

Ana Paula Costa e Silva

**Introdução à teoria de grupos e  
aplicação no grafeno**

Uberlândia

2018

Ana Paula Costa e Silva

## **Introdução à teoria de grupos e aplicação no grafeno**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao colegiado do curso de Física de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais, como requisito parcial para conclusão de curso.

Universidade Federal de Uberlândia - UF MG

Instituto de Física

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr. Mariana Mieko Odashina

Uberlândia

2018

Ana Paula Costa e Silva

## **Introdução à teoria de grupos e aplicação no grafeno**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao colegiado do curso de Física de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais, como requisito parcial para conclusão de curso.

Uberlândia, 14 de Dezembro de 2018.

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr. Mariana Mieko Odashina**  
Orientador - UF...

---

**Prof. Dr. ...**  
UF...

---

**Prof. Dr. ...**  
UF...

Uberlândia  
2018

# Agradecimentos

Agradeço... .. primeiramente à Deus, por ter me dado forças para continuar no curso. À minha família em especial minha mãe [Vanessa], à minha irmã [Vitória], ao meu padrasto [Felipe] e aos meus avós [Nildo e Tavica], pelo carinho, apoio, pela educação, ajuda financeira, e por torcer e acreditar muito em mim. Agradeço também aos demais membros da minha família que me ajudaram de alguma forma, principalmente à minha tia [Iza] a qual morei durante toda a minha graduação e que cuidou de mim como se fosse uma mãe.

... aos meus grandes amigos que fiz durante a graduação, os quais espero levar para a vida toda [Mykaelle], você é uma pessoa incrível e tem um coração enorme torço muito pelo seu sucesso na vida, [Isabela], sempre escutou meus problemas e me fez rir durante vários momentos além de ser minha confidente, [Pedro], você com certeza será um ótimo professor de física, tem muita paciência para explicar e me ajudou muito quando eu tinha dúvidas nos exercícios, [Hélio], um cara extrovertido, alegre e muito esforçado, merece todo sucesso do mundo, [Rogério], foi meu veterano e me incentivou muito sempre que precisei, [Dalila], pelas altas risadas que demos durante a graduação, [Fernanda], você com certeza é uma inspiração para mim, pois mostrou-se um exemplo de determinação e força de vontade e merece todo sucesso do mundo, agradeço também aos demais amigos que fiz ao longo da graduação, todos me ajudaram e contribuíram de alguma maneira para a realização do meu sonho.

... agradeço muito ao meu namorado [Gustavo] por ter tido muita paciência e por ter estado ao meu lado em todos os momentos difíceis que passei, obrigado pelo carinho, apoio, amor, dedicação e companheirismo, espero que a gente forme uma família no futuro.

... agradeço muito à minha orientadora, [Mariana M. Odashina], pela paciência, ajuda, dedicação, apoio, além de ser uma ótima professora conseguiu me ajudar sempre que precisei e sempre esteve pronta para me ouvir e dar muitas dicas para que essa monografia ficasse pronta. Agradeço por me apresentar o Latex, foi bem prazeroso escrever minha monografia neste software.

... à todos os professores que contribuíram para minha formação com suas aulas, discussões, exercícios e ajuda na hora das dúvidas, em especial agradeço a dois professores que me mostraram ensinamentos que levarei por toda a minha vida [José Cândido Xavier] do instituto de Física e [Marcos Câmara] da FAMAT, ambos professores da UFU, também agradeço à todos os funcionários do instituto de física da UFU. Um agradecimento especial à secretária do nosso curso [Flávia] pela atenção, ajuda e bons conselhos durante toda a minha graduação, além de papos bem divertidos sobre super heróis.

*“A vida não é fácil para nenhum de nós. Temos que ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos.”*  
*(Marie Curie)*

# Resumo

A teoria de grupos é uma ferramenta matemática muito importante na física de materiais. A força e beleza deste método reside na sua estrutura algébrica simples, capaz de resumir uma série de operações complexas de simetrias. Ela fornece autoestados e regras de seleção de Hamiltonianos, auxiliando na descrição dos níveis de energia eletrônicos nos estados ocupados e não-ocupados. Quando estudamos as propriedades eletrônicas dos materiais lidamos com cálculos complexos e também interpretações dos resultados experimentais. Os grupos pontuais tratam das simetrias das redes cristalinas, e a partir destas operações de simetria é possível simplificar a resolução da equação de Schrödinger.

O grafeno é apenas uma monocamada da estrutura que forma o grafite, contendo apenas dois átomos de carbono por célula unitária. Para compreender a tabela de caracteres do grafeno, é preciso apresentar os elementos básicos da teoria de grupos. Faremos uma introdução para o leitor de conceitos elementares, que serão necessários para a melhor compreensão do grupo de simetrias. Neste trabalho temos também como objetivo deixar mais claro e simples os conceitos de teoria de grupos para então apresentar a tabela de caracteres do grafeno.

Através da teoria de grupos, é possível encontrar operações que deixam a estrutura em estudo invariante. Como o grafeno é um material que apresenta simetria em sua rede, conseguimos classificar sua célula unitária dentro de um dos grupos. E a partir das operações de simetria, é possível encontrar o Hamiltoniano, através de diferentes métodos. Faremos um cálculo simples através do método de Hückel para obter uma aproximação para relação de dispersão do grafeno e compreender melhor suas propriedades físicas.

**Palavras-chave:** teoria de grupos. simetrias. grafeno. método de Hückel. Schrödinger.

# Abstract

Group theory is a very important mathematical tool in materials physics. The strength and beauty of this method lie in its simple algebraic structure, capable of summarizing a series of complex symmetry operations. It provides eigenvalues and selection rules for Hamiltonians, helping in the description of electronic energy levels in the occupied and unoccupied states. When one studies the electronic properties of materials one deals with complex calculations as well as interpretations of experimental results. The point groups deal with the symmetries of the crystalline lattices, and from these symmetry operations it is possible to simplify the resolution of the Schrödinger equation.

Graphene is only a monolayer of the graphite-forming structure containing only two carbon atoms per unit cell. To understand the character table of graphene, one needs to present the basic elements of group theory. We will present an introduction to the reader of elementary concepts, which will be necessary for a better understanding of the symmetry group. In this work we also aim to make the concepts of group theory clearer, thus easier to comprehend the graphene character table.

Through group theory, it is possible to find operations that leave the structure under study invariant. Since graphene is a material that has lattice symmetry, we can classify its unit cell into one of the groups. And from the operations of symmetry, it is possible to find the Hamiltonian, through different methods. We will present a simple calculation using the Hückel method to obtain an approximation for the graphene dispersion relation and to better understand its physical properties.

**Keywords:** group theory. symmetries. graphene. Huckel's method. Schrodinger.

# Sumário

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1   | INTRODUÇÃO  | 8  |
| 2   | FUNDAMENTOS TEÓRICOS                                    | 11 |
| 2.1 | Equação de Schrödinger                                  | 11 |
| 2.2 | Física do estado sólido                                 | 12 |
| 2.3 | Grafeno   | 12 |
| 3   | NOÇÕES SOBRE TEORIA DE GRUPOS                           | 15 |
| 3.1 | Definição de um grupo e exemplos                        | 15 |
| 3.2 | Tabela de multiplicação e grupos cíclicos               | 17 |
| 3.3 | Elementos conjugados e classes                          | 19 |
| 3.4 | Representação de um grupo e representações irredutíveis | 20 |
| 3.5 | Caracteres de uma representação                         | 21 |
| 3.6 | Representação do grupo $D_3$                            | 23 |
| 4   | SIMETRIA E GRUPOS DE SIMETRIA                           | 28 |
| 4.1 | Operações e elementos de simetria                       | 28 |
| 4.2 | Grupo espacial  | 31 |
| 4.3 | Grupo de translações e o teorema de Bloch               | 31 |
| 4.4 | Grupos pontuais   | 33 |
| 5   | GRAFENO   | 34 |
| 5.1 | Estrutura cristalina                                    | 34 |
| 5.2 | Grupo de simetria do grafeno                            | 35 |
| 5.3 | Reflexões sobre aplicações                              | 37 |
| 5.4 | Cálculo das energias dos orbitais $\pi$ e $\pi^*$       | 38 |
| 6   | CONSIDERAÇÕES FINAIS                                    | 43 |
|     | REFERÊNCIAS   | 44 |



# 1 Introdução

A teoria de grupos pode ser descrita como a linguagem matemática que descreve a *simetria* e o estudo de suas propriedades. A palavra simetria tem origem grega, algo como "medida igual", uma ideia mais próxima de proporcionalidade e geometria. Se pensarmos em dois triângulos, um equilátero e um isósceles, pode-se dizer que o equilátero é mais simétrico do que um triângulo isósceles, por possuir três, e não dois, lados iguais. No senso comum, as pessoas têm a noção de simetria bilateral, de esquerda e direita, associando-a à beleza estética. Esta é uma forma de simetria, de reflexão em torno do eixo que passa pelo centro do rosto.

Na concepção mais moderna, do século XVIII, entende-se por simetria como algo que é imune a mudanças, uma transformação que mantém o sistema físico inalterado. Em outras palavras, o sistema é invariante sob essas transformações. Um polígono regular de  $n$  lados se mantém inalterado após rotações de ângulos múltiplos de  $\frac{2\pi}{n}$  radianos. Por exemplo, o triângulo equilátero possui  $n = 3$  lados, e é invariante por rotações em torno do eixo que passa pelo centro do triângulo, de  $\theta = 120^\circ = \pi/3$  radianos, conforme ilustrado na Figura 1. Na linguagem de teoria de grupos, este é o grupo de rotações cíclico  $C_3$ .

