R.B. Weismann, **298**, 2361, (2005)
- [4] H. Htoon, M.J. O'Connell, P.J. Cox, S.K. Doorn, V.I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 027401, (2004).
- [5] Teri Wang Odom, Jin-Lin Huang, Philip Kim and Charles M. Lieber, *Nature*, **391**, 62, (1998).
- [6] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204, (1992)
- [7] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [8] T.A. Edison, *US Patent* 470, 925, (1892). (*issue March 15, 1892*)
- [9] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain and H.A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, (Spring-Verlag, Berlin, 1988), Vol.5 of *Spring Series in Material Sciences*
- [10] Tsuneya Ando *Advances in Solid State Physics*, **43**,3, (2003).
- [11] M. Endo *Mecanisme de croissance en phase vapeur de fibres de carbone*. PhD Thesis, *University of Orleans*, France, (1975).

- [12] L. Chico, M.P. López-Sancho and M.C. Muñoz *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 176402, (2004).
- [13] A De Martino and R. Egger *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 5523, (2005).
- [14] J.C. Slater and J.F. Koster, *Phys. Rev.*, **94**, 1498, (1954).
- [15] D. Tománek and S.G. Louie, *Phys. Rev. B*, **37**, 8327, (1988).
- [16] Tsuneya Ando, *Journal of the Physical Society of Japan*, **69**, 6, 1757, (2000).
- [17] A. De Martino, R. Egger, F Murphy-Armando and K. Hallberg *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** S1437, (2004).
- [18] A. De Martino, R. Egger, K. Hallberg and C.A. Balseiro, *Phys. Rev. Lett.*, bf 88, 20, 206402, (2002).
- [19] L. Sheng, D.N. Sheng, C.S. Ting and F.D.M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 136602 (2005).
- [20] C.L. Kane and E.J. Mele, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 146802, (2005).
- [21] C.L. Kane and E.J. Mele, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 226801, (2005).
- [22] F.D.M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 18, (1988).
- [23] Paul Delaney, Hyung Joon Choi, Jisoon Ihm, Steven G. Louise and Marvin L. Cohen, *Nature*, **39**, 466, (1998).
- [24] Min Ouyang, Jin-Lin Huang, Chin Li Cheung and Charles M. Lieber, *Science*, **292**, 702, (2001).

Capítulo 7

Conclusão

As propriedades eletrônicas de sistemas nanométricos têm recebido extrema atenção tanto do ponto de vista do entendimento dos seus aspectos fundamentais quanto do ponto de vista de possíveis aplicações de determinados sistemas para fins tecnológicos. Certamente, como na maioria das frentes científicas, o número de questões em aberto ou apenas parcialmente respondidas ainda é grande.

Nesse trabalho, nos focamos no estudo das propriedades eletrônicas de alguns sistemas de dimensões nanométricas que estão entre os temas mais recorrentes na busca pela compreensão das propriedades onde os efeitos quânticos devem ser levados em conta. Mais especificamente:

No capítulo 2 estudamos as propriedades de localização da função de onda em moléculas de DNA. Nesse capítulo, motivados pelo caloroso debate sobre a natureza condutora do DNA, propusemos um modelo de correlação, isolamos e exploramos suas consequências no grau de localização da função de onda. A correlação proposta é o emparelhamento de base, no qual o sistema que estamos estudando é formado por duas cadeias (completamente aleatória e sem nenhum tipo de correlação ao longo das cadeias). Essas cadeias são formadas por quatro tipos de bases, C, G, A e T e a correlação por nós proposta exige que as cadeias sejam complementares, ou seja, impomos que se o i -ésimo sítio de uma das cadeias for A(C), o i -ésimo sítio da outra cadeia deve ser T(G). Exploramos os efeitos dessa correlação no grau de localização da função de onda. Dois diferentes aspectos foram explorados. Com a parametrização apropriada, simulamos os efeitos da correlação no grau de localização da função de onda na molécula de DNA. Com essa parametrização, a Razão de

Participação para uma banda de energia, é cerca de quatro vezes maior quando a correlação é imposta. Salientamos que para esses parâmetros que simulam o DNA, não há uma real transição de estados localizados-delocalizados, mas sim um aumento significativo do grau de localização da função de onda. Nessa banda, encontramos funções de onda delocalizadas por mais de mil pares de base quando a correlação é considerada e, quando a constrição é relaxada, a função de onda (na mesma região de energia) é localizada em pouca centenas de pares de base. Ainda nesse sentido, com a parametrização apropriada, nos focamos numa molécula de DNA bastante interessante que é o Poly(C)-Poly(G) DNA. Essa molécula é construída exatamente da mesma forma que a cadeia anterior, com a única diferença que ao invés de ter as quatro bases, possui apenas as bases C e G. Nesse caso, o efeito é ainda mais drástico. A Razão de Participação é cerca de dez vezes maior, para uma banda de energia, quando a correlação é considerada. Nesse caso, a função de onda é delocalizada por aproximadamente $1\mu m$. O segundo aspecto que consideramos é que para um determinado conjunto de parâmetros, que não simulam a molécula de DNA, a Razão de Participação atinge $\frac{2}{3}$ o que sugere que, para esse conjunto de parâmetros, existe uma transição de estados localizados-delocalizados.

Ainda no capítulo 2, investigamos, dentro do modelo do emparelhamento de bases, os efeitos de defeitos no grau de localização da função de onda. Os defeitos são representados por quebra na ligação entre os pares de bases complementares. Mostramos que se a concentração de defeitos supera 15%, o efeito do emparelhamento de bases é anulado.

No capítulo 3, estudamos um sistema 2D desordenado. Esses sistemas deveriam só deveriam apresentar estados localizados. No entanto, recentes resultados experimentais mostram uma transição metal-isolante em uma amostra de *GaAs/AlGaAs* com alta densidade de pontos quânticos. No intuito de explicar os resultados experimentais, propusemos um modelo minimamente realista de correlação. Nesse modelo, o sistema possui dois tipos de sítio: Um representando a *wetting layer* (*GaAs/AlGaAs*) e outro representando os pontos quânticos. O modelo de correlação que propusemos é a proibição de dois pontos quânticos serem primeiros vizinhos. Do ponto de vista estrutural, o efeito da correlação pode ser observado olhando tanto a rede direta quanto olhando para a rede recíproca. Quando a correlação é relaxada, a rede direta exhibe formação de *clusters* enquanto, quando a correlação é levada em

conta, podemos ver a formação de "cristais quânticos", em especial, observamos a formação de fios. Olhando a rede recíproca, o efeito da correlação também pode ser observada. No sistema sem correlação, vemos apenas picos em $(0,0)$, $(2\pi,0)$, $(0,2\pi)$ e $(2\pi, 2\pi)$, que têm origem da rede hospedeira. No entanto, quando a correlação é imposta, a formação dos "cristais quânticos" originam quatro picos satélites em (π, π) , $(\pi, 3\pi)$, $(3\pi, \pi)$ e $(3\pi, 3\pi)$.

Em relação à estrutura eletrônica, a correlação proposta aumenta três vezes o valor da Razão de Participação quando comparada com o sistema sem correlação. Embora esse efeito possa ser significativo nas propriedades de transporte, para nenhum dos conjuntos de parâmetros testados, encontramos uma real transição de estados localizados-delocalizados.

No capítulo 4, olhamos para uma outra molécula bastante interessante: os nanotubos de carbono. Mais especificamente, olhamos os efeitos do acoplamento spin-órbita nos estados eletrônicos dos nanotubos de carbono. Consideramos dois tipos de acoplamento spin-órbita: Um devido a um campo elétrico externo aplicado perpendicularmente ao eixo axial do tubo, que chamamos de Rashba, e outro, devido ao arranjo hexagonal dos átomos de carbono nos nanotubos, que chamamos de acoplamento intrínseco. O primeiro tipo de acoplamento viola explicitamente a simetria espacial (troca de \vec{r} por $-\vec{r}$), enquanto o segundo tipo viola explicitamente a simetria temporal (troca de \vec{k} por $-\vec{k}$).

Quando apenas o acoplamento spin-órbita intrínseco é considerado, observamos a abertura de um gap (se o nanotubo não tiver gap na ausência de acoplamento spin-órbita) ou o aumento da amplitude do gap (se o nanotubo já apresentar gap na ausência de acoplamento spin-órbita). No entanto, a degenerescência de spin não é removida. Assim que o campo elétrico é ligado, a amplitude do gap começa a diminuir e a degenerescência de spin é quebrada. Podemos classificar os efeitos dos acoplamentos spin-órbita em duas categorias. Se, na ausência de qualquer acoplamento spin-órbita, o nanotubo não apresentar gap, a amplitude do gap depende de forma universal em função da amplitude do acoplamento Rashba (ou seja, da amplitude do campo elétrico externo). Essa dependência é:

$$\Delta = 2V_{SO} - 3V_R \quad (7.1)$$

onde Δ é a amplitude do gap, V_{SO} é a amplitude do acoplamento spin-órbita

intrínseco e V_R é a amplitude do acoplamento spin-órbita Rashba e é diretamente proporcional ao campo elétrico externo.

Por outro lado, quando o nanotubo já apresenta gap na ausência da acoplamento spin-órbita, não existe nenhum comportamento típico e depende fortemente da quiralidade do nanotubo.

Esse tipo de comportamento abre possibilidades de aplicação dos nanotubos para manipulação de spin sem o uso de campo magnético e, com isso, pode se cogitar o uso de nanotubos como filtro de spin.

Por fim, nessa tese foram estudados três dos mais auspiciosos materiais para reiventarmos a eletrônica do século XXI. Mecanismos físicos diferentes explicam as propriedades eletrônicas nos diferentes sistemas, mas em todos os casos a manipulação dessas propriedades é pelo menos parcialmente possível, sugerindo implicitamente estratégias de implementação, desde o uso de sequenciamento de moléculas de DNA para modificar sua condutividade e ao mesmo tempo programar sua auto-formação, passando pela variação da concentração - e talvez a forma - de pontos quânticos auto formados e chegando à manipulação local de nanotubos de carbono por meio de campos externos.

Apêndice A

Solução do Hamiltoniano *tight binding* em uma barra composta por N fatias infinitesimais

O Hamiltoniano de uma barra composta por N fatias infinitesimais de uma barra, dentro da aproximação *tight binding* é dado por:

$$H = \varepsilon_L a_L + \mathbf{V} a_{L-1} + \mathbf{V} a_{L+1} = E a_L \quad (\text{A.1})$$

, onde ε_L é a energia de sítio da L -ésima fatia, V é a matriz de *hopping* que liga duas fatias adjacentes e a_L é o vetor que contém os valores da função de onda na L -ésima fatia. Multiplicando ambos os lados de A.1 por \mathbf{V}^{-1} , temos:

$$\mathbf{V}^{-1} \varepsilon_L a_L + a_{L-1} + a_{L+1} = \mathbf{V}^{-1} E a_L \quad (\text{A.2})$$

Manipulando a equação A.2, temos:

$$a_{L+1} = \mathbf{V}^{-1} (E - \varepsilon_L) a_L - a_{L-1} \quad (\text{A.3})$$

Apêndice B

Solução do Hamiltoniano *Tight Binding* de Cadeias Duplas

A equação de Schrödinger é:

$$H|\Psi\rangle = E\Psi\rangle \quad (\text{B.1})$$

O Hamiltoniano que queremos resolver é o Hamiltoniano *tight binding* de uma cadeia dupla:

$$H = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 (\epsilon_{i,j} |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i,j}| + V |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i+1,j}| + V |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i-1,j}| \\ + V' |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i,j+1}| + V' |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i,j-1}|) \quad (\text{B.2})$$

Vamos expandir a função de onda, $|\Psi\rangle$, na base das funções de onda *tight binding* ($|\psi_{i,j}\rangle$):

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 a_{i,j} |\psi_{i,j}\rangle \quad (\text{B.3})$$

Aplicando as equações (B.3) e (B.2) em (B.1), temos:

$$H|\Psi\rangle = \left(\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 \epsilon_{i,j} |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i,j}| \right) \sum_{i'=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j'=1}^2 a_{i',j'} |\psi_{i',j'}\rangle +$$

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i+1,j}| + V |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i-1,j}| \right) \sum_{i'=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j'=1}^2 a_{i',j'} |\psi_{i',j'}\rangle + \\
& \left(\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i,j+1}| + V |\psi_{i,j}\rangle \langle \psi_{i,j-1}| \right) \sum_{i'=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j'=1}^2 a_{i',j'} |\psi_{i',j'}\rangle \\
& = E \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 a_{i,j} |\psi_{i,j}\rangle
\end{aligned} \tag{B.4}$$

Essa equação pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
H|\Psi\rangle &= \sum_{i'=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j'=1}^2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 \epsilon_{i,j} a_{i',j'} |\psi_{i,j}\rangle \delta_{i,i'} \delta_{j,j'} + \\
& \sum_{i'=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j'=1}^2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V a_{i',j'} |\psi_{i,j}\rangle \delta_{i+1,i'} \delta_{j,j'} + \sum_{i'=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j'=1}^2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V a_{i',j'} |\psi_{i,j}\rangle \delta_{i-1,i'} \delta_{j,j'} + \\
& \sum_{i'=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j'=1}^2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V' a_{i',j'} |\psi_{i,j}\rangle \delta_{i,i'} \delta_{j+1,j'} + \sum_{i'=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j'=1}^2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V' a_{i',j'} |\psi_{i,j}\rangle \delta_{i,i'} \delta_{j-1,j'} = \\
& \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 \epsilon_{i,j} a_{i,j} |\psi_{i,j}\rangle + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V a_{i+1,j} |\psi_{i+1,j}\rangle + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V a_{i-1,j} |\psi_{i-1,j}\rangle + \\
& \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V' a_{i,j+1} |\psi_{i,j+1}\rangle + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V' a_{i,j-1} |\psi_{i,j-1}\rangle = E \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 a_{i,j} |\psi_{i,j}\rangle
\end{aligned} \tag{B.5}$$

Aplicando $\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 \langle \psi_{i,j}|$ em ambos os lados a equação, temos:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 \epsilon_{i,j} a_{i,j} + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V a_{i+1,j} + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V a_{i-1,j} + \\
& \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V' a_{i,j+1} + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 V' a_{i,j-1} = E \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^2 a_{i,j}
\end{aligned} \tag{B.6}$$

Essa equação pode ser escrita na forma matricial:

$$\begin{bmatrix}
 \epsilon_{1,1} & V & 0 & 0 & \dots & 0 & V' & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 V & \epsilon_{2,2} & V & 0 & \dots & 0 & 0 & V' & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 0 & V & \epsilon_{3,3} & V & \dots & 0 & 0 & 0 & V' & 0 & \dots & 0 \\
 0 & 0 & V & \epsilon_{4,4} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & V' & \dots & 0 \\
 \vdots & \vdots \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \epsilon_{N',N'} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & V' \\
 V' & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \epsilon_{N'+1,N'+1} & V & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 0 & V' & 0 & 0 & \dots & 0 & V & \epsilon_{N'+2,N'+2} & V & 0 & \dots & 0 \\
 0 & 0 & V' & 0 & \dots & 0 & 0 & V & \epsilon_{N'+3,N'+3} & V & \dots & 0 \\
 0 & 0 & 0 & V' & \dots & 0 & 0 & 0 & V & \epsilon_{N'+4,N'+4} & \dots & 0 \\
 \vdots & \vdots \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & V' & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \epsilon_{N,N}
 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} a_{1,1} \\ a_{2,1} \\ a_{3,1} \\ a_{4,1} \\ \vdots \\ a_{N',1} \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} a_{1,1} \\ a_{2,1} \\ a_{3,1} \\ a_{4,1} \\ \vdots \\ a_{N',1} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} a_{1,2} \\ a_{2,2} \\ a_{3,2} \\ a_{4,2} \\ \vdots \\ a_{N',2} \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} a_{1,2} \\ a_{2,2} \\ a_{3,2} \\ a_{4,2} \\ \vdots \\ a_{N',2} \end{bmatrix}$$

Onde definimos $N' = \frac{N}{2}$

Essa equação matricial é uma equação de auto-valores/auto-vetores, ou seja, resolver o Hamiltoniano (B.2) é o mesmo que diagonalizar a matriz acima. Para isso, usamos a subrotina EVESF da LAPACK de diagonalização de matrizes.

Apêndice C

Cálculo da Transformada de Fourier em 2D

A transformada de Fourier em 2D é definida da seguinte forma:

$$F(k_x, k_y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{C.1})$$

, onde $f(x, y)$ é conhecido como fator de forma e depende de cada tipo de material e determina os valores $F(k_x, k_y)$, no entanto, para esse trabalho, estamos interessados nos valores relativos da função e esses não dependem da escolha de $f(x, y)$ e usaremos $f(x, y) = 1$, para sítios do tipo ponto quântico e $f(x, y) = -1$ para sítio do tipo *wetting layer*.

No caso da rede discreta, a equação C.1 é escrita como:

$$F_{n,m} = \sum_p^N \sum_q^N f_{p,q} e^{-i(qn+pm)} = \sum_p^N \sum_q^N f_{p,q} [\cos(qn + pm) + i \sin(qn + pm)] \quad (\text{C.2})$$

A rede recíproca é dada pelo módulo quadrado da transformada de Fourier, $|F_{n,m}|^2$. A equação C.2 pode ser separada em uma parte real e uma imaginária:

$$F_{n,m} = Re + i.Imag \quad (\text{C.3})$$

, onde $Re = \sum_p^N \sum_q^N f_{p,q} [\cos(qn + pm)]$ e $Imag = \sum_p^N \sum_q^N f_{p,q} [\sin(qn + pm)]$. De modo que a rede, mostrada no espaço recíproco é:

$$T_{n,m} = F_{n,m} F_{n,m}^* = Re^2 + Imag^2 \quad (\text{C.4})$$

Apêndice D

Solução do Hamiltoniano *Tight Binding* do Grafeno

Podemos escrever o termo de *hopping* como:

$$H_{\text{hopping}} = -t \left(\sum_{\vec{\delta}_a} c_{B, \vec{r} + \vec{\delta}_a}^\dagger c_{A, \vec{r}} + c_{A, \vec{r} - \vec{\delta}_a}^\dagger c_{B, \vec{r}} \right) \quad (\text{D.1})$$

Onde usamos $\varepsilon = 0$ eV.

Como a função de onda deve ser escrita como funções de Bloch, os operadores de criação e aniquilação podem ser escritos como:

$$c_{A, \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_A \quad c_{A, \vec{r}}^\dagger = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_A^\dagger \quad (\text{D.2})$$

e

$$c_{B, \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_B \quad c_{B, \vec{r}}^\dagger = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_B^\dagger \quad (\text{D.3})$$

De forma que podemos escrever H_{hopping} como:

$$-t \left(\sum_{\vec{\delta}_a} \psi_B^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \psi_A + \psi_A^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \psi_B \right) \quad (\text{D.4})$$

Escrevendo na forma matricial, temos:

$$\begin{pmatrix} \psi_A & \psi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

Os vetores δ_a são conhecidos e são:

$$\vec{\delta}_1 = a(0, 1) \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2} = (\sqrt{3}, -1) \quad \vec{\delta}_3 = \frac{a}{2} = (-\sqrt{3}, -1) \quad (\text{D.6})$$

De forma que temos $\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a$:

$$\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1 = ak_y \quad \vec{k} \cdot \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}k_x - k_y) \quad \vec{k} \cdot \vec{\delta}_3 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}k_x - k_y) \quad (\text{D.7})$$

Com isso, podemos calcular:

$$\sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} = e^{-ik_y a} + 2e^{ik_y \frac{a}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \quad (\text{D.8})$$

Com isso, temos uma matriz 2×2 que pode ser diagonalizada exatamente e a dispersão de energia pode ser escrito exatamente como:

$$E = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right)} \quad (\text{D.9})$$

Apêndice E

Cálculo dos Vetores da Rede Recíproca do SWCN.

Vamos começar o cálculo usando as seguintes relações:

$$\begin{aligned}\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 &= 2\pi, & \vec{T} \cdot \vec{K}_1 &= 0 \\ \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 &= 0, & \vec{T} \cdot \vec{K}_2 &= 2\pi\end{aligned}\tag{E.1}$$

Como já vimos no corpo da tese:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2\tag{E.2}$$

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2\tag{E.3}$$

Escrevendo:

$$\vec{K}_1 = \alpha_1\vec{b}_1 + \beta_1\vec{b}_2\tag{E.4}$$

$$\vec{K}_2 = \alpha_2\vec{b}_1 + \beta_2\vec{b}_2\tag{E.5}$$

Calculando as equações E.1 em termos das grandezas E.2, E.3, E.4 e E.5 e usando que $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{i,j}2\pi$, temos:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot (\alpha_1\vec{b}_1 + \beta_1\vec{b}_2) = 2\pi = 2\pi(n\alpha_1 + m\beta_1)\tag{E.6}$$

$$\vec{T} \cdot \vec{K}_1 = (t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2) \cdot (\alpha_1 \vec{b}_1 + \beta_1 \vec{b}_2) = 0 = t_1 \alpha_1 + t_2 \beta_1 \quad (\text{E.7})$$

De modo que:

$$\begin{aligned} n\alpha_1 + m\beta_1 &= 1 \\ t_1 \alpha_1 + t_2 \beta_1 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

Isolando α_1 e β_1 , temos:

$$\alpha_1 = \frac{-t_2}{mt_1 - nt_2}, \quad \beta_1 = \frac{t_1}{mt_1 - nt_2} \quad (\text{E.9})$$

Também temos:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot (\alpha_2 \vec{b}_1 + \beta_2 \vec{b}_2) = 2\pi = 2\pi (n\alpha_2 + m\beta_2) \quad (\text{E.10})$$

$$\vec{T} \cdot \vec{K}_2 = (t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2) \cdot (\alpha_2 \vec{b}_1 + \beta_2 \vec{b}_2) = 0 = t_1 \alpha_2 + t_2 \beta_2 \quad (\text{E.11})$$

Dessa forma:

$$\alpha_2 = \frac{m}{mt_1 - nt_2}, \quad \beta_2 = \frac{n}{mt_1 - nt_2} \quad (\text{E.12})$$

Usando que $t_1 = \frac{2m+n}{d_r}$ e $t_2 = -\frac{2n+m}{d_r}$, temos:

$$mt_1 - nt_2 = 2 \frac{(m^2 + n^2 + mn)}{d_r} = N \quad (\text{E.13})$$

O que, finalmente nos dá:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2) \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N} (m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad (\text{E.14})$$

Apêndice F

Cálculo do Hamiltoniano de Acoplamento Spin Órbita Rashba

Podemos escrever o Hamiltoniano H_{Rashba} como[1]:

$$\begin{aligned} H_{Rashba} = & i \left(\frac{V_R}{a} \right) \sum_{\vec{\delta}_a} c_{B, \vec{r} + \vec{\delta}_a}^\dagger \vec{\sigma} \cdot (\hat{z} \times \vec{\delta}_a) c_{A, \vec{r}} \\ & - i \left(\frac{V_R}{a} \right) \sum_{\vec{\delta}_a} c_{A, \vec{r} - \vec{\delta}_a}^\dagger \vec{\sigma} \cdot (\hat{z} \times \vec{\delta}_a) c_{B, \vec{r}} \end{aligned} \quad (F.1)$$

Devido à quebra de simetria introduzida pelo acoplamento Spin-Órbita intrínseco, devemos escrever os operadores de criação e aniquilação, em termos de funções de Bloch, para vetores de onda k e $-k$, dessa forma, devemos escrever os operadores de criação, como:

$$c_{A, \vec{r}} = \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{A+} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{A-} \right) \quad (F.2)$$

e

$$c_{B, \vec{r}} = \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{B+} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{B-} \right) \quad (F.3)$$

Onde ψ_{A+} (ψ_{B+}) é o módulo da função de onda do elétron do átomo de carbono A (B) com vetor de onda k , enquanto ψ_{A-} (ψ_{B-}) é o módulo da função de onda do elétron de carbono A (B) com vetor de onda $-k$.

Definindo um novo vetor:

$$\vec{u}_a \equiv \frac{V_R}{a} (\hat{z} \times \vec{\delta}_a) \quad (\text{F.4})$$

Então,

$$\begin{aligned} & i \sum_{\vec{\delta}_a} \left(\psi_{B+}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{\delta}_a)} + \psi_{B-}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{\delta}_a)} \right) \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \left(\psi_{A+}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \psi_{A-}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right) \\ & i \sum_{\vec{\delta}_a} \left(-\psi_{A+}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{\delta}_a)} + \psi_{A-}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{\delta}_a)} \right) \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \left(\psi_{B+}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \psi_{B-}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right) \\ & = i \sum_{\vec{\delta}_a} \left(-\psi_{A+}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \psi_{B+} + \psi_{B+}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \psi_{A+} \right) \\ & + i \sum_{\vec{\delta}_a} \left(-\psi_{A-}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \psi_{B-} + \psi_{B-}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \psi_{A-} \right) \end{aligned} \quad (\text{F.5})$$

ou, na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \psi_{A+}^\dagger & \psi_{B+}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \\ i \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{A+} \\ \psi_{B+} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \psi_{A-}^\dagger & \psi_{B-}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \\ i \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{A-} \\ \psi_{B-} \end{pmatrix} \quad (\text{F.6})$$

Vamos definir duas novas matrizes:

$$\sigma_+ \equiv \frac{1}{2} (\sigma_x + i\sigma_y) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{F.7})$$

$$\sigma_- \equiv \frac{1}{2} (\sigma_x - i\sigma_y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{F.8})$$

Com essas novas matrizes podemos escrever:

$$\begin{aligned} & \Psi_+^\dagger \left(-i \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \otimes \sigma_+ + i \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \otimes \sigma_- \right) \Psi_{++} \\ & \Psi_-^\dagger \left(-i \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \otimes \sigma_+ + i \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a \otimes \sigma_- \right) \Psi_- \end{aligned} \quad (\text{F.9})$$

onde $\Psi_+(\Psi_-)$ são os vetores que possuem os módulos das funções com vetor de onda $k(-k)$

Lembrando que $\vec{\delta}_1 = a(0, 1)$, $\vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1)$, $\vec{\delta}_3 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, -1)$, podemos calcular cada um dos vetores \vec{u}_a :

$$\vec{u}_a = \begin{cases} \vec{u}_1 = ua(-1, 0) \\ \vec{u}_2 = \frac{ua}{2}(1, \sqrt{3}) \\ \vec{u}_3 = \frac{ua}{2}(1, -\sqrt{3}) \end{cases} \quad (\text{F.10})$$

De forma que também podemos calcular cada um dos $\vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a$:

$$\vec{\sigma}_a \cdot \vec{u}_a = \begin{cases} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_1 = ua\sigma_x \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_2 = \frac{ua}{2}(\sigma_x + \sqrt{3}\sigma_y) \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_3 = \frac{ua}{2}(\sigma_x - \sqrt{3}\sigma_y) \end{cases} \quad (\text{F.11})$$

E também cada um dos vetores $\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a$

$$\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a = \begin{cases} \vec{k} \cdot \vec{\delta}_1 = ak_y \\ \vec{k} \cdot \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}k_x - k_y) \\ \vec{k} \cdot \vec{\delta}_3 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}k_x - k_y) \end{cases} \quad (\text{F.12})$$

Com essas grandezas, podemos calcular:

$$\sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a = ua \left\{ \sigma_x \left[e^{-i\frac{a}{2}k_y} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) - e^{ik_y a} \right] + i\sqrt{3}e^{-i\frac{a}{2}k_y} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \sigma_y \right\} \quad (\text{F.13})$$

e

$$\sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}_a = ua \left\{ \sigma_x \left[e^{i\frac{a}{2}k_y} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) - e^{-ik_y a} \right] - i\sqrt{3}e^{i\frac{a}{2}k_y} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \sigma_y \right\} \quad (\text{F.14})$$

Definindo duas novas funções:

$$A(k_x, k_y) \equiv A = V_R \left(e^{-i\frac{a}{2}k_y} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a - e^{ik_y a}\right) \right) \quad (\text{F.15})$$

e

$$B(k_x, k_y) \equiv B = V_R \sqrt{3} e^{-i\frac{a}{2}k_y} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \quad (\text{F.16})$$

De forma que podemos escrever:

$$\begin{aligned} & \Psi_+^\dagger [-i(A\sigma_x + iB\sigma_y) \otimes \sigma_+ + i(A^*\sigma_x - iB^*\sigma_y) \otimes \sigma_-] \Psi_+ \\ & + \Psi_-^\dagger [-i(A^*\sigma_x - iB^*\sigma_y) \otimes \sigma_+ + i(A\sigma_x + iB\sigma_y) \otimes \sigma_-] \Psi_- \end{aligned} \quad (\text{F.17})$$

Ou:

$$\begin{aligned} & \Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -i(A\sigma_x + iB\sigma_y) \\ i(A^*\sigma_x - iB^*\sigma_y) & 0 \end{pmatrix} \Psi_+ \\ & \Psi_-^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -i(A^*\sigma_x - iB^*\sigma_y) \\ i(A\sigma_x + iB\sigma_y) & 0 \end{pmatrix} \Psi_- \end{aligned} \quad (\text{F.18})$$

Escrevendo as matrizes dessa forma, estamos escrevendo nas seguintes bases: A primeira está na base:

$$\begin{pmatrix} \psi_{A+\uparrow} \\ \psi_{B+\uparrow} \\ \psi_{A+\downarrow} \\ \psi_{B+\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{F.19})$$

E a segunda matriz está na base:

$$\begin{pmatrix} \psi_{A-\uparrow} \\ \psi_{B-\uparrow} \\ \psi_{A-\downarrow} \\ \psi_{B-\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{F.20})$$

Ou seja, temos duas matrizes 4×4 em bases diferentes. Vamos escrever em uma matriz 8×8 na seguinte base:

$$\begin{pmatrix} \psi_{A+\uparrow} \\ \psi_{B+\uparrow} \\ \psi_{A+\downarrow} \\ \psi_{B+\downarrow} \\ \psi_{A-\uparrow} \\ \psi_{B-\uparrow} \\ \psi_{A-\downarrow} \\ \psi_{B-\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{F.21})$$

Para isso, vamos definir duas novas matrizes:

$$\Gamma_+ = \frac{1}{2}\Gamma + \frac{1}{2}I, \quad \Gamma_- = \frac{1}{2}\Gamma - \frac{1}{2}I \quad (\text{F.22})$$

onde

$$\Gamma = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad I = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \quad (\text{F.23})$$

De forma que:

$$\Gamma_+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Gamma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{F.24})$$

Então:

$$\begin{aligned} H_{Rashba} &= \Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -i(A\sigma_x + iB\sigma_y) \\ i(A^*\sigma_x - iB^*\sigma_y) & \end{pmatrix} \otimes \Gamma_+ \Psi_{++} \\ &\quad \Psi_-^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -i(A^*\sigma_x - iB^*\sigma_y) \\ i(A\sigma_x + iB\sigma_y) & \end{pmatrix} \otimes \Gamma_- \Psi_- \end{aligned} \quad (\text{F.25})$$

$$\begin{aligned} &= \Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i(A+B) \\ 0 & 0 & -i(A-B) & 0 \\ 0 & i(A^* - B^*) & 0 & 0 \\ i(A^* + B^*) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Psi_+ \otimes \Gamma_{++} \\ &\quad \Psi_- \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i(A^* - B^*) \\ 0 & 0 & -i(A^* + B^*) & 0 \\ 0 & i(A+B) & 0 & 0 \\ i(A-B) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Psi_- \otimes \Gamma_- \end{aligned} \quad (\text{F.26})$$

Desse modo, escrevemos completamente o termo de acoplamento spin orbita Rashba na forma matricial, na base desejada.

Bibliografia

- [1] A. De Martino, R. Egger, F. Murphy-Armando and K. Hallberg *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** S1437, (2004)

Apêndice G

Cálculo do Termo de Hopping

Nesse apêndice vamos calcular o termo de hopping, $H_{hopping}$, escrevendo esse termo na forma matricial, na mesma base usada no apêndice F. Vamos escrever a matriz $H_{hopping}$ na mesma base de H_{Rashba} , conforme mostrado no apêndice F.

Podemos escrever o termo de *hopping* como:

$$H_{hopping} = -t \left(\sum_{\vec{\delta}_a} c_{B, \vec{r} + \vec{\delta}_a}^\dagger c_{A, \vec{r}} + c_{A, \vec{r} - \vec{\delta}_a}^\dagger c_{B, \vec{r}} \right) \quad (\text{G.1})$$

Como feito no apêndice F, vamos expandir os operadores aniquilação como:

$$c_{A, \vec{r}} = \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{A+} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{A-} \right) \quad (\text{G.2})$$

e

$$c_{B, \vec{r}} = \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{B+} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{B-} \right) \quad (\text{G.3})$$

De forma que podemos escrever $H_{hopping}$ como:

$$\begin{aligned} & -t \sum_{\vec{\delta}_a} \left(\psi_{A+}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \psi_{B+} + \psi_{B+}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \psi_{A+} \right) \\ & -t \sum_{\vec{\delta}_a} \left(\psi_{A-}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \psi_{B-} + \psi_{B-}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \psi_{A-} \right) \end{aligned} \quad (\text{G.4})$$

Escrevendo na forma matricial, temos:

$$\begin{pmatrix} \psi_{A+}^\dagger & \psi_{B+}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{A+} \\ \psi_{B+} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \psi_{A-}^\dagger & \psi_{B-}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{A-} \\ \psi_{B-} \end{pmatrix} \quad (\text{G.5})$$

No apêndice F calculamos os valores de $\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a$ e, com isso, podemos calcular:

$$\sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} = e^{-ik_y a} + 2e^{ik_y \frac{a}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right) \quad (\text{G.6})$$

A primeira matriz de G.5 está escrita na base:

$$\begin{pmatrix} \psi_{A+} \\ \psi_{B+} \end{pmatrix} \quad (\text{G.7})$$

e a segunda matriz de G.5 está escrita na base:

$$\begin{pmatrix} \psi_{A-} \\ \psi_{B-} \end{pmatrix} \quad (\text{G.8})$$

Para escrever na mesma base que escrevemos a matriz do apêndice F, devemos fazer:

$$\begin{aligned} & \Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \otimes \Gamma \Psi_+ \\ & \Psi_-^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \otimes \Gamma \Psi_- \end{aligned} \quad (\text{G.9})$$

onde Γ foi definido no apêndice F como a matriz unitária.

De modo que:

$$\begin{aligned} & \Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \Psi_+ \\ & \Psi_-^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \Psi_- \end{aligned} \quad (\text{G.10})$$

fazendo isso, escrevemos a primeira matriz na base:

$$\begin{pmatrix} \psi_{A+\uparrow} \\ \psi_{B+\uparrow} \\ \psi_{A+\downarrow} \\ \psi_{B+\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{G.11})$$

enquanto a segunda matriz está escrita na seguinte base:

$$\begin{pmatrix} \psi_{A-\uparrow} \\ \psi_{B-\uparrow} \\ \psi_{A-\downarrow} \\ \psi_{B-\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{G.12})$$

Novamente temos duas matrizes 4×4 escritas em bases diferentes. Para escrever as duas matrizes na mesma base, que foi usada no apêndice F, fazemos:

$$\Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \otimes \Gamma_+ \Psi_+$$

$$\Psi_-^\dagger \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 \\ -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \\ 0 & 0 & -t \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} & 0 \end{pmatrix} \otimes \Gamma_- \Psi_- \quad (\text{G.13})$$

onde Γ_+ e Γ_- são definidos no apêndice F como:

$$\Gamma_+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Gamma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{G.14})$$

Dessa forma, a matriz G.13 é a matriz de *hopping* escrita na base conveniente.

Apêndice H

Cálculo do Termo de Acoplamento Spin Orbita Intrínseco

O Hamiltoniano $H_{Haldene}$ pode ser escrito como:

$$H_{Haldene} = \frac{2i}{\sqrt{3}} \left(\frac{V_{SO}}{3\sqrt{3}} \right) \left[\sum_{\vec{\delta}_a} c_{A,\vec{r}+\vec{\delta}_a}^\dagger \vec{\sigma} \cdot (d_{k,j}^{\vec{A}} \times d_{i,k}^{\vec{A}}) c_{A,\vec{r}} \right. \\ \left. \sum_{\vec{\delta}_a} c_{A,\vec{r}-\vec{\delta}_a}^\dagger \vec{\sigma} \cdot (d_{k,i}^{\vec{A}} \times d_{j,k}^{\vec{A}}) c_{A,\vec{r}} \right] + \\ \frac{2i}{\sqrt{3}} \left(\frac{V_{SO}}{3\sqrt{3}} \right) \left[\sum_{\vec{\delta}_b} c_{B,\vec{r}+\vec{\delta}_b}^\dagger \vec{\sigma} \cdot (d_{k,j}^{\vec{B}} \times d_{i,k}^{\vec{B}}) c_{B,\vec{r}} + \sum_{\vec{\delta}_b} c_{B,\vec{r}-\vec{\delta}_b}^\dagger \vec{\sigma} \cdot (d_{k,i}^{\vec{B}} \times d_{j,k}^{\vec{B}}) c_{B,\vec{r}} \right] \quad (\text{H.1})$$

onde $d_{i,k}^{\vec{A}}$ ($d_{i,k}^{\vec{B}}$) é o vetor que aponta de um átomo de carbono A(B), rotulado por k para um outro átomo de carbono do tipo B(A) rotulado por i e $\vec{\delta}_a$ ($\vec{\delta}_b$) é o vetor que aponta entre átomos de carbono A(B).

Novamente, vamos expandir os operadores em termos de funções de Bloch, para vetores de onda k e $-k$.

Então:

$$\frac{2i}{\sqrt{3}} \left(\frac{V_{SO}}{3\sqrt{3}} \right) \left[\sum_{\vec{\delta}_a} (e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \psi_{A+}^\dagger + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \psi_{A-}^\dagger) \vec{\sigma} \cdot (d_{k,j}^{\vec{A}} \times d_{i,k}^{\vec{A}}) (\psi_{A+} + \psi_{A-}) \right. \\ \left. \sum_{\vec{\delta}_a} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \psi_{A+}^\dagger + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} \psi_{A-}^\dagger) \vec{\sigma} \cdot (d_{k,i}^{\vec{A}} \times d_{j,k}^{\vec{A}}) (\psi_{A+} + \psi_{A-}) \right] +$$

$$\frac{2i}{\sqrt{3}} \left(\frac{V_{SO}}{3\sqrt{3}} \right) \left[\sum_{\vec{\delta}_b} \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_b} \psi_{B+}^\dagger + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_b} \psi_{B-}^\dagger \right) \vec{\sigma} \cdot \left(\vec{d}_{k,j}^{\vec{A}} \times \vec{d}_{i,k}^{\vec{A}} \right) (\psi_{B+} + \psi_{B-}) \right. \\ \left. \sum_{\vec{\delta}_b} \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_b} \psi_{B+}^\dagger + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_b} \psi_{B-}^\dagger \right) \vec{\sigma} \cdot \left(\vec{d}_{k,i}^{\vec{A}} \times \vec{d}_{j,k}^{\vec{A}} \right) (\psi_{B+} + \psi_{B-}) \right] \quad (\text{H.2})$$

usando que $\vec{d}_{k,i}^{\vec{A}} \times \vec{d}_{j,k}^{\vec{A}} = -\vec{d}_{k,j}^{\vec{A}} \times \vec{d}_{i,k}^{\vec{A}}$ e $\vec{d}_{k,i}^{\vec{B}} \times \vec{d}_{j,k}^{\vec{B}} = -\vec{d}_{k,j}^{\vec{B}} \times \vec{d}_{i,k}^{\vec{B}}$, temos:

$$\frac{2i}{\sqrt{3}} \left(\frac{V_{SO}}{3\sqrt{3}} \right) \left[\psi_{A+}^\dagger (-2i) \sum_{\vec{\delta}_a} \sin(\vec{k}\cdot\vec{\delta}_a) \vec{\sigma} \cdot \left(\vec{d}_{k,j}^{\vec{A}} \times \vec{d}_{i,k}^{\vec{A}} \right) \psi_{A+} + \right. \\ \psi_{B+}^\dagger (-2i) \sum_{\vec{\delta}_b} \sin(\vec{k}\cdot\vec{\delta}_b) \vec{\sigma} \cdot \left(\vec{d}_{k,j}^{\vec{B}} \times \vec{d}_{i,k}^{\vec{B}} \right) \psi_{B+} + \\ \psi_{A-}^\dagger (-2i) \sum_{\vec{\delta}_a} \sin(\vec{k}\cdot\vec{\delta}_a) \vec{\sigma} \cdot \left(\vec{d}_{k,j}^{\vec{A}} \times \vec{d}_{i,k}^{\vec{A}} \right) \psi_{A-} + \\ \left. \psi_{B-}^\dagger (-2i) \sum_{\vec{\delta}_b} \sin(\vec{k}\cdot\vec{\delta}_b) \vec{\sigma} \cdot \left(\vec{d}_{k,j}^{\vec{B}} \times \vec{d}_{i,k}^{\vec{B}} \right) \psi_{B-} \right] \quad (\text{H.3})$$

Calculando, temos: $\vec{d}_{k,i}^{\vec{A}} \times \vec{d}_{j,k}^{\vec{A}} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{k}$ e $\vec{d}_{k,i}^{\vec{B}} \times \vec{d}_{j,k}^{\vec{B}} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{k}$. Assim, temos que:

$$(-2i) \sum_{\vec{\delta}_a} \sin(\vec{k}\cdot\vec{\delta}_a) \vec{\sigma} \cdot \left(\vec{d}_{k,j}^{\vec{A}} \times \vec{d}_{i,k}^{\vec{A}} \right) = (2i) \sum_{\vec{\delta}_b} \sin(\vec{k}\cdot\vec{\delta}_b) \vec{\sigma} \cdot \left(\vec{d}_{k,j}^{\vec{B}} \times \vec{d}_{i,k}^{\vec{B}} \right) \\ = 2i \sum_{\vec{\delta}_a} \sin(\vec{k}\cdot\vec{\delta}_a) \sigma_z = -2i \sum_{\vec{\delta}_b} \sin(\vec{k}\cdot\vec{\delta}_b) \sigma_z \quad (\text{H.4})$$

Além disso, temos:

$$\sum_{\vec{\delta}_a} \sin(\vec{k}\cdot\vec{\delta}_a) = 2 \sin(k_x d) - \sin\left(\frac{1}{2}k_x d - \frac{\sqrt{3}}{2}k_y d\right) \quad (\text{H.5})$$

De modo que:

$$2 \sum_{\vec{\delta}_a} \sin(\vec{k}\cdot\vec{\delta}_a) = 2 \sin(k_x d) - 4 \sin\left(\frac{1}{2}k_x d\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y d\right) \equiv f(k_x, k_y) = f \quad (\text{H.6})$$

$$\left(\psi_{A+}^\dagger \quad \psi_{B+}^\dagger \right) \begin{pmatrix} -\frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof}\sigma_z & 0 \\ 0 & \frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof}\sigma_z \end{pmatrix} \quad (\text{H.7})$$

$$\Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} -\frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} \end{pmatrix} \Psi_{++}$$

$$\Psi_-^\dagger \begin{pmatrix} \frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} \end{pmatrix} \Psi_- \quad (\text{H.8})$$

Para escrever na base que usamos nos dois apêndices anteriores, fazemos:

$$\Psi_+^\dagger \begin{pmatrix} -\frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} \end{pmatrix} \otimes \Gamma_+ \Psi_{++}$$

$$\Psi_-^\dagger \begin{pmatrix} \frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3\sqrt{3}}V_{Sof} \end{pmatrix} \otimes \Gamma_- \Psi_- \quad (\text{H.9})$$

Apêndice I

Cálculo da Amplitude do Gap

Vamos desenvolver cada um dos termos próximo do ponto K que é o ponto de gap em nanotubos que supostamente seriam metálicos.

O ponto K é:

$$\vec{K} = \left(\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0 \right) \quad (\text{I.1})$$

Primeiramente, vamos ver como fica o termo de spin orbita Rashba. Esse termo, como já vimos, pode ser escrito como combinação de duas funções:

$$A(k_x, k_y) = V_R \left(e^{-i\frac{a}{2}k_y} \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a - e^{ik_y a} \right) \right) \quad (\text{I.2})$$

$$B(k_x, k_y) = V_R \sqrt{3} e^{-i\frac{a}{2}k_y} \sin \left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a \right) \quad (\text{I.3})$$

Dessa forma:

$$A(\vec{K}) = -V_R \frac{3}{2} \quad (\text{I.4})$$

$$B(\vec{K}) = V_R \frac{3}{2} \quad (\text{I.5})$$

Com isso, H_{Rashba} pode ser escrito como:

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow \vec{K}} H_{Rashba} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i3V_R & 0 \\ 0 & i3V_R & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.6})$$

Agora, vamos analisar o termo de *hopping*:

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow \vec{K}} H_{hopping} = \lim_{\vec{k} \rightarrow \vec{K}} \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} = \lim_{\vec{k} \rightarrow \vec{K}} \left(e^{ik_y a} + 2e^{-ik_y \frac{a}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right) \right) \quad (\text{I.7})$$

Escrevendo \vec{K} como: $k_x = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} + P_x$ e $k_y = 0 + P_y$ com P_x e $P_y \ll 1$ Considerando até primeira ordem:

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{k} \rightarrow \vec{K}} \sum_{\vec{\delta}_a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_a} &= (1 + iP_y a) + \\ &2(1 - iP_y a) \left(\cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}P_x a}{2}\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) \sin\left(\frac{\sqrt{3}P_x a}{2}\right) \right) = \\ &-\frac{3}{2}(P_x - iP_y) \end{aligned} \quad (\text{I.8})$$

Então, o termo de *hopping* é escrito, próximo do ponto \vec{K} , como:

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow \vec{K}} H_{hopping} = \begin{pmatrix} 0 & -t\frac{3}{2}(P_x - iP_y) & 0 & 0 \\ -t\frac{3}{2}(P_x + iP_y) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t\frac{3}{2}(P_x - iP_y) \\ 0 & 0 & -t\frac{3}{2}(P_x + iP_y) & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.9})$$

Finalmente vamos calcular o termo de spin orbita intrinseco, $H_{Haldane}$, perto do ponto \vec{K} . Calculando a função $f(k_x, k_y)$ no ponto \vec{K} :

$$f(\vec{K}) = -3\sqrt{3} \quad (\text{I.10})$$

De forma que:

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow \vec{K}} H_{Haldane} = \begin{pmatrix} V_{SO} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -V_{SO} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -V_{SO} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{SO} \end{pmatrix} \quad (\text{I.11})$$

Somando todos os termos, o Hamiltoniano total, próximo do ponto \vec{K} , é escrito como:

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow \vec{K}} H = \begin{pmatrix} V_{SO} & -t\frac{3}{2}(P_x - iP_y) & 0 & 0 \\ -t\frac{3}{2}(P_x + iP_y) & -V_{SO} & -3iV_R & 0 \\ 0 & 3iV_R & -V_{SO} & -t\frac{3}{2}(P_x - iP_y) \\ 0 & 0 & -t\frac{3}{2}(P_x + iP_y) & V_{SO} \end{pmatrix} \quad (\text{I.12})$$

Diagonalizando essa matriz exatamente, podemos achar os 4 autovalores:

$$E_1 = \frac{3}{2}V_R + \frac{\sqrt{(3V_R - 2V_{SO})^2 + 9t^2P^2}}{2} \quad (\text{I.13})$$

$$E_2 = \frac{3}{2}V_R - \frac{\sqrt{(3V_R - 2V_{SO})^2 + 9t^2P^2}}{2} \quad (\text{I.14})$$

$$E_3 = -\frac{3}{2}V_R + \frac{\sqrt{(3V_R - 2V_{SO})^2 + 9t^2P^2}}{2} \quad (\text{I.15})$$

$$E_4 = -\frac{3}{2}V_R - \frac{\sqrt{(3V_R - 2V_{SO})^2 + 9t^2P^2}}{2} \quad (\text{I.16})$$

onde $P^2 = P_x^2 + P_y^2$.

Exatamente no ponto \vec{K} , temos:

$$E_1 = \frac{3}{2}V_R + \frac{1}{2}(3V_R - 2V_{SO}) \quad (\text{I.17})$$

$$E_2 = \frac{3}{2}V_R - \frac{1}{2}(3V_R - 2V_{SO}) \quad (\text{I.18})$$

$$E_3 = -\frac{3}{2}V_R + \frac{1}{2}(3V_R - 2V_{SO}) \quad (\text{I.19})$$

$$E_4 = -\frac{3}{2}V_R - \frac{1}{2}(3V_R - 2V_{SO}) \quad (\text{I.20})$$

Com isso, podemos calcular o gap:

$$\Delta = E_3 - E_2 = 2V_{SO} - 3V_R \quad (\text{I.21})$$