

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA

HIAGGO FIRMIANO MACIEL

Propriedades eletrônicas de nano-ilhas de carbono

PIAUÍ
2021

HIAGGO FIRMIANO MACIEL

Propriedades eletrônicas de nano-ilhas de carbono

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Eduardo Costa Girão

PIAUI

2021

**HIAGGO FIRMIANO MACIEL Propriedades eletrônicas de
nano-ilhas de carbono**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Aprovado em ____ de _____ de _____

BANCA EXAMINADORA:

Eduardo Costa Girão
(Universidade Federal do Piauí)

Fabício Moraes de Vasconcelos
(Instituto Federal do Piauí)

Paloma Vieira da Silva
(Universidade Federal do Piauí)

*Aos meus pais,
Francisco e Joelia.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida, que apesar do caminho longo, me fez preparado para esse momento.

Agradeço aos meus pais, pelo amor, conselhos, ensinamentos, por sempre me apoiarem e acreditar em mim.

Agradeço à minha família por sempre estar presente na horas boas e ruins.

Agradeço à minha namorada, pela amizade, amor e por sempre me incentivar.

Agradeço ao professor Eduardo Costa Girão por fazer ver a física de uma forma diferente e tornar este trabalho possível

Agradeço ao Professor Dayvison Weber Maia, do Instituto Federal do Maranhão (Campus Santa Inês), por gentilmente ceder o código tight-binding que foi utilizado nos cálculos deste trabalho.

Agradeço todos os professores que foram responsáveis pela minha formação, tanto na graduação quanto no colégio.

Por fim, agradeço ao CNPq por em todo o período de iniciação científica me dar apoio financeiro.

*"Few are those who see with their
own eyes and feel with their own hearts."*

Albert Einstein

RESUMO

Nesta monografia são estudados nano flocos de carbono com bordas de geometria armchair. Primeiramente as estruturas atômicas são geradas por uma rotina escrita na linguagem de programação FORTRAN 90. Suas coordenadas atômicas obtidas são utilizadas para gerar uma matriz Hamiltoniana do tipo tight-binding + Hubbard que é diagonalizada por meio de outra rotina computacional. Flocos com vários tamanhos diferentes foram feitos a fim de saber se o gap muda com a mudança da dimensão da estrutura. Após isso, são criados poros na forma triangular, para introduzir estados magnéticos. Estruturas com números de poros diferentes são analisadas. Os poros geram uma polarização local de spin. Alterando os alinhamentos relativos da polarização dos poros observa-se configurações magnéticas com propriedades eletrônicas diferentes.

Palavras-chave: grafeno. armchair. Hamiltoniana. Hubbard. carbono.

ABSTRACT

In this monograph carbon nanoflakes with armchair geometry edges are studied. First atomic structures are generated by a routine written in the programming language FORTRAN 90. Its atomic coordinates obtained are used to generate a Hamiltonian matrix of the tight-binding + Hubbard type that is diagonalized by another computational routine. Flakes with several different sizes were made in order to know if the gap changes with the change of dimension of the structure. After that, triangular-shaped pores are created to introduce magnetic states. Structures with different pore numbers are analyzed. Pores generate a local spin polarization. By changing the relative alignments of pore polarization, magnetic configurations with different electronic properties can be observed.

Keywords: graphene. armchair. Hamiltonian. Hubbard. carbon.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) grafeno _[1]	9
Figura 2 – Grafeno	12
Figura 3 – Nanofita de Carbono	12
Figura 4 – Nanoflake de Carbono	13
Figura 5 – gap vs Tamanho nanoflake	14
Figura 6 – a)Arranjo ferromagnético b) Arranjo antiferromagnético	15
Figura 7 – a) Energia x arranjo ferromagnético; b) Energia x arranjo antiferromagnético	16
Figura 8 – a)Arranjo ferromagnético b) Arranjo antiferromagnético	16
Figura 9 – a) Energia x arranjo antiferromagnético; b) Energia x arranjo ferromagnético	17

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	MÉTODOS	11
2.1	MÉTODO TIGHT-BINDING + HUBBARD	11
3	RESULTADOS	12
4	CONCLUSÃO	18
5	REFERÊNCIAS	19
	 APÊNDICE A – ROTINA PARA OBTENÇÃO DA NANOFITA DE CARBONO.	 21
	 APÊNDICE B – ROTINA PARA OBTENÇÃO DO NANOFLAKE DE CARBONO.	 23

1 INTRODUÇÃO

O carbono, assim como o fósforo, possui uma propriedade chamada alotropia. Segundo essa propriedade, alguns elementos químicos podem formar diferentes substâncias simples por meio das ligações covalentes. O oxigênio pode possuir duas formas distintas, uma, e mais conhecida com dois átomos, o O_2 , e outra triatômica, o O_3 , conhecida como ozônio. Já o carbono, possui vários arranjos diferentes, do mais simples aos mais complexos, como o diamante, grafite e o que vamos estudar nesse trabalho, o grafeno.

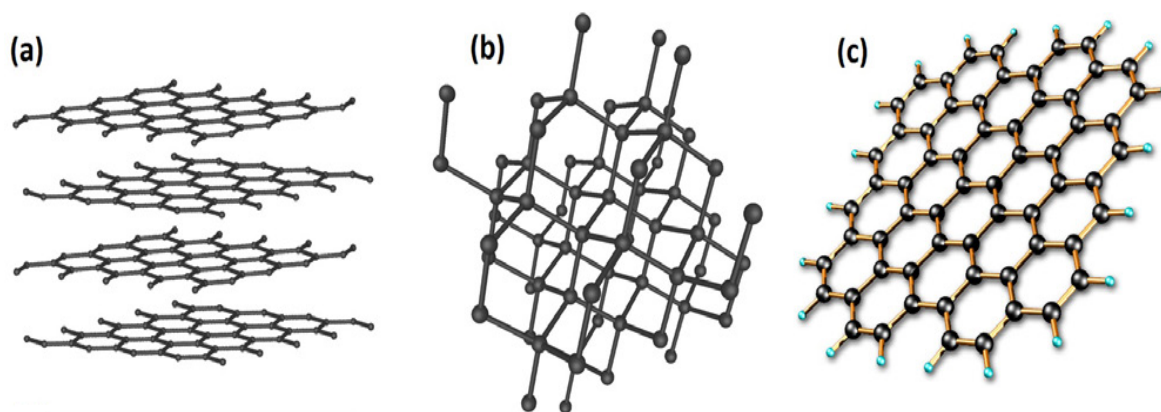


Figura 1 – Representação de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) grafeno^[1]

O grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov^[2]. O estudo deste material atrai atenção, desde então, já que as estruturas de carbono em escala nanométrica têm uma grande possibilidade de substituir materiais usados na nossa atualidade, como em aplicações mecânicas e em eletrônica, por exemplo. É o fato que materiais tradicionais como o silício já estão chegando no seu limite de desempenho e miniaturização^[3].

Atualmente, o principal material utilizado para fabricação de compostos eletrônicos é o silício. Hoje a ciência busca materiais que possam substituí-lo. O grafeno é cotado como um forte candidato para tal fim, por ser uma estrutura bidimensional e formada por uma rede hexagonal de carbonos sem defeitos com propriedades eletrônicas interessantes. Os elétrons podem se locomover através do grafeno sem desvios, em um regime de transporte chamado balístico^[4]. Este material é um semicondutor de gap zero, apresentando uma relação linear para a energia em função do vetor de onda^[5]. Porém, isto se torna um problema para o transporte eletrônico pois um gap (são regiões de estado onde os elétrons são permitidos) é necessário para diversas aplicações em nanoeletrônica. A partir do grafeno temos outras estruturas, como a nanofita, que é apenas um grafeno limitado em uma de suas dimensões, tendo assim um gap não nulo, o fulereno que são alótropos

esferoidais_[6] e o nanotubo, que provem do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno, formando estruturas tubulares.

As possíveis aplicações da nanociência são vastas, como a otimização em aparelhos eletrônicos, os tornando mais eficazes e menores, como celulares e computadores, a possibilidade de flexibilização em componentes como TVs e monitores, podendo atuar também na medicina como sensores biológicos colocados no corpo humano.

Como dito anteriormente, modificações devem ser feitas no grafeno de modo a possibilitar aplicações em nanoeletrônica. Tais modificações visam normalmente provocar a abertura de um . Fitas de carbono podem apresentar um gap dependente da largura (caso armchair)_[7] ou múltiplos estados magnéticos em uma mesma estrutura, estados estes que podem resultar em um sistema com ou sem gap_[7].

Defeitos como vacâncias_[8], reconstruções_[9] e dopagens_[10] são outras formas de se modificar o grafeno e que podem abrir um gap. Uma outra possibilidade é a utilização de flocos de grafeno, ou seja, pedaços de grafeno que são finitos nas duas direções do plano. A princípio se pode controlar a diferença entre os níveis eletrônicos de fronteira (próximo à energia de Fermi, a qual separa os estados ocupados dos desocupados) dependendo do formato de um floco. Além disso, esses flocos podem apresentar diferentes estados magnéticos_[11]. Esses estados magnéticos são caracterizados por polarização no spin eletrônico e a transição entre esses estados pode ser utilizada como uma ferramenta na construção de dispositivos e chaves lógicas em nanoescala. Cálculos computacionais são uma importante ferramenta nesse estudo, já que podem determinar a diferença relativa na energia entre os diferentes estados, um fator chave para se determinar a eficácia destes flocos quando usados como componentes em nanodispositivos_[11].

Neste trabalho foram desenvolvidas rotinas para a construção sistemática de diferentes flocos de grafeno visando a realização de um estudo sistemático das propriedades eletrônicas dos mesmos.

2 MÉTODOS

As partículas microscópicas não se movem de acordo com as leis de Newton (que expressam os movimentos das de corpos macroscópicos). Elas são descritas por uma distribuição de probabilidades que é obtida a partir da função de onda da equação de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi. \quad (2.1)$$

Fazendo uma interpretação estatística da Equação de Schrödinger temos uma função de onda na qual $|\Psi(x, t)|^2$ é a probabilidade de encontrar a partícula no ponto x , em um instante t .

2.1 MÉTODO TIGHT-BINDING + HUBBARD

Foi utilizado o método Tight-Binding^[5] para cálculos eletrônicos nas estruturas construídas. Tight-binding consiste em determinar a interação nos vizinhos de cada átomo por meio de parâmetros fitáveis. Para isso é necessário saber as posições dos átomos para calcular a hamiltoniana do sistema. Depois de obtida esta matriz, são calculados os estados eletrônicos do sistema encontrando-se os autovalores e autovetores.

$$H_0 = \sum_i \sum_{\sigma} |i, \sigma\rangle \epsilon_i \langle i, \sigma| + \sum_i \sum_j \sum_{\sigma} |i, \sigma\rangle \gamma_{i,j} \langle j, \sigma| \quad (2.2)$$

Utilizamos ainda nos cálculos um hamiltoniano de Hubbard adicionado ao tight-binding para levar em consideração as interações envolvendo o spin eletrônico. Isso é feito considerando a repulsão eletrônica em um sítio relativo a dois elétrons de spins opostos [10]. Para a obtenção deste hamiltoniano é necessário o valor da carga eletrônica em cada sítio, que são obtidas por meio de um ciclo de auto consistência.

$$\hat{H}_u = u \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (2.3)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_u \quad (2.4)$$

Este Hamiltoniano é aqui escrito em termos de uma aproximação de campo médio. A partir disto, por meio da linguagem de programação FORTRAN 90, foi desenvolvido uma rotina para gerar os flakes, e assim aplicar o cálculo do tight-binding. Já para o acréscimo do termo de Hubbard, foi utilizado um programa cedido por um colaborador do grupo.

3 RESULTADOS

Inicialmente foi desenvolvida uma rotina para se obter a estrutura do Grafeno (estrutura infinta em um plano 2D) e a nanofita de carbono (estrutura finita, para que se possa ter um controle eletrônico), respectivamente (Apêndice A).

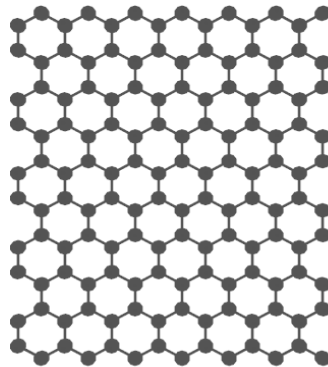


Figura 2 – Grafeno

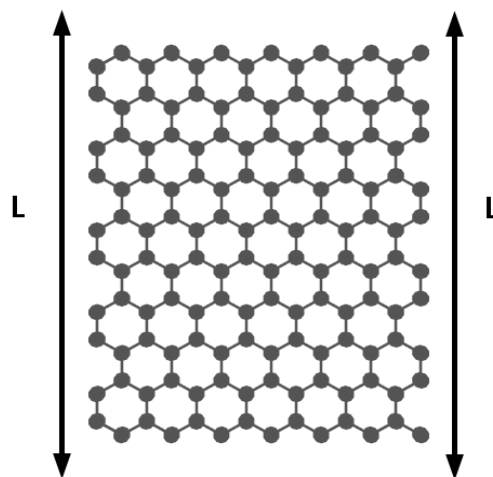


Figura 3 – Nanofita de Carbono

Foi desenvolvida uma rotina para se construir de maneira sistemática um nanoflake de carbono (Apêndice B) como mostrado na Figura 4.

Tal código usa conceitos simples como o de redes cristalinas para a replicação de um bloco básico (hexágono) na construção de uma estrutura mais complexa. Uma vez de posse

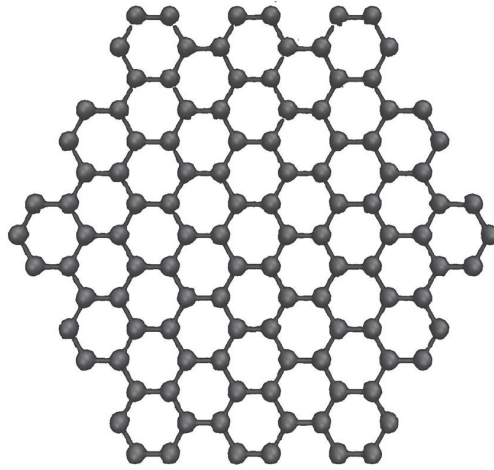


Figura 4 – Nanoflake de Carbono

deste código, se pode gerar sistematicamente estruturas tipo nanoflake com uma forma hexagonal e de diferentes tamanhos como visto na Figura 4. Essa estrutura da Figura 4 é descrita como um flake hexagonal de tamanho 3 em tal código, por possuir 3 hexágonos em cada uma de suas bordas. Com a obtenção das coordenadas atômicas é possível alocar esses valores em vetores e calcular as distâncias de um átomo para todos os seus vizinhos, repetindo isso para todos os átomos presentes na estrutura. Depois de obtidos os valores é construída uma matriz Hamiltoniana que reflete a tabela de vizinhos dos átomos. Para a distância de um acc ($1,42\text{\AA}$), é posto na matriz o número -3 (representando a integral de hopping igual a -3 eV); quando calculado para o mesmo átomo (distância 0) é posto 0 na matriz; quando a distância for maior do que acc é posto 0 na matriz. Depois de obtida, à matriz foi adicionado o termo ao Hubbard e precisa ser diagonalizada para encontrar os autovalores de energia da estrutura e alocá-los em vetores para que seja calculado a Energia de Fermi e o gap de energia. Neste cálculo é realizado ainda um ciclo de autoconsistência para determinar a carga sobre cada átomos. O gap representa a diferença de energia entre os estados de fronteira. Depois de calculado o gap, foi feito um gráfico para mostrar a variação do gap como função do tamanho da estrutura.

Foram feitas estruturas até o tamanho 15, que seriam 15 hexágonos na sua borda. De posse destas estruturas foram calculados os gap para cada uma que originou a Figura 6, que pode-se observar o gap diminuir monotonicamente com o aumento do flake. Tal resultado é esperado, uma vez que é recuperado o gap nulo do grafeno à medida que o tamanho do floco cresce no limite de recuperar a estrutura 2D do grafeno. Por fim, precisa-se aplicar um Hamiltoniano de Hubbard visando incluir interações envolvendo o spin eletrônico no nosso cálculo_[12]. Esse procedimento deve ser feito de maneira autoconsistente e inicia-se com um palpite para o valor das cargas de entrada para cada átomo, posteriormente faz-se os mesmo procedimentos já citados para descobrir os valores dos autovetores da

matriz que por sua vez dão os valores das cargas de saída que por sua vez será comparado com o de entrada. O programa entra em loop até que o valor da diferença fique da ordem de 10^{-6} . O que ocorre nesse tipo de sistema é que flocos com bordas do tipo armchair normalmente não exibem estados magnéticos. Os estados polarizados são normalmente associados a bordas zigzag. Em um sistema armchair, é necessário introduzir defeitos pra induzir tais estados.

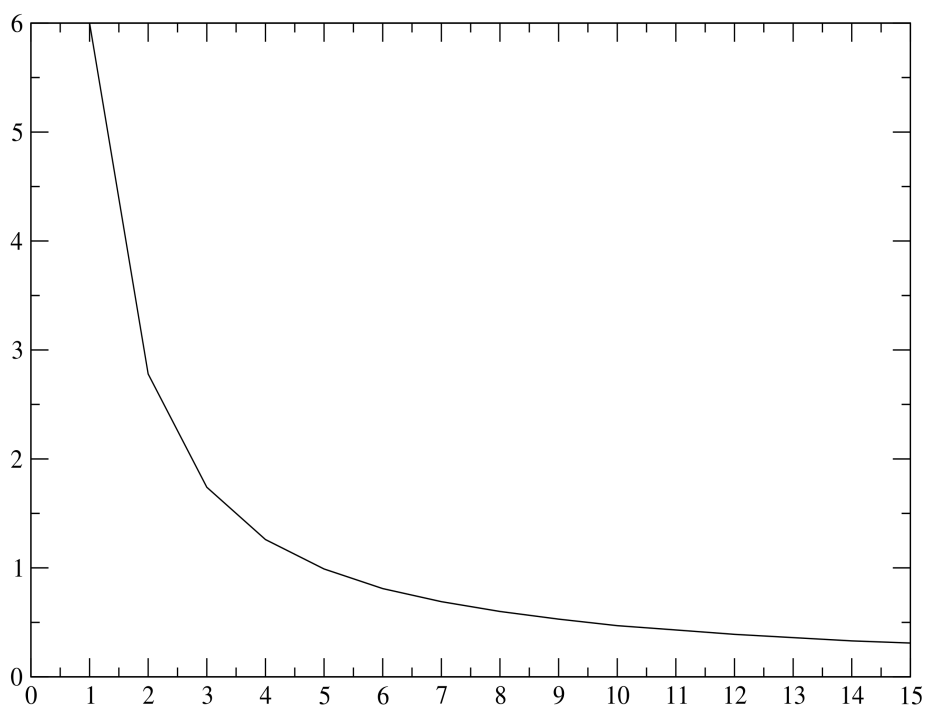


Figura 5 – gap vs Tamanho nanoflake

Em seguida foi estudado um flake contendo dois poros de forma triangular, o que gera uma polarização local de spin em cada defeito. Utilizando o Hamiltoniano de Hubbard, foram estudadas duas configurações magnéticas, uma anti-ferromagnética e outra ferromagnética, como mostrado na Figura 6. A cor azul (vermelha) denota polarização de spin-up (-down). A Figura 7 mostra os níveis de energia dessas duas configurações obtidos a partir da diagonalização do Hamiltoniano. Níveis de spin-up são representados em azul, enquanto os de spin-down estão em vermelho. Nos dois casos, a energia de Fermi está em $E=0$. No gráfico da Figura 7 é observado que no lado direito o arranjo antiferromagnético possui os níveis iguais para ambas as orientações de spin, enquanto do lado esquerdo tem a configuração ferromagnética na qual dois níveis de spin-up são ocupados e dois níveis de spins oposto estão desocupados (próximo ao nível de Fermi). Isso é compatível com o fato de que a estrutura tem uma maior população de elétrons de spin-up que de spin-down.

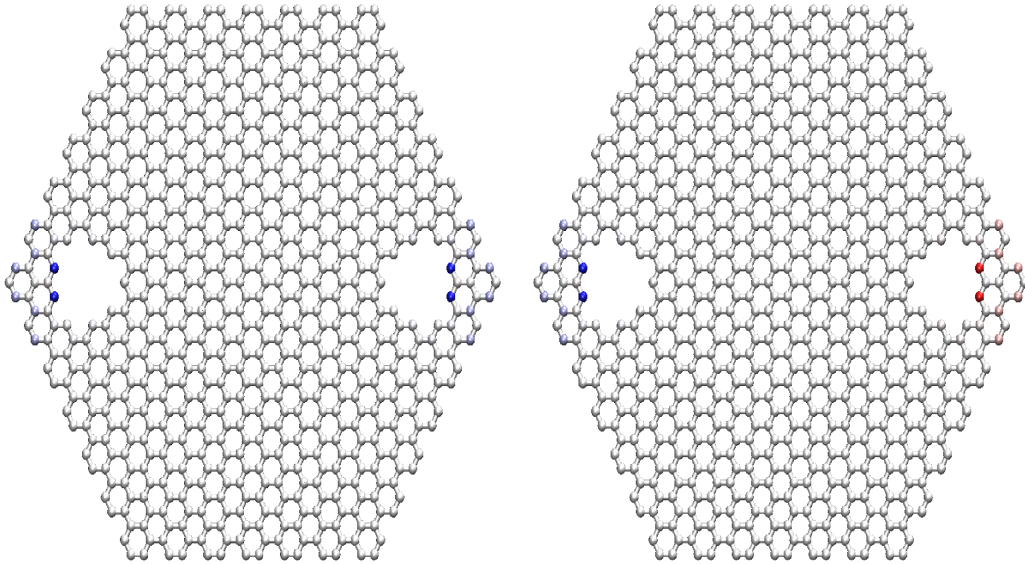


Figura 6 – a) Arranjo ferromagnético b) Arranjo antiferromagnético

Para finalizar foi observado agora um floco contendo três poros da mesma forma triangular, gerando a mesma polarização local. Porém é observado na Figura 9 que o arranjo antiferromagnético agora possui dois níveis de spin-up e um de spin-down ocupados e dois níveis de spin-down e um de spin-up desocupados. Por outro lado, o arranjo ferromagnético tem as orientações dos spin iguais. Assim, os três últimos níveis ferromagnéticos ocupados são de spin-up, enquanto os primeiros três níveis desocupados são de spin-down.

A correspondência entre a quantidade de vacâncias e níveis ocupados e desocupados é esperado, pois os poros presentes nos flakes são idênticos à de uma molécula de trianguleno, que é conhecida por ter um momento magnético de um unidade magnetón de Bohr_[13].

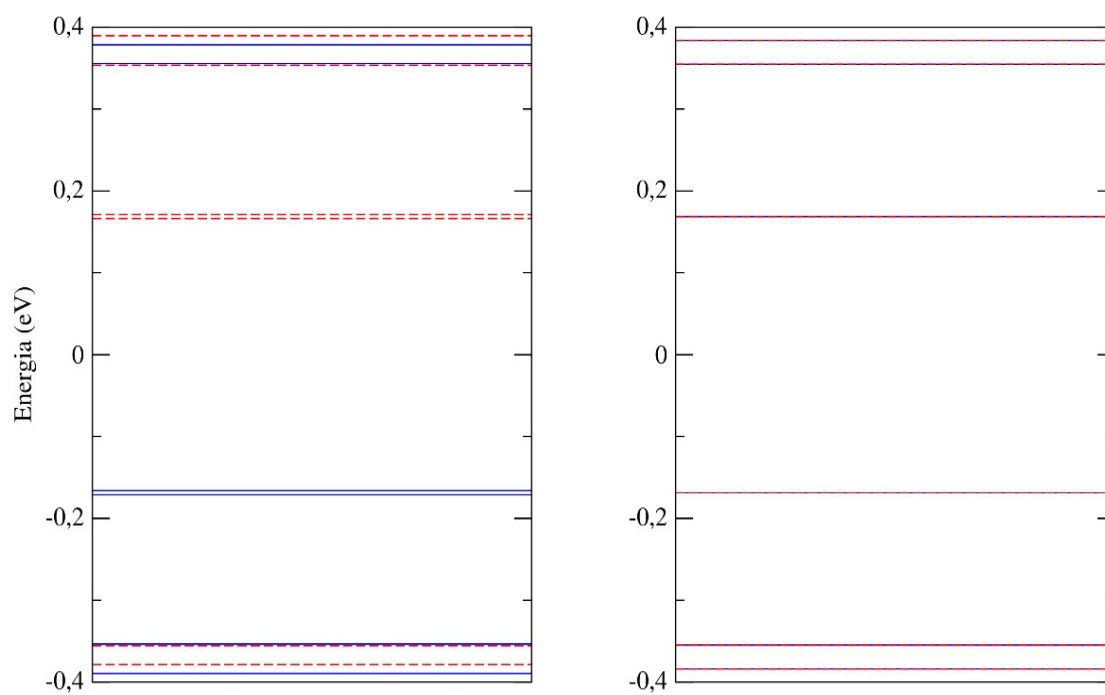


Figura 7 – a) Energia x arranjo ferromagnético; b) Energia x arranjo antiferromagnético

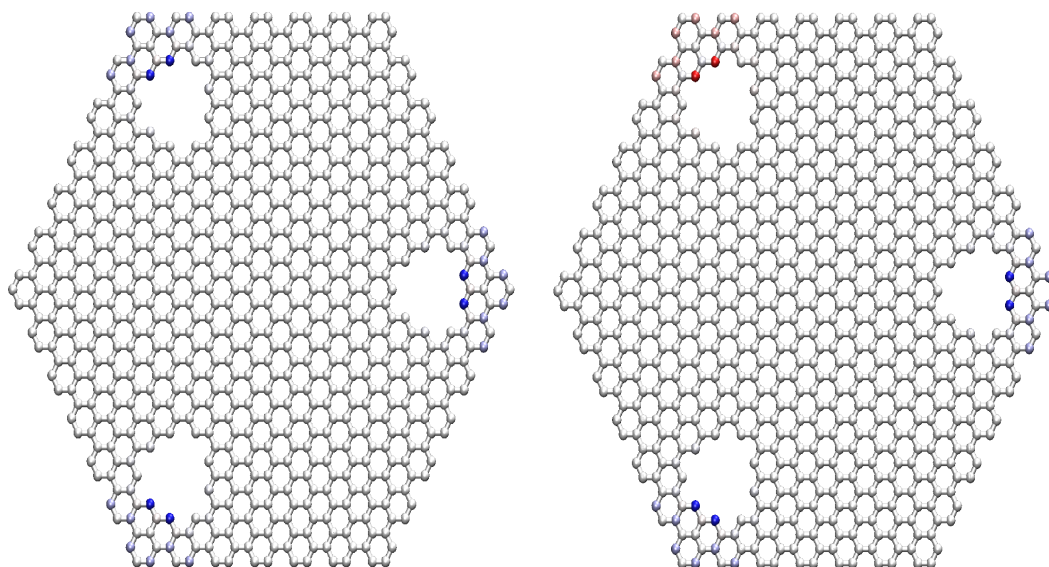


Figura 8 – a)Arranjo ferromagnético b) Arranjo antiferromagnético

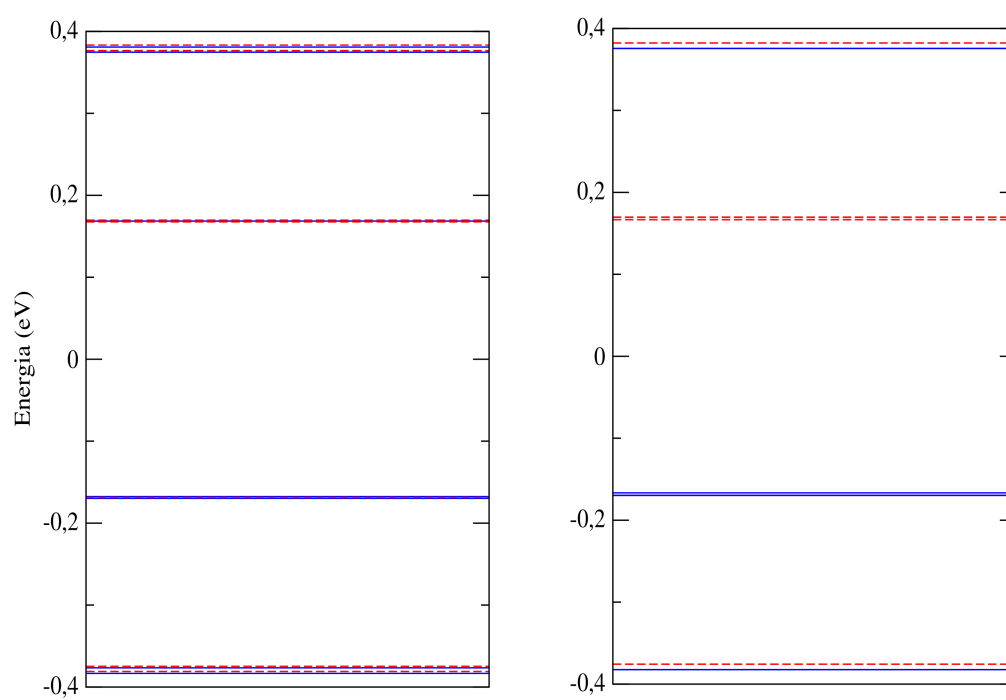


Figura 9 – a) Energia x arranjo antiferromagnético; b) Energia x arranjo ferromagnético

4 CONCLUSÃO

A proposta apresentada foi de construir estruturas por meio de programação na linguagem Fortran e estudar sua estrutura eletrônica por meio do método tight-binding. Foram feitos códigos simples para a obtenção de estruturas para que se pudesse chegar ao objetivo final que era o nanoflake hexagonal de carbono.

Mostramos ser possível obter de maneira sistemática as estruturas atômicas de nanoflakes de grafeno por meio de uma rotina computacional simples.

Usando o método de Tight-Binding citado na seção dos métodos, foram realizados os cálculos das estruturas eletrônicas. Analisando os resultados, é possível ver que o gap do floco hexagonal tende a zero quando se aumenta o tamanho da estrutura do flake, uma vez que as propriedades eletrônicas do flake recuperam as propriedades do grafeno à medida que o flake se aproxima da estrutura 2D do grafeno.

Incluimos interações envolvendo o spin eletrônico por meio de um termo de Hubbard com o objetivo de investigar defeitos de borda zigzag a serem inseridos nesses flakes. Esse procedimento é implementado de maneira autoconsistente e nos permitiu estudar estados magnéticos em estruturas com borda zigzag visando aplicações em spintrônica.

Vimos que partindo de dois nanoflakes idênticos, mas sendo pouco alterados por meio de defeitos triangulares, suas propriedades eletrônicas são bastante alteradas, apresentando propriedades eletrônicas dependendo do spin.

5 REFERÊNCIAS

- [1] ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M.; Nanoestruturas de carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis?. Química Nova, v. 36, No. 10, p. 1533-1539, 2013.
- [1] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov. Science 306(5696), 666 (2004).
- [2] R. Van Noorden, Nature 469, 14 (2011] Yazyev, O. V. Emergence of Magnetism in Graphene Materials and Nanostructures. Rep. Prog. Phys. 2010, 73, 056501.11).
- [3]J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler, A. Tejada, M. Sicot, A. Ibrahimi, Z. Jiang, E. Conrad, C.Berger, C. Tegenkamp, W. de Heer. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. Nature 506 (2014)
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Physical Properties of Carbon Nanotubes. London: Imperial College Press (1998).
- [5] Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie. Physical Review Letters 97(21), 216803 (2006).
- [6] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, N. M. Harrison. Physical Review B 75(6), 06441 (2007).
- [7] R. G. Amorim, A. Fazzio, A. Antonelli, F. D. Novaes, A. J. R. da Silva. Nano Letters 7(8), 2459 (2007).
- [8] A. R. Botello-Mendez, X. Declerck, M. Terrones, H. Terrones, J. C. Charlier. Nanoscale 3(7), 2868 (2011).
- [9] E. Cruz-Silva, Z. M. Barnett, B. G. Sumpter, V. Meunier. Physical Review B 83, 155445 (2011).
- [10] Z. Bullard, E. C. Girao, J. Owens, W. Shelton, V. Meunier. Scientific Reports, 5, 7634 (2015).
- [11] Ellis, T. M. R.; Philips. I. R.; Lahey, T. M., FORTRAN 90 Programming, Addison.Wesley (1994).
- [12] Yazyev, O. V. Emergence of Magnetism in Graphene Materials and Nanostructures. Rep. Prog. Phys. 2010, 73, 056501

APÊNDICES

APÊNDICE A – ROTINA PARA OBTENÇÃO DA NANOFITA DE CARBONO.

```

PROGRAM Fita
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!Programa para obtencao de uma nanofita finita ou infinita
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
IMPLICIT NONE
INTEGER::i,k,r,n,m,a
DOUBLE PRECISION::w,pi,rad,x,y,z,l
PRINT*, 'Numero de linhas '
READ*,k
PRINT*, 'Numero de celulas '
READ*,m
l=1.42D0
z=0
a=k*2*m
OPEN (UNIT=1,FILE='Fita.xyz')
WRITE(1,*)a
WRITE(1,*)
DO i=1,k
DO r=1,4
DO n=1,m
w=r*60.0D0+30.0D0
pi=dacos(-1.0D0)
rad= pi*w*(2.0D0/360.0D0)
IF (mod(i,2).eq.1) THEN
IF (r==1) CYCLE
IF (r==4) CYCLE
x=(i-1)*l*sqrt(3.0D0)/(2.0D0)+l*dcos(rad)
y=3*l*(n-1)+l*dsin(rad)
WRITE (1,*) 'c',x,y,z
ELSE IF (mod(i,2).eq.0) THEN
IF (r==2) CYCLE
IF (r==3) CYCLE
x=(i-2)*l*sqrt(3.0D0)/(2.0D0)+l*dcos(rad)
y=3*l*(n-1)+l*dsin(rad)
WRITE (1,*) 'c',x,y,z

```

```
END IF  
END DO  
END DO  
END DO  
CLOSE(UNIT=1)  
END PROGRAM
```


APÊNDICE B – ROTINA PARA OBTENÇÃO DO NANOFLAKE DE CARBONO.

```

PROGRAM flake
  IMPLICIT NONE
  INTEGER::r, n, k, i, a, j, m, ac, b, iaq, jaq, INFO, LWORK, l, t
  DOUBLE PRECISION,ALLOCATABLE:: AQ(:, :, ), x(:, ), y(:, ), z(:, ), WORK(:, )
  , W(:, ), Energy(:, )
  DOUBLE PRECISION:: pi, rad, acc, alx, aly, p, a2x, a2y, d, x1,
  y1, z1, gamma, e_site, Ef, Ef1,
  Ef2, GAP
  CHARACTER*1,ALLOCATABLE:: atom(:, )
  CHARACTER*100:: filename
  gamma=2.0D0
  e_site=0.0D0
  acc= 1.41D0
  alx= acc*1.5
  aly= alx*sqrt(3.0D0)
  a2x= acc*1.5
  a2y= -a2x*sqrt(3.0D0)
  PRINT*, 'Size of flake.'
  READ*, k
  IF(k.lt.1) PRINT*, 'Enter with a number greater than zero!'
  IF(k.lt.1) STOP
  WRITE(filename, '( I2 ) ') k
  IF(k.lt.10) filename='0'//TRIM(ADJUSTL(filename))
  filename='flake-'//TRIM(ADJUSTL(filename))//'.xyz'
  OPEN(UNIT=1,FILE=TRIM(filename))
  !!!!!!!!!! declara o do n medo de tomos !!!!!
  a=0
  DO m=1,k
    a=a+((2*k)-m)*2
  END DO
  a=a-(2*k-1)
  a=a*6
  WRITE(1,*) a
  WRITE(1,*)

```

```

!!!!!!! transposicao vetorial dos atomos, multiplicando de
-(k-1) a (k-1) para que a estrutura se comporte como
losango benzeno central !!!!
DO i=-(k-1),k-1
DO j=-(k-1),k-1
DO r=0,5
p=r*60.0D0
pi=dacos(-1.0D0)
rad=pi*p*(1.0D0/180.0D0)
x1=acc*dcos(rad)
y1=acc*dsin(rad)
z1=0.0D0
!!!!!! para a criacao do floco em si, foi necessario que o
programa retirasse o fim de cada losango de
benzeno, escrevendo a estrutura por
!!!!!! transposi o !!!!!
IF ((i-j).le. -(k)) CYCLE
IF ((i-j).ge. (k)) CYCLE
WRITE(1,*) 'c',x1+(i+j)*a1x,y1+(i-j)*a1y,z1
END DO
END DO
END DO
CLOSE(UNIT=1)
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!! como x, y e z s o n meros reias, nao daria
para calcular a matriz, sendo obrigado a alocar
os mesmos em vetor !!!!!!!!!!!

OPEN(UNIT=1,FILE=TRIM(filename))

ALLOCATE(x(a),y(a),z(a),atom(a))
READ (1,*) a
READ (1,*)

DO i=1,a
READ(1,*) atom(i),x(i),y(i),z(i)
END DO
CLOSE (UNIT=1)

```

```

WRITE(filename , '( I2 ) ') k
IF(k.lt.10) filename='0'//TRIM(ADJUSTL(filename))
filename='matriz -'//TRIM(ADJUSTL(filename))//'.mat'
OPEN(UNIT=2,FILE=TRIM(filename))
!!!!!!! calculo usando os vetores obtidos acima para fazer
a matriz da estrutura !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

ALLOCATE(AQ(a,a),W(a))

DO i=1,a
DO j=1,a
d=sqrt((x(i)-x(j))*2+(y(i)-y(j))*2+(z(i)-z(j))*2)
IF ((d.gt.1.4D0).and.(d.lt.1.45D0)) THEN
AQ(i,j)=gamma
ELSE IF (d.lt.1.0D0) THEN
AQ(i,j)=e_site
ELSE
AQ(i,j)=0.0D0
END IF
END DO
END DO

!!!!!!! diagonalizacao da matriz hamiltoniana obtida com
os calculos acima para encontrar os autovalores da
estrutura !!!!!!!!!!!
ALLOCATE(WORK(1))
LWORK=-1
CALL DSYEV('N','L',a,AQ,a,W,WORK,LWORK,INFO)
LWORK=WORK(1)
DEALLOCATE(WORK)
ALLOCATE(WORK(LWORK))
CALL DSYEV('N','L',a,AQ,a,W,WORK,LWORK,INFO)

DO l=1,a
WRITE(2,*) W(l)
END DO

CLOSE (UNIT=2)
!!!!!!! calculo para obter a Energia de Fermi e o GAP
de energia transformando os autovalores em

```

```
vetores  !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
```

```
WRITE(filename , '( I2 ) ') k
IF (k.lt.10) filename='0'//TRIM(ADJUSTL(filename))
filename='info-'//TRIM(ADJUSTL(filename))//'.inf'
OPEN(UNIT=3,FILE=TRIM(filename))
WRITE(filename , '( I2 ) ') k
IF (k.lt.10) filename='0'//TRIM(ADJUSTL(filename))
filename='matriz-'//TRIM(ADJUSTL(filename))//'.mat'
OPEN(UNIT=2,FILE=TRIM(filename))
```

```
ALLOCATE(Energy(a))
DO t=1,a
READ(2,*) Energy(t)
END DO
IF (MOD(a,2)==0) THEN
Ef=(Energy(a/2)+Energy(a/2+1))/(2.0D0)
GAP=Energy(a/2+1)-Energy(a/2)
ELSE IF (MOD(a,2)==1) THEN
Ef=Energy((a+1)/2)
GAP=Energy((a+1)/2+1)-Energy((a+1)/2-1)
END IF
WRITE(3,*) 'Fermi Energy', Ef
WRITE(3,*)
WRITE(3,*) 'Energy GAP', GAP
```

```
CLOSE(UNIT=2)
CLOSE(UNIT=3)
END PROGRAM
```