As simetrias estão relacionadas a uma relação mais profunda com leis de conservação da física, que seriam invariantes sob diversas transformações. Por exemplo, pode-se questionar se as leis da física seriam alteradas pela passagem do tempo. Esta propriedade, a invariância sob a translação no tempo, dá origem ao princípio de conservação da energia. As leis físicas não devem depender de onde você está no universo. Esta invariância de translação espacial dá origem à conservação do momento linear, invariância sob certas rotações levam à conservação do momento angular. O teorema que relaciona como as leis de conservação com as simetrias é devido à matemática Emmy Noether.

Em física, estamos frequentemente interessados nas simetrias que um certo sistema físico exhibe. Quando um sistema físico ou uma estrutura matemática possui alguma forma

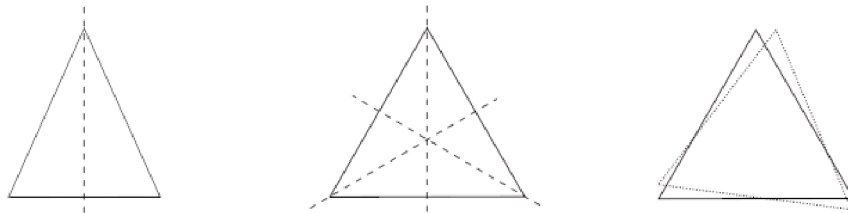


Figura 1 – Ilustração de triângulo isósceles, com simetria bilateral, invariante por uma operação de simetria espelho, e um triângulo equilátero, que possui mais simetrias, por exemplo, rotacionais de  $120^\circ$ . À direita, uma rotação de um ângulo qualquer que não é uma operação de simetria do triângulo equilátero.

de simetria, sua descrição pode ser dramaticamente simplificada apenas pelas considerações de simetria. Para ter acesso a esse poder, extraindo informações e propriedades de um dado sistema, é preciso utilizar a *teoria de grupos*, que é o estudo sistemático das simetrias, de todas elas. Nesse contexto, a simetria, como vimos, é definida como a invariância sob certas transformações, e o *grupo* é simplesmente o conjunto destas transformações.

No início do século XX a teoria de grupos *finitos*, isto é, de número de elementos finitos, desenvolveu-se em paralelo com a mecânica quântica produzindo muitas aplicações, como o grupo de rotações, associado ao momento angular, e o grupo de permutações, associado à natureza indistinguível dos elétrons, governando as possíveis configurações eletrônicas de um átomo ou íon.

Uma importante aplicação da teoria de grupos, desde seu princípio, era a simetria de cristais. A cristalografia é a ciência que investiga as estruturas e propriedades de conjuntos formado por um número muito grande de unidades idênticas. As unidades podem ser constituídas de átomos, moléculas, nanoestruturas. Uma pergunta muito importante em cristalografia é saber como essas unidades irão se arranjar de modo a que cada unidade “veja” o seu entorno de maneira idêntica. A cristalografia possui imensa importância no estudo da ciência de materiais, e faz forte uso da teoria de grupos (LIVIO, 2006, p.246).

Um cristal é definido como uma rede infinita com repetição de uma estrutura elementar, como átomos, onde temos uma simetria de translação  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ , onde  $n_i$  são inteiros e  $\vec{a}_i$  os vetores da rede. O grupo formado por essas translações, rotações, reflexões, e possivelmente a inversão, é denominado *grupo espacial* do cristal. Se as translações forem removidas, o grupo é denominado *grupo pontual* (ZEE, 2016, p. 147).

Na teoria de grupos é preciso encontrar operações que tornem a estrutura invariante. Visto que a equação de Schrödinger torna-se extremamente complexa para sistemas de muitos elétrons, tentamos resolvê-la de uma maneira mais simples utilizando as tabelas de caracteres das representações irredutíveis do grupo de simetria do material estudado, no nosso caso, o grafeno.

O grafeno é um sistema cristalino com dois átomos por célula unitária, formando uma estrutura hexagonal. Devido às simetrias de sua rede, conseguimos classificar sua célula unitária dentro de um dos grupos pontuais. A partir das operações de simetria, é possível construir aproximações para o Hamiltoniano do grafeno (PAULA, 2016; DORNELAS, 2018), estudar as bandas de energias do mesmo, bem como excitações (MAFRA, 2008). Portanto, a teoria de grupos aplicada ao grafeno nos permite compreender melhor suas propriedades físicas.

O método de Hückel utilizado no trabalho tem por objetivo nos dar os autovalores do determinante da matriz secular do grafeno de modo que depois podemos plotar um gráfico e analisar as bandas de energia para as ligações  $\pi$  e  $\pi^*$  dentro da primeira zona de

Brillouin do grafeno. Analisando os pontos de alta simetria da zona de Brillouin podemos classificar o grafeno como um material que apresenta caráter metálico.

Este trabalho tem como objetivo abordar bem os conceitos de teoria de grupos desde sua origem matemática até uma aplicação no estudo do grafeno. Realizaremos uma revisão de elementos básicos da teoria de grupos e também sobre a física de sistemas cristalinos, em particular, do grafeno, pois trata-se de um tema muito importante na física de materiais.

## 2 Fundamentos teóricos

Antes de apresentar os elementos de teoria de grupos, abordaremos para o leitor alguns conceitos gerais de mecânica quântica e estado sólido, que serão necessários para a melhor compreensão da periodicidade dos cristais e seus efeitos.

### 2.1 Equação de Schrödinger

Diferentemente da mecânica de Newton, da eletrodinâmica de Maxwell e da relatividade de Einstein, a teoria quântica lida com fenômenos em pequenas escalas, no mundo atômico. De maneira geral, para se resolver um problema quântico, frequentemente busca-se a chamada *função de onda*  $\psi(\vec{r}, t)$ , obtida através da solução da equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

que descreve a evolução espacial e temporal da função de onda.

Para muitos problemas estacionários estamos interessados em encontrar as possíveis energias do sistema. Esta é calculada resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo, dada por:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \quad (2.2)$$

A função de onda é comumente interpretada de maneira estatística. Esta interpretação contribui para uma forma de indeterminação dentro da mecânica quântica, pois mesmo que saibamos tudo o que a teoria tem a dizer sobre a função de onda, não podemos prever com exatidão o resultado de um experimento. Nesse sentido, tudo o que a mecânica quântica tem a oferecer é informação estatística sobre os resultados possíveis. Define-se  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  como a densidade de probabilidade de encontrar a partícula no ponto  $\vec{r}$ , no instante  $t$ , de modo que sua integral fornece:

$$\int_a^b |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = \text{probabilidade de encontrar a partícula entre } a \text{ e } b, \text{ no instante } t.$$

Ao considerar um conjunto de realizações iguais, ao final das medições tem-se um conjunto de resultados que pode ser expresso em um gráfico, a probabilidade será a área sob o gráfico de  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ .

Para resolver a equação (2.2) precisamos especificar o potencial  $V(\vec{r})$ , que depende do tipo de sistema estudado. Em sistemas cristalinos este potencial será periódico.

## 2.2 Física do estado sólido

A física do estado sólido tem os cristais como intenso objeto de estudo, basicamente devido à periodicidade dos átomos, que facilita a modelagem matemática. Materiais sólidos possuem ainda um grande número de átomos interagentes, tornando sua descrição um desafio. Neste ramo, utilizam-se de modelos teóricos da mecânica quântica e da física estatística para entender o comportamento dos átomos, íons e elétrons presentes nos materiais. Devido a grande importância da simetria dos cristais a teoria de grupos é uma grande aliada para facilitar muitos cálculos.

Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Como sabemos os cristais possuem periodicidade, então podemos descrever sua rede cristalina como sendo um conjunto infinito de pontos ordenados regularmente no espaço, em que, qualquer ponto no espaço possa ser localizado por um vetor do tipo:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (2.3)$$

onde  $n_1, n_2, n_3$  são números inteiros e  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  são os chamados vetores de base da célula unitária.

A equação (2.3) define a chamada rede de Bravais. Devido à periodicidade do cristal, podemos restringir nosso problema à análise de uma única célula, que pode ser expandida "infinitamente" por vetores de translação. Através da transformada de Fourier, temos outra rede no espaço  $k$ , denominada rede recíproca.

## 2.3 Grafeno

Materiais bidimensionais como o grafeno têm despertado o interesse em pesquisas de diversas áreas do conhecimento, desde a pesquisa básica, à engenharia de dispositivos eletrônicos e células de energia solar (NOVOSELOV, 2011). Esse interesse deve-se às suas extraordinárias propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas, e também ópticas, que possibilitam uma variedade de aplicações tecnológicas. O grafeno é um sistema composto apenas por átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional, formando uma estrutura hexagonal. A presença de diversas simetrias em sua rede e a simplicidade de seu modelo permite o estudo através de várias metodologias teóricas, como método de ligações fortes (tight-binding), teoria de grupos, teoria de perturbação, e cálculos de primeiros princípios.

O grafeno é o ingrediente básico do grafite, de nanotubos de carbono e de fulerenos. A estrutura tridimensional do grafite é formada por vários planos de grafeno, conforme ilustrado na Figura 2. Cada um desses planos é acoplado entre si por ligações de van der Waals (NETO et al., 2009). Como as ligações de van der Waals são muito fracas, ao se

escrever com um lápis temos um desprendimento de folhas de grafeno e sua transferência para o papel.

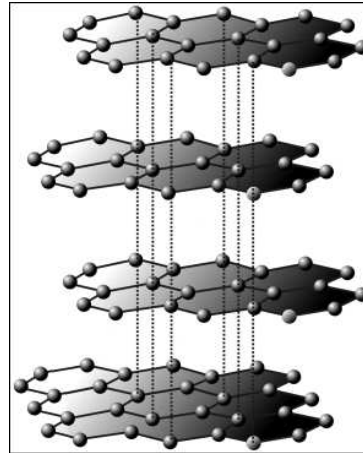


Figura 2 – Ilustração da estrutura do grafite, formada por vários planos de átomos de carbono organizados em um padrão hexagonal que lembram o formato de uma colmeia. Figura extraída da Ref. (COMMONS, 2014).

Em 2004, o grafeno foi sintetizado através da técnica de esfoliação por fita adesiva (NOVOSELOV et al., 2004). Em março de 2012, um grupo de pesquisadores das universidades do Cairo e da Califórnia descobriram um método de produção de grafeno extremamente eficiente e barato. Aplicando a radiação laser de um gravador de DVD LightScribe sob um filme de óxido de grafite produziu-se uma camada finíssima de grafeno, de alta qualidade e muito resistente, excelente para funcionar como capacitor ou semicondutor (EL-KADY; KANER, 2014). Atualmente existem diversas técnicas, inclusive químicas, para sua síntese.

Pelo fato da estrutura eletrônica do grafeno formar pontos cônicos na primeira zona de Brillouin, com uma relação de dispersão linear, os elétrons podem ser entendidos como comportando-se como férmions “sem massa”, em uma analogia com a equação de Dirac, deslocando-se a uma velocidade de cerca de  $10^6 m/s$ . Também é o material mais fino já conhecido, além de apresentar uma propriedade óptica de absorver uma fração de 2.3% da luz na faixa do visível.

Com o crescente desenvolvimento da tecnologia cresceu também a demanda por energia. Atualmente exige-se o desenvolvimento de sistemas e dispositivos de alto desempenho que tragam um consumo mais eficiente, beneficiando o meio ambiente e evitando o esgotamento dos recursos naturais a longo prazo. Diante deste dilema crescem os esforços em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais que ajudem no sistema de armazenamento a aproveitamento de energia. Os materiais à base de carbono tem sido também alvo destas pesquisas, pois possuem propriedades físicas interessantes e são abundantes na natureza. Dentre as propriedades do grafeno, podemos mencionar a alta condutividade elétrica e térmica, boa transparência, boa resistência mecânica, flexibilidade inerente e enorme área superficial específica (SEGUNDO; VILAR, 2016; NETO et al., 2009).

Todas essas propriedades fazem do grafeno um material que permite ser utilizado desde materiais poliméricos a sensores, transistores, dispositivos eletrônicos portáteis e sistemas de armazenamento de energia eletroquímica. Em particular, o grafeno está sendo implementado como um substrato de sensor, pois abrange a detecção de uma grande variedade de moléculas biológicas, gases e vários compostos orgânicos e inorgânicos de modo que podemos fazer aplicações eletroquímicas relacionadas à detecção e à energia (KONG et al., 2014).

## 3 Noções sobre teoria de grupos

A *teoria de grupos* é um ramo da matemática que despontou no século XIX, no estudo de equações, permutações, na teoria de números e na geometria, com contribuições de matemáticos como Cauchy, Galois, Ruffini, Gauss, Abel, entre outros. Segundo Weyl (WEYL; ROBERTSON, 1930), Klein considerou o conceito de grupo como o conceito mais característico da matemática do século XIX. Nesta época já havia uma grande aplicação no estudo de simetrias cristalinas.

No início do século XX, a teoria de grupos encontrou aplicações profundas nas simetrias esféricas atômicas, de momento angular, e nas simetrias das partículas indistinguíveis. M. H. Stone afirma que muitos físicos da época preferiam a matemática de funções especiais, por exemplo, de harmônicos esféricos, à uma teoria geral e abstrata como a teoria de grupos (STONE, 1936, p.167).

Na física existem muitas aplicações dos chamados grupos *discretos* e *contínuos*. Consideremos por exemplo um conjunto de transformações  $T_1, T_2$ , etc que deixe o sistema invariante, por exemplo, uma rotação de  $\pm 60^\circ$  em um hexágono. Notemos que as transformações  $T_i$  podem ter um índice  $i$  que seja discreto, como neste caso de um polígono, ou pode ser contínuo, como no caso de uma rotação de um círculo de um ângulo qualquer. No primeiro caso, temos um grupo de simetria *finito* de transformações, e no segundo, um grupo de simetria contínuo, permitindo transformações contínuas infinitesimais.

A teoria de grupos apresenta linguagem de teoria de conjuntos e fundamentos álgebra linear. Diversos teoremas e definições são necessários para que ela possa ser colocada em prática. Utilizaremos muitos dos conceitos das referências (FAZZIO; WATARI, 2009).

Vamos à discussão do conceito abstrato de um grupo.

### 3.1 Definição de um grupo e exemplos

Um *grupo*  $\mathbb{G}$  é um conjunto<sup>1</sup> onde existe uma operação (que se assemelha à multiplicação comum) entre dois elementos de  $\mathbb{G}$ , que deve satisfazer as seguintes propriedades:

1. Fechamento: a operação entre elementos do grupo deve dar um elemento do próprio grupo, ou seja, a operação é interna;
2. Associatividade: para todos elementos do grupo é válida a lei:

$$(AB)C = A(BC), \tag{3.1}$$

<sup>1</sup> Um *conjunto* é uma coleção de entidades bem definidas chamadas de elementos ou objetos.



sendo  $A$ ,  $B$  e  $C$  elementos do grupo.

3. Elemento identidade: para todo  $A$  pertencente ao grupo, existe um elemento  $E$  pertencente ao grupo tal que:

$$EA = AE = A. \tag{3.2}$$

4. Elemento inverso: para todo  $A$  pertencente ao grupo, existe um elemento correspondente tal que:

$$A^{-1}A = E. \tag{3.3}$$

Notemos que não exigimos a comutatividade das operações para que haja um grupo. Caso o grupo exiba esta propriedade, ou seja,  $AB = BA$ , esse grupo é dito *abeliano* ou comutativo. Na Figura 3 temos um exemplo de duas operações que não comutam. O produto de matrizes também não é comutativo.

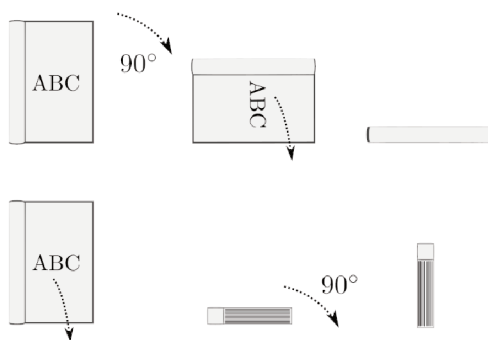


Figura 3 – Ilustração da não comutatividade das operações de rotação de um livro. Na primeira linha, temos um giro de 90 graus e uma operação que tomba a face do livro para baixo. Na segunda, trocamos a ordem das operações, tombando a face primeiro e girando de 90 graus. Os resultados são distintos, ou seja, essas operações não comutam.

Se o grupo  $\mathbb{G}$  possuir um número de elementos finito, ele é chamado *grupo finito*, e representado como  $|\mathbb{G}|$ . O número de elementos do grupo é denominado *ordem* do grupo. Notemos que a palavra ordem surge em outros contextos, como ordem do subgrupo, ordem do elemento, e outros.

## Exemplos

Um grupo é um conjunto de elementos onde está definida uma operação binária, entre dois elementos, satisfazendo algumas propriedades especiais. Para ilustrar a definição de um grupo, vejamos alguns exemplos:

1. Um grupo bem simples, o conjunto que contém apenas o número 1 sob multiplicação. Ele é fechado,  $1 \cdot 1 = 1$ ; associativo,  $(1 \cdot 1)1 = 1(1 \cdot 1)$ ; possui elemento identidade  $1 \cdot 1 = 1$ ; possui elemento inverso  $1^{-1} \cdot 1 = 1$ . Este é um grupo finito de ordem 1.

2. A adição de números inteiros,  $m + n$ , forma um grupo. Esta adição é fechada,  $m + n \in \mathbb{Z}$ ; associativa,  $(m + n) + o = m + (n + o)$ ; o elemento identidade é o zero,  $n + 0 = 0 + n = n$ ; e o elemento inverso é  $-n$ , pois  $(-n) + n = 0$ . Além disso, este grupo é abeliano, pois a adição de números inteiros é comutativa:  $m + n = n + m$ . Este um grupo infinito.
3. A multiplicação de números inteiros não forma um grupo, pois na última propriedade surge um problema: o inverso de um número inteiro não é sempre inteiro, pode ser real.
4. O conjunto que contém  $\{1, -1\}$  sob multiplicação, o chamado grupo  $\mathbb{Z}_2$ . Ele é fechado, pois todos os produtos resultam em elementos do grupo; associativo, por exemplo  $(1 \cdot (-1)) \cdot 1 = 1 \cdot ((-1) \cdot 1)$ ; possui elemento identidade, que é o 1; e possui elemento inverso, que é  $-1$  para o  $-1$ , pois  $(-1)^{-1} \cdot (-1) = 1$ , e 1 para o 1. Este é um caso particular do grupo das  $n$  raízes de 1, e é um grupo finito, de ordem  $n = 2$ .

## 3.2 Tabela de multiplicação e grupos cíclicos

Dado um grupo finito, o conjunto dos resultados das operações sucessivas entre dois elementos quaisquer do grupo, denominada multiplicação, pode ser representado por meio de uma *tabela de multiplicação*, ou tabela de Cayley.

Consideremos um grupo finito de ordem  $g$  (ordem do grupo significa a quantidade de elementos que formam esse grupo). A tabela de multiplicação do grupo contém exatamente  $g$  linhas e  $g$  colunas, além de satisfazer as seguintes propriedades:

- Teorema do Rearranjo: um dado elemento aparece uma, e somente uma vez numa dada linha ou coluna. Ou seja, os elementos não podem se repetir nem nas linhas e nem nas colunas. A operação de todos os elementos da tabela dará todos os elementos do grupo (FAZZIO; WATARI, 2009).
- Toda linha é diferente de outra linha assim como toda coluna é diferente da outra coluna;
- A tabela de multiplicação de um grupo abeliano é simétrica em relação à diagonal da tabela.

No último exemplo citado acima, do grupo  $\mathbb{Z}_2$ , podemos organizar as operações através de uma tabela de multiplicação, ilustrada na Tabela 1. Se dois grupos possuem a mesma tabela de multiplicação, eles são ditos *isomórficos*. Notemos que este é um grupo abeliano, a ordem da multiplicação não altera o produto. Na Tabela 1, ilustramos também

|    |    |    |
|----|----|----|
|    | 1  | -1 |
| 1  | 1  | -1 |
| -1 | -1 | 1  |

|            |            |            |            |
|------------|------------|------------|------------|
|            | 1          | $\omega$   | $\omega^2$ |
| 1          | 1          | $\omega$   | $\omega^2$ |
| $\omega$   | $\omega$   | $\omega^2$ | 1          |
| $\omega^2$ | $\omega^2$ | 1          | $\omega$   |

Tabela 1 – Tabelas de multiplicação dos grupos  $\mathbb{Z}_2$  (à esquerda) e  $\mathbb{Z}_3$ , formados pelos conjuntos  $\{1, -1\}$  e  $\{1, \omega, \omega^2\}$ , respectivamente, com operação de multiplicação, onde  $\omega = e^{2\pi i/3}$ .

a tabela de multiplicação do grupo  $\mathbb{Z}_3 = \{1, \omega, \omega^2\}$ , das três raízes de 1, onde atribuímos  $\omega = e^{2\pi i/3}$ .

De maneira mais geral, o grupo formado pelas  $n$  raízes de 1 sob a operação de multiplicação formam um grupo abeliano:  $\mathbb{Z}_n = \{\omega^p, p = 1 \cdots n\}$ , onde  $\omega = e^{2\pi i/n}$ . Neste grupo, o elemento identidade é  $\omega^n = 1$ , o elemento inverso de  $\omega^p$  é  $\omega^{-p} = \omega^{n-p}$ . Este também é um grupo finito.

## Grupos cíclicos

O grupo  $\mathbb{Z}_n$  é um exemplo de grupo *cíclico*, um conjunto de elementos que é reproduzido pelas potências de um termo, denominado *gerador*. Se a partir de um elemento  $A$ , um conjunto com uma sequência de  $n$  elementos pode ser gerado, e este conjunto satisfaz todas as propriedades de um grupo, esse grupo gerado é chamado de grupo cíclico de ordem  $n$ , e o elemento  $A$  é chamado de gerador. No exemplo do grupo  $\mathbb{Z}_n$ , o gerador é o fator  $\omega$ , que se repete produzindo uma sequência de elementos até em  $\omega^n$ , igual à identidade.

Uma propriedade importante dos grupos cíclicos é que todos eles são abelianos, ou seja, possui propriedade comutativa, pois todos os elementos são da forma  $A^m$ . É importante ressaltar que todo grupo cíclico é abeliano, mas nem todo grupo abeliano é cíclico.

## Subgrupos e cosets

Um *subgrupo* nada mais é do que um subconjunto que também satisfaz as propriedades de grupo. Consideremos o grupo  $\mathbb{Z}_2 = \{1, -1\}$  e o grupo  $\mathbb{Z}_4 = \{1, -i, -1, i\}$ . Podemos ver que  $\mathbb{Z}_2$  é subgrupo próprio de  $\mathbb{Z}_4$ , e dizer que um *está contido* no outro:  $\mathbb{Z}_2 \subset \mathbb{Z}_4$ . Notemos que todos os subgrupos devem conter a identidade.

Formalmente, um subgrupo é definido como sendo um conjunto  $\mathbb{S}$  de ordem  $g$ , de um grupo  $\mathbb{G}$  de ordem maior  $h$ , satisfazendo as seguintes propriedades:

1. Todos os elementos pertencentes a  $\mathbb{S}$  pertencem a  $\mathbb{G}$  também, ou seja,  $\mathbb{S}$  está contido em  $\mathbb{G}$ ;

2. Todos os elementos de  $\mathbb{S}$  satisfazem as quatro condições que definem um grupo, isto é,  $\mathbb{S}$  é ele próprio um grupo.

Alguns subgrupos óbvios são o da identidade  $\{E\}$ , subgrupo trivial, e outro, o próprio grupo  $\mathbb{G}$ . Neste último caso, quando o subgrupo é formado pelo próprio grupo, chamamos de *subgrupo impróprio*. Todos os demais subgrupos são denominados *próprios*. Subgrupos possuem propriedade transitiva, isto é, se  $\mathbb{S}$  é um subgrupo de  $\mathbb{G}$  e se  $\mathbb{K}$  é um subgrupo de  $\mathbb{S}$ , então  $\mathbb{K}$  é um subgrupo de  $\mathbb{G}$ .

A partir de um subgrupo podemos definir um conjunto denominado *coset*, ou conjunto complementar. Seja um subgrupo  $\mathbb{S}$  de ordem  $s$  de um grupo  $\mathbb{G}$  de ordem maior  $g$ . A partir de um elemento  $x$ , um elemento de  $\mathbb{G}$  mas não de  $\mathbb{S}$ , o conjunto do produto dos  $s$  elementos do subgrupo  $\mathbb{S}$  por  $x$  é chamado de coset ou conjunto complementar. Se o conjunto for dado pelo produto  $\mathbb{S}x$  é denominado coset à direita, e se for  $x\mathbb{S}$  é o coset à esquerda. Podemos pensá-los como uma forma de deslocamento. Notemos que o coset é um conjunto, não é necessariamente um grupo. Por exemplo, dado o grupo  $\mathbb{Z}_4 = \{1, -1, i, -i\}$  que utiliza a operação de multiplicação, selecionemos o elemento  $x = i$  do grupo e o subgrupo  $\{1, -1\}$ . Construindo o coset à esquerda  $i\{1, -1\} = \{i, -i\}$ , vemos que este conjunto não possui a identidade.

Em posse desta ferramenta vamos apresentar um teorema importante. Seja  $\mathbb{G}$  um grupo de ordem  $g$  e seja  $\mathbb{S}$  um subgrupo de ordem  $s$  contido em  $\mathbb{G}$ . Qualquer que seja o subgrupo  $\mathbb{S}$  contido em  $\mathbb{G}$ ,  $g$  deve ser sempre um múltiplo inteiro de  $s$  (FAZZIO; WATARI, 2009). Duas consequências imediatas deste teorema são:

- Grupos cuja ordem  $g$  é um número primo não têm subgrupo próprio, pois só possuem dois subgrupos, o trivial, a identidade, e ele mesmo;
- Se a ordem  $g$  do grupo é um número primo, então esse grupo é cíclico. Caso contrário, a ordem de algum elemento apareceria como a de um subgrupo cuja ordem seria divisor inteiro de um número primo. Como se sabe, os divisores de um número primo são somente ele próprio e o número um.

Outra consequência é que um grupo finito pode ser escrito como a união de um dos subgrupos mais um número finito de cosets.

### 3.3 Elementos conjugados e classes

Os elementos de um grupo  $\mathbb{G}$  podem ser particionados em cosets mas também em *classes*, ou classes de conjugação. Nela os elementos do grupo agem sobre si mesmos através de uma transformação, denominada *transformação de semelhança*.

Definição: dados os elementos  $a$ ,  $b$  e  $x$  de um grupo,  $b$  é a transformação de semelhança de  $a$  por  $x$  se

$$xax^{-1} = b, \quad (3.4)$$

onde denominamos que  $a$  e  $b$  são elementos conjugados, que denotaremos  $a \sim b$ .

Dito de outra forma, dois elementos do grupo são chamados *conjugados*, se existe um elemento  $x$  tal que a transformação de semelhança (3.4) é satisfeita, ou seja, ou seja, existe um elemento  $x$  que leva  $a$  em  $b$ .

Os elementos conjugados têm as seguintes propriedades:

1. Reflexividade: cada elemento é o seu próprio conjugado,  $a \sim a$ .
2. Simetria: se  $a$  é conjugado de  $b$ , então  $b$  é conjugado de  $a$ .
3. Transitividade: se  $a$  é conjugado de  $b$  e  $b$  é conjugado de  $c$ , então  $a$  e  $c$  são conjugados entre si.

Um conjunto de seus elementos conjugados entre si é denominado *classe* desse grupo. O número de elementos de uma classe é definido como ordem dessa classe.

As ordens de todas as classes de qualquer grupo são fatores inteiros da ordem do grupo. É importante ressaltar que um grupo  $G$  sempre pode ser fatorado em classes.

### 3.4 Representação de um grupo e representações irredutíveis

Como vimos, os grupos correspondem a um conjunto de elementos que satisfazem propriedades especiais. Na teoria de representações, é possível utilizar o formalismo de álgebra linear e descrever os grupos como transformações lineares em espaços vetoriais. Em particular, pode-se representar os elementos do grupo como matrizes, e a operação do grupo como um produto de matrizes. Esta forma de representação de um grupo é particularmente importante no estudo de grupos finitos. Uma *representação* de um grupo  $\mathbb{G}$  é um conjunto de matrizes que satisfaz as mesmas relações de multiplicação do grupo.

Seja um grupo  $\mathbb{G}$  de ordem  $g$ , com elementos  $\{E, \dots, X, Y, Z\}$ . Dizemos que  $\mathcal{D}$  é uma representação de  $\mathbb{G}$  se a todo elemento de  $\mathbb{G}$ , está associada uma matriz quadrada  $n \times n$  de maneira que

$$\mathcal{D}(X)\mathcal{D}(Y) = \mathcal{D}(XY) \quad (3.5)$$

ou seja, a representação preserva a estrutura dos produtos. Então o grupo de matrizes  $\mathcal{D}(X)$  é uma representação  $n$ -dimensional do grupo  $\mathbb{G}$ , desde que  $\mathcal{D}(E) = I$ .

Veamos um exemplo, o grupo  $\mathbb{Z}_2 = \{1, -1\}$ , cuja relação de multiplicação foi apresentada na Tabela 1. Podemos representar este mesmo grupo utilizando as matrizes

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

onde a primeira corresponde ao elemento identidade, e a segunda, ao elemento  $-1$ .

## Representações redutíveis e irredutíveis

Como vimos os elementos grupo passam a ser transformações lineares, e a uma representação possível é utilizar matrizes quadradas. Caso a matriz seja bloco-diagonal, a representação é a soma direta de duas outras representações, e denominamos esta representação como *completamente redutível*. Em se tratando de grupos finitos, podemos dizer também que a representação é *redutível*.

Seja  $L$  um grupo de matrizes  $n \times n$  que representa um grupo de operadores, na forma

$$L = \begin{pmatrix} L^1 & 0 \\ 0 & L^2 \end{pmatrix}, \quad (3.7)$$

onde  $L^1$  é uma matriz quadrada  $m \times m$ , e  $L^2$  uma matriz quadrada  $(n - m) \times (n - m)$ . Se todas as matrizes  $L$  puderem ser escritas na forma bloco-diagonal (3.7) simultaneamente, a representação é completamente redutível. Além disso, a matriz  $L$  é dita soma direta de  $L^1$  e  $L^2$ :

$$L = L^1 \oplus L^2. \quad (3.8)$$

Por outro lado, uma representação é dita *irredutível* se não for redutível. De uma forma geral, uma matriz redutível  $L$  pode ser decomposta como uma soma direta de matrizes *irredutíveis*:

$$L = L^1 \oplus L^2 \oplus \dots \oplus L^p, \quad (3.9)$$

sendo  $p$  o número de matrizes irredutíveis (FAZZIO; WATARI, 2009, p.79).

Em mecânica quântica o conjunto de autoestados degenerados do Hamiltoniano formam um espaço vetorial. Nele atua o grupo de simetrias do Hamiltoniano, que possui representações irredutíveis. Através do estudo dessas representações podemos catalogar os níveis de energia do sistema, e prever se haverá desdobramento após perturbações, ou transições entre estados.

## 3.5 Caracteres de uma representação

Segundo (FAZZIO; WATARI, 2009), existe uma grande arbitrariedade na escolha das matrizes de representação, pois em um grupo finito, todas as representações via

conjuntos de matrizes relacionadas por transformações unitárias, que preservam o produto interno, são equivalentes.

Devido a essa arbitrariedade, é interessante adotar um critério que seja invariante diante dessas transformações, como os traços das matrizes, pois sabe-se que o traço é uma quantidade invariante sob conjugação. Portanto o traço de uma matriz depende apenas da classe de conjugação que ela se encontra (NOVAES, 2014). Na teoria de representações, o traço de uma matriz irredutível é denominado *caracter*.

Dado um grupo finito  $\mathbb{G}$ , de ordem  $g$ , os traços das matrizes  $\{D^\alpha(R)\}$  que formam a representação  $\Gamma^\alpha$

$$\chi^\alpha = \sum_i D_{ii}^\alpha(R) \quad (3.10)$$

são denominados caracteres da representação  $\Gamma^\alpha$ .

Como consequência, temos que duas representações possuem os mesmos caracteres se e somente se elas forem isomorfas ou conjugadas. Em outras palavras,

- Duas representações equivalentes de um mesmo grupo possuem os mesmos caracteres, pois os traços de matrizes equivalentes por transformação unitária são iguais.
- Em uma dada representação, o caracter de todos os elementos pertencentes à uma mesma classe são iguais, pois eles são relacionados por uma transformação de semelhança.
- O caracter do elemento identidade é igual à dimensão da representação.

Os caracteres das diversas representações irredutíveis de um grupo podem ser reunidos em uma *tabela de caracteres*. Na primeira coluna são elencadas as representações irredutíveis, por ordem de dimensionalidade. Na primeira linha, são mostradas as diferentes classes, que são os elementos conjugados entre si.

Existem algumas regras para sua construção, por exemplo:

1. O número de representações irredutíveis é igual ao número de classes dos elementos do grupo.
2. Se  $h$  e  $p$  são, respectivamente, a ordem e o número de classes de um grupo, as dimensões das representações irredutíveis  $d_\alpha$ , são dadas pela solução da equação:

$$\sum_{\alpha=1}^p d_\alpha^2 = h \quad (3.11)$$

3. Sempre existe uma representação irredutível unidimensional, referida como totalmente simétrica, onde todos os caracteres são iguais a 1. Assim a primeira linha

pode ser preenchida imediatamente tomando-se

$$\chi^1 = 1 \quad (3.12)$$

. Costuma-se denominar esta representação com a letra  $A$ .

Além disso temos duas regras sobre as linhas e colunas da tabela, que devem obedecer à uma relação de ortogonalidade e dimensionalidade, fundamentadas em teoremas, que não abordaremos neste texto, porém podem ser consultados na literatura (FAZZIO; WATARI, 2009):

4. As linhas da tabela de caracteres (isto é, para uma dada classe  $C_\mu$  fixa) devem obedecer à relação de ortogonalidade dos caracteres entre representações irredutíveis

$$\sum_{\mu=1}^p \chi^{*\alpha}(C_\mu) \chi^\beta(C_\mu) N_\mu = h \delta_{\alpha\beta}, \quad (3.13)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são índices da representação,  $\mu$  é o índice da classe,  $h$  é a ordem do grupo,  $p$  é o número de classes  $N_\mu$  é o número de elementos na  $\mu$ -ésima classe.

5. As colunas da tabela de caracteres (isto é, para uma dada representação  $\chi^\alpha$  fixa) devem obedecer à relação de ortogonalidade dos caracteres entre classes

$$\sum_{\alpha=1}^p \chi^{*\alpha}(C_\mu) \chi^\alpha(C_\nu) N_\mu = \frac{h}{N_\mu} \delta_{\mu\nu}. \quad (3.14)$$

A tabela de caracteres possui então regras para seu preenchimento e uma notação específica indicando propriedades adicionais de simetria. Segundo ela, representações unidimensionais são designadas como  $A$ , bidimensionais são denotadas como  $B$ . Os subíndices de  $A$  e  $B$  designam as que são simétricas ou antisimétricas com relação à rotação ao redor de um eixo  $C_2$  perpendicular ao eixo principal  $C_n$ , (simétricas 1 e antisimétricas 2). Caso este  $C_2$  não exista, considera-se em relação à reflexão em um plano de simetria vertical (FAZZIO; WATARI, 2009, p.106). As representações tridimensionais são denotadas como  $T$ . Há um outro subíndice  $g$  ou  $u$ , que denotam simetria ou antissimetria com relação à uma operação de inversão, que leva  $\vec{r}$  em  $-\vec{r}$ . Por fim, a notação permite também denotar se a representação é simétrica (apóstrofo simples) ou antisimétrica (apóstrofo duplo) com relação à reflexão  $\sigma_h$ . Estas operações de simetria de inversão e reflexão serão detalhadas no próximo capítulo.

Analisaremos um exemplo para ilustrar sua estrutura.

### 3.6 Representação do grupo $D_3$

O grafeno pertence ao grupo  $D_{6h}$ , um grupo de ordem 24, que pode ser decomposto em um produto direto do grupo do hexágono com um grupo que contém planos de reflexão.



Mesmo assim, por simplicidade, iremos considerar um grupo mais simples para exemplificar os conceitos apresentados.

Na seção 3.4 vimos que uma *representação* de um grupo  $\mathbb{G}$  é um conjunto de matrizes que satisfaz as mesmas relações de multiplicação do grupo. O grupo diedral  $D_n$  é o grupo de simetrias de um polígono regular de  $n$  lados.

Consideremos um triângulo equilátero, de vértices  $A$ ,  $B$  e  $C$ . Na Figura 4, ilustramos as possíveis transformações, formadas por rotações e reflexões. Na última linha indicamos que estas operações podem ser agrupadas em *classes*, no caso, a classe  $C_3$ , de operações de rotações de  $120^\circ$  e na classe  $C_2$ , de rotações em torno de um eixo, de  $180^\circ$ . Na Tabela 2 temos a tabela de multiplicação correspondente. Este é um grupo de ordem seis, o grupo  $D_3$ .

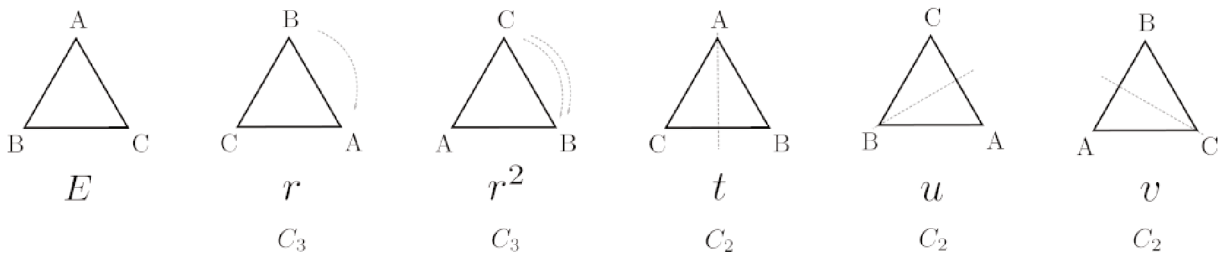


Figura 4 – Ilustração das operações de simetria de um triângulo equilátero, o grupo  $D_3$ , formado pelas operações identidade ( $E$ ), rotação de  $120^\circ$  ( $r$ ), dupla rotação de  $120^\circ$  ( $r^2$ ), de uma rotação de  $180^\circ$  em relação ao eixo vertical que passa pelo centro do triângulo ( $t$ ), e outras duas rotações análogas, denotadas como  $u$  e  $v$ . Pelo fato da figura ser totalmente planar, esta rotação de  $180^\circ$  é equivalente à uma reflexão, porém nem sempre é o caso. Na última linha denotamos que as duas primeiras rotações pertencem a uma mesma classe,  $C_3$ , de rotações de  $120^\circ$ , e as três últimas, na classe  $C_2$ , de rotações de  $180^\circ$ .

Esta mesma tabela de multiplicação é satisfeita por um grupo de matrizes quadradas  $2 \times 2$  abaixo. Estes dois grupos são chamados homomorfos, e o grupo de matrizes quadradas abaixo pode ser uma das possíveis representações do grupo de operações de simetria do triângulo equilátero.

$$\begin{aligned}
 E &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, & r &= \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}, & r^2 &= \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}, \\
 t &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, & u &= \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}, & v &= \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

A partir das operações da Tabela 2, podemos identificar os elementos inversos, definidos pela relação  $a^{-1}a = E$ :  $E^{-1} = E$ ,  $r^{-1} = r$ ,  $r^{2^{-1}} = r$ ,  $t^{-1} = t$ ,  $u^{-1} = u$ ,  $v^{-1} = v$ . Também podemos calcular os elementos conjugados  $a$  e  $b$  ( $a \sim b$ , ver seção 3.3) vinculados por uma transformação de semelhança  $axa^{-1} = b$ , onde  $a$ ,  $b$  e  $x$  são elementos do grupo. Por

|       | $E$   | $r$   | $r^2$ | $t$   | $u$   | $v$   |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $E$   | $E$   | $r$   | $r^2$ | $t$   | $u$   | $v$   |
| $r$   | $r$   | $r^2$ | $E$   | $v$   | $t$   | $u$   |
| $r^2$ | $r^2$ | $E$   | $r$   | $u$   | $v$   | $t$   |
| $t$   | $t$   | $u$   | $v$   | $E$   | $r$   | $r^2$ |
| $u$   | $u$   | $v$   | $t$   | $r^2$ | $E$   | $r$   |
| $v$   | $v$   | $t$   | $u$   | $r$   | $r^2$ | $E$   |

Tabela 2 – Tabela de multiplicação das operações de simetria do triângulo equilátero.

exemplo, calculemos as transformações de semelhança de  $r$ , usando a tabela de caracteres e os elementos inversos. Obtém-se que:

$$\begin{aligned}
 ErE^{-1} &= r \Rightarrow r \sim r \\
 r^2rr^{2-1} &= r \Rightarrow r \sim r \\
 trt^{-1} &= r^2 \Rightarrow r \sim r^2 \\
 uru^{-1} &= r^2 \Rightarrow r \sim r^2 \\
 vrv^{-1} &= r^2 \Rightarrow r \sim r^2
 \end{aligned}$$

Ou seja, temos que  $r$  é conjugado a ele mesmo ( $r \sim r$ ), de acordo com a propriedade de reflexividade de conjugação, e  $r$  é conjugado a  $r^2$ , ou  $r \sim r^2$ . Pela propriedade de simetria de conjugação,  $r^2 \sim r$ . O conjunto de seus elementos conjugados entre si é denominado *classe*. Temos uma classe de dois elementos ( $r, r^2$ ), que denominaremos  $C_3$ , pois ambas operações pertencem à classe de rotações de  $120^\circ$ .

Realizando as demais transformações de semelhança, encontramos que  $(t, u, v)$  são também conjugados entre si. Esta classe é de ordem 3, e é denominada  $C_2$ , pois está relacionada à uma simetria de rotação de  $180^\circ$ . Veremos no Capítulo 4 a descrição destas rotações.

Existe mais uma classe, do elemento identidade  $E$ , uma classe de um único elemento (ordem 1). Dado qualquer elemento do grupo, temos que  $aEa^{-1} = E$ , e  $E \sim E$ .

Vamos começar a construir a tabela de caracteres. Os traços das matrizes (3.15) fornecem os caracteres desta representação bidimensional que na notação de Schönflies é denominada também como  $E$  (infelizmente), segundo a Eq.(3.10), mostrado na Tabela 3.

| $D_3$    | $E$ | $r$ | $r^2$ | $t$ | $u$ | $v$ |
|----------|-----|-----|-------|-----|-----|-----|
| $\chi^E$ | 2   | -1  | -1    | 0   | 0   | 0   |

Tabela 3 – Tabela de caracteres da representação bidimensional do grupo  $D_3$

Para construir o restante da tabela de caracteres, podemos utilizar as regras apresentadas anteriormente. Pela regra 1, o número de representações irredutíveis é igual ao número de classes dos elementos do grupo. Temos que a ordem do grupo é o número

de elementos,  $h = 6$ , e o número de classes é 3 ( $E$ ,  $C_3$  e  $C_2$ ). As dimensionalidades das representações que já temos são 1 (a trivial), 2 (de matrizes), e falta uma, que chamaremos de  $d$ :

$$\sum_{\alpha=1}^p d_{\alpha}^2 = h$$

$$1^2 + 2^2 + d^2 = 6.$$

A única solução possível para a equação acima é uma outra representação irredutível de dimensionalidade  $d = 1$ , que na notação de Schönflies será denotada como  $A_2$ . Portanto nossa tabela tem três linhas, as representações irredutíveis ( $A_1$ ,  $A_2$  e  $E$ ) e três colunas, as classes ( $E$ ,  $C_3$  e  $C_2$ ).  $A_1$  é a representação trivial da Eq.(3.12) onde todos os elementos são 1 (regra 3). A tabela completa de caracteres do grupo  $D_3$  possui então três incógnitas, apresentadas na Tabela 4.

| $D_3$ | $E$ | $2C_3 (r, r^2)$ | $3C_2 (t, u, v)$ |
|-------|-----|-----------------|------------------|
| $A_1$ | 1   | 1               | 1                |
| $A_2$ | $x$ | $y$             | $z$              |
| $E$   | 2   | -1              | 0                |

Tabela 4 – Tabela de caracteres incompleta do grupo  $D_3$ , das operações de simetria do triângulo equilátero.

Na primeira linha da Tabela 4, utilizamos os rótulos das diferentes classes pertencentes a uma mesma representação irredutível, por exemplo  $C_3$ , acompanhada pelo número de elementos desta classe, que no caso é 2. São duas operações agrupadas na classe  $C_3$ , de giros de  $120^\circ$ , a operação  $r$  e  $r^2$ , explicitadas nos rótulos da primeira linha. A primeira coluna da Tabela 4 apresenta o rótulo das diversas representações irredutíveis do grupo.

Vamos utilizar as regras de ortogonalidade para determinar os demais elementos. Notemos que o número  $N$  corresponde à ordem da classe. Para a primeira classe,  $E$ ,  $N = 1$ . Para a segunda,  $C_3$ , temos dois elementos,  $N = 2$ , e na terceira,  $C_2$ ,  $N = 3$ . Pela quarta regra, Eq.(3.13), temos uma ortogonalidade de linhas, que fornecem

$$\sum_{\mu=1}^p \chi^{*\alpha}(C_{\mu})\chi^{\beta}(C_{\mu})N_{\mu} = h \delta_{\alpha\beta}$$

$$\chi^1(E)\chi^1(E) \cdot 1 + \chi^1(C_3)\chi^1(C_3) \cdot 2 + \chi^1(C_2)\chi^1(C_2) \cdot 3 = 1^2 + 1^2 \cdot 2 + 1^2 \cdot 3 = 6 \delta_{11} = 6$$

$$\chi^1(E)\chi^2(E) \cdot 1 + \chi^1(C_3)\chi^2(C_3) \cdot 2 + \chi^1(C_2)\chi^2(C_2) \cdot 3 = 1 \cdot x + 1 \cdot y \cdot 2 + 1 \cdot z \cdot 3 = 6 \delta_{12} = 0$$

$$\chi^1(E)\chi^3(E) \cdot 1 + \chi^1(C_3)\chi^3(C_3) \cdot 2 + \chi^1(C_2)\chi^3(C_2) \cdot 3 = 1 \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 0 \cdot 3 = 6 \delta_{13} = 0$$

$$\chi^2(E)\chi^2(E) \cdot 1 + \chi^2(C_3)\chi^2(C_3) \cdot 2 + \chi^2(C_2)\chi^2(C_2) \cdot 3 = x^2 + y^2 \cdot 2 + z^2 \cdot 3 = 6 \delta_{22} = 6$$

$$\chi^2(E)\chi^3(E) \cdot 1 + \chi^2(C_3)\chi^3(C_3) \cdot 2 + \chi^2(C_2)\chi^3(C_2) \cdot 3 = x \cdot 2 + y \cdot (-1) \cdot 2 + z \cdot 0 \cdot 3 = 6 \delta_{23} = 0$$

$$\chi^3(E)\chi^3(E) \cdot 1 + \chi^3(C_3)\chi^3(C_3) \cdot 2 + \chi^3(C_2)\chi^3(C_2) \cdot 3 = 2^2 + (-1)^2 \cdot 2 + 0^2 \cdot 3 = 6 \delta_{33} = 2.$$

Das equações acima, temos que  $x = y$  e  $z = -x$ . Mas notemos que  $x = 1$ , pois tratando-se da identidade, o seu traço é a própria dimensionalidade. Portanto o caracter  $x$  deve ser 1, e temos a tabela de caracteres completa do grupo  $D_3$ , apresentada na Tabela 5

| $D_3$ | $E$ | $2C_3$ | $3C_2$ |
|-------|-----|--------|--------|
| $A_1$ | 1   | 1      | 1      |
| $A_2$ | 1   | 1      | -1     |
| $E$   | 2   | -1     | 0      |

Tabela 5 – Tabela de caracteres do grupo  $D_3$ , das operações de simetria do triângulo equilátero.

## 4 Simetria e Grupos de Simetria

Simetria neste contexto significa uma característica física ou matemática de um determinado sistema que é preservada após uma transformação. Os grupos de simetria são o conjunto destas transformações.

Podemos classificar moléculas e sólidos a partir das operações que as deixam invariantes. Estas operações são conhecidas como operações de simetria, pois permitem através de critérios matemáticos rigorosos dizer que um sólido é mais simétrico que outro.

Os cristais presentes na natureza podem ser representados por grupos de simetria. Para compreender o grupo pontual e grupo de translações, apresentaremos o grupo de simetrias.

### 4.1 Operações e elementos de simetria

Uma operação de simetria consiste em uma transformação um corpo de tal maneira que a configuração final seja indistinguível da inicial, ou seja, a operação deixa o corpo numa configuração geométrica equivalente daquela que estava antes de aplicar a operação. O conjunto de operações de simetria possui pelo menos um elemento, o operador identidade  $E$ .

Notemos que a operação de simetria é diferente de um elemento de simetria, que consiste em uma entidade geométrica com relação a qual se efetuam uma ou mais operações de simetria, por exemplo, um ponto, reta ou plano.

No estudo de sistemas finitos, como moléculas e aglomerados, existem somente quatro tipos de operações: reflexões, inversões ou rotações, apresentadas na Tabela 6. Vamos detalhar cada uma delas.

### Planos de simetria

Um plano de simetria deve passar através de um dado corpo, de maneira que, ao aplicarmos uma operação de reflexão a todos os seus componentes, o resultado será uma configuração geometricamente equivalente à inicial. Isto é, trata-se de uma transformação do plano que transporta linhas e preserva distâncias.

Consideremos um plano  $\sigma$  que atravessa um corpo. Seleccionemos um ponto de um lado do objeto, que chamaremos  $P$ , e um ponto do outro lado do plano  $P'$ , equidistante do plano. Tomemos como exemplo uma ampulheta vazia como corpo, e um plano que atravessa seu centro, conforme ilustrado na Figura 5. A operação de transformação que

| Elemento de simetria                     | Símbolo  | Operação de simetria  |
|--|----------|---|
| Plano de simetria                        | $\sigma$ | Reflexão no plano   |
| Centro de simetria ou Centro de inversão | $i$      | Inversão de todos os átomos através de um centro  |
| Eixo Próprio                             | $C_n$    | Uma ou mais rotações ao redor do eixo de $2\pi/n$   |
| Eixo Impróprio                           | $S_n$    | Sequência de rotação seguida de uma reflexão em um plano perpendicular ao eixo de rotação |
| (nenhum)                                 | $E$      | Identidade  |

Tabela 6 – Os quatro tipos de elementos de simetria, com a notação de Schönflies, e respectivas operações de simetria. Adaptado da referência (FAZZIO; WATARI, 2009, p.42).

levar o ponto  $P$  para  $P'$  é denominada *reflexão* em relação ao plano  $\sigma$ . Se a configuração após a operação de reflexão é indistinguível da original,  $\sigma$  é um *plano de simetria* deste corpo sob a operação de reflexão. Para isso precisaremos ignorar os rótulos  $P$  e  $P'$ , que são apenas para esclarecer a transformação. Na Figura 5 ilustramos a operação de reflexão em um hexágono, em relação a um plano  $\sigma$  perpendicular ao plano do hexágono, que passa pelos vértices  $B$  e  $E$ .

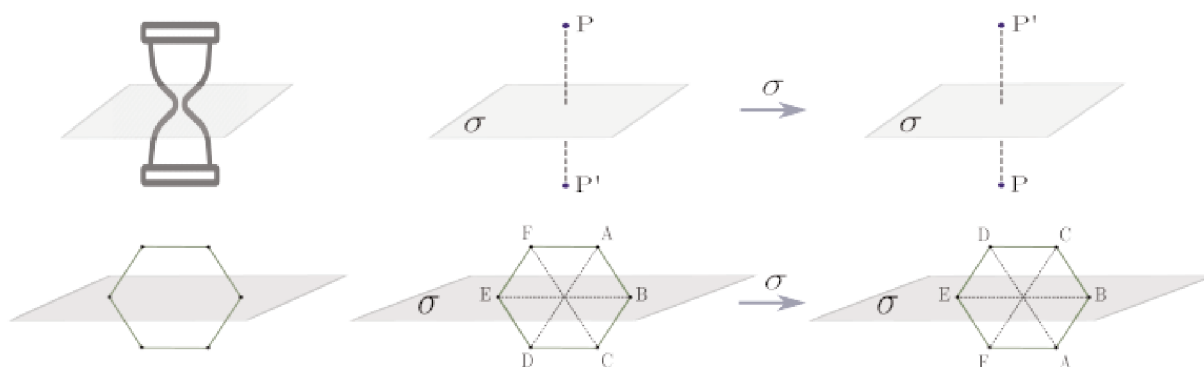


Figura 5 – Ilustração de dois objetos, uma ampulheta e um hexágono, e um determinado plano de simetria  $\sigma$ . Realizamos a operação de reflexão de um ponto  $P$  da ampulheta e a reflexão do hexágono em torno deste plano. No caso do hexágono, o plano  $\sigma$  é perpendicular ao plano do hexágono e passa pelos vértices  $B$  e  $E$ . Após a reflexão, os vértices  $A$  e  $F$  ocupam a posição de  $C$  e  $D$ .

## Centro de inversão

Um *centro de inversão* é um ponto em relação ao qual uma transformação de coordenadas que leva  $(x, y, z)$  para  $(-x, -y, -z)$ , deixa todos os átomos em uma configuração geometricamente equivalente à original, equidistante deste centro, porém do lado oposto. Uma operação de inversão é denotada pelas letras  $i$  ou  $J$ . Na Figura 6, temos um exemplo da operação de inversão sobre um hexágono, onde o centro de inversão é o ponto em seu centro. Ocorre uma troca da coordenada de cada ponto de  $\vec{r}$  para  $-\vec{r}$ .

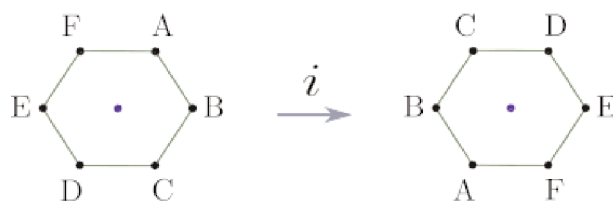


Figura 6 – Ilustração da aplicação da operação de inversão, que leva  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , em um hexágono. O centro de inversão é o ponto, que não necessariamente pertence ao corpo.

Ao admitir a existência do centro de inversão teremos uma restrição quanto ao número de átomos fora do ponto de inversão: este deve ser um número par.

## Eixo de rotação

O *eixo de rotação* é uma linha ao redor da qual o corpo é transformado em si próprio  $n$  vezes em um giro de  $360^\circ$ . Imaginemos novamente um hexágono, onde o seu eixo próprio de rotação consiste em uma reta perpendicular ao plano da figura passando pelo seu centro geométrico, como mostrado na Figura 7. Essa reta é chamada de eixo de rotação própria ou eixo próprio.

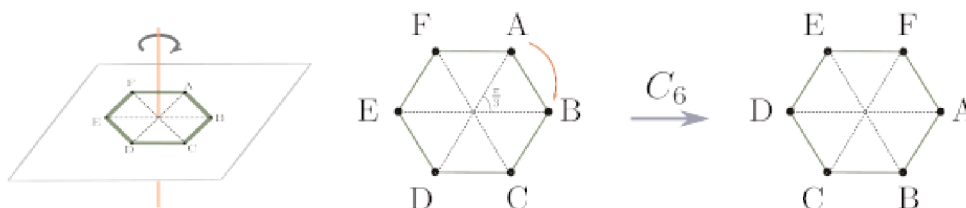


Figura 7 – Ilustração do eixo próprio de rotação do hexágono, perpendicular ao plano do polígono, e uma operação de rotação de  $\pi/3$  radianos.

Ao aplicar uma rotação de  $60^\circ$  (ou  $\frac{\pi}{3}$  rad) ao redor do eixo escolhido, levaremos nossa figura a uma configuração geométrica equivalente à original. A designação genérica usada para o eixo próprio é  $C_n$ , em que  $n$  é a ordem do eixo. A ordem  $n$  do eixo de rotação própria pode ser entendido como o maior valor de  $n$  ( $\frac{2\pi}{n}$  é o menor ângulo de rotação) ao redor do eixo próprio, que leva um sistema em uma configuração geométrica equivalente.

Por outro lado, uma rotação imprópria  $S_n$  é uma operação de simetria dada em duas etapas: uma rotação própria, seguida de uma reflexão num plano perpendicular ao eixo de rotação. O eixo sobre o qual ocorre a rotação é chamado de eixo de rotação imprópria ou eixo impróprio e é denotado por  $S_n$ , em que  $n$  é novamente a ordem do eixo e o menor ângulo de rotação é  $\frac{2\pi}{n}$ . É importante notar que se existe um eixo próprio de rotação  $C_n$  e um plano de reflexão perpendicular a este eixo próprio, então independentemente existe também o eixo  $S_n$ . Entretanto, pode se existir uma operação de simetria imprópria sem que exista o eixo próprio ou o plano de reflexão.

## 4.2 Grupo espacial

Um grupo espacial de simetria de um cristal contém as operações de simetria translacional, as operações do grupo pontual e a combinação destas (FAZZIO; WATARI, 2009). Todas estas operações do grupo satisfazem a relação de comutação  $R\hat{H} = \hat{H}R$ , ou seja, esse Hamiltoniano  $\hat{H}$  comuta com todas as operações de simetria desse grupo, para qualquer operação de simetria  $R$  do cristal. Este grupo de translações, rotações, inversões e reflexões, que levam um cristal a uma outra configuração geometricamente equivalente, chama-se grupo espacial.

Vamos utilizar a seguinte notação para designar um elemento do grupo espacial:  $\{\alpha|\vec{t}\}$ , onde  $\alpha$  representa uma rotação (própria ou imprópria), inversão ou uma reflexão, enquanto  $\vec{t}$  representa uma translação.

Em geral o produto de operações do grupo espacial não é comutativo:  $\{\alpha|\vec{t}\}\{\beta|\vec{t}'\} \neq \{\beta|\vec{t}'\}\{\alpha|\vec{t}\}$ .

Caso a rotação seja de zero graus, ou seja, uma translação, denotaremos como  $\alpha = e$ . Portanto as operações que consistem apenas de translações podem ser escritas como  $\{e|\vec{t}\}$ . Enquanto que as operações do grupo pontual, isto é, rotações, inversões e reflexões podem ser denotadas como  $\{\alpha|0\}$ , cujo vetor 0 representa uma translação nula. Portanto, com essas convenções, pode-se escrever a operação  $\{\alpha|\vec{t}\}$  como:

$$\{\alpha|\vec{t}\} = \{e|\vec{t}\}\{\alpha|0\}. \quad (4.1)$$

O grupo espacial possui dois subgrupos, o grupo de translação e o grupo de ponto (grupo pontual).

## 4.3 Grupo de translações e o teorema de Bloch

O grupo de translação é um grupo que consiste apenas de operações de translação  $\{e|\vec{t}\}$ , que leva o cristal à uma configuração geometricamente equivalente, ou seja, indistinguível da anterior.

Notemos que as operações de translações comutam entre si:

$$\{e|\vec{t}\}\{e|\vec{s}\} = \{e|\vec{t} + \vec{s}\} = \{e|\vec{s} + \vec{t}\} = \{e|\vec{s}\}\{e|\vec{t}\}. \quad (4.2)$$

Portanto o grupo de translações é abeliano e cada operação de translação constitui uma classe. Consequentemente, as representações irreduzíveis desse grupo são todas unidimensionais (FAZZIO; WATARI, 2009).

Os cristais são sólidos ordenados, nos quais as unidades de repetição estão arranjas de forma periódica, em uma rede formada por infinitos pontos ordenados regularmente



por todo o espaço, constituindo a chamada rede de Bravais. Em uma rede periódica,

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n), \quad (4.3)$$

em que  $\vec{R}_n$  é um vetor da rede de Bravais, ou seja, um vetor de translação que leva de um ponto da rede ao outro.

Sendo assim, desses pontos da rede sempre conseguimos separar um conjunto mínimo de modo que forme um sólido geométrico, denominado célula unitária, que se repete periodicamente no espaço. Portanto, uma rede de Bravais possui simetria de translação, ou seja, um ponto é geometricamente equivalente ao outro por uma operação de translação nos pontos dessa rede.

Uma estrutura cristalina é definida pela rede de Bravais e um conjunto de posições de um ou mais tipos de átomos, os quais denominamos de base. A rede periódica do cristal possibilita a compreensão dos diferentes materiais, como isolantes e condutores. Adicionalmente, estabelece novas propriedades, como a banda proibida dos sistemas. Neste contexto, para explicar melhor o que acontece no cristal, surge um teorema importante que descreve a solução da equação de Schrödinger para um elétron que se desloca em um cristal.

Consideremos o problema de solução da equação de Schrödinger para um potencial periódico, onde  $\vec{R}_n$  é um vetor de translação da rede de Bravais de um cristal. Seja  $\phi(\vec{r})$  uma base para uma representação irredutível do grupo de translações. É possível mostrar (FAZZIO; WATARI, 2009) que o autovalor  $\lambda_n$  da equação

$$\{e|\vec{R}_n\}\phi(\vec{r}) = \lambda_n\phi(\vec{r}), \quad (4.4)$$

satisfaz uma condição de periodicidade:

$$\lambda_n = e^{i\vec{k}\cdot R_n}. \quad (4.5)$$

Cada vetor de onda  $\vec{k}$  produz uma representação irredutível do grupo de translações, cujo caractere é dado por (4.5). Substituindo a equação (4.5) na equação (4.4) obtém-se:

$$\{e|R_n\}\phi(r) = \phi(r + R_n) = e^{i\vec{k}\cdot R_n}\phi(r). \quad (4.6)$$

Este resultado foi desenvolvido pelo físico suíço Felix Bloch e é comumente apresentado como:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (4.7)$$

em que  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  possui a periodicidade da rede, ou melhor dizendo,  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ . Sendo assim, elétrons submetidos à algum potencial periódico comportam-se como uma “onda plana”, modulada por uma função  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ . O teorema de Bloch é portanto uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para qualquer potencial periódico.

Os autovalores e as autofunções dos estados monoelétrônicos são, então, classificados pelos vetores de onda  $k$  utilizados como rótulos dos estados tal como em  $E_k$  e  $\phi(r)$ .

## 4.4 Grupos pontuais

Uma operação de simetria pontual é uma operação de simetria especificada com relação a pelo menos um ponto no espaço que não se move durante a operação (GLAZER; BURNS, 2013, p.7). Por exemplo, as rotações de um polígono regular em torno do seu centro. Como dito anteriormente, as translações não têm esta propriedade de serem realizadas com relação a um ponto fixo, como a rotação.

Na natureza nós encontramos 32 *grupos pontuais* que exaurem todas as possíveis simetrias de um cristal (FAZZIO; WATARI, 2009). Estes 32 grupos podem ser divididos em duas categorias: grupos de rotações simples, nos quais há um único eixo de rotação de ordem maior que a dos outros; e grupos de alta simetria, nos quais há mais de um eixo de rotação de maior ordem. No nosso trabalho analisaremos o grafeno, que é um sistema cristalino formado por dois átomos por célula unitária, sendo uma estrutura bidimensional, formando uma rede hexagonal, e sendo constituído apenas por átomos de carbono.

## 5 Grafeno

Vamos apresentar alguns aspectos básicos da teoria deste material bidimensional tão simples e tão relevante na ciência de materiais. Inicialmente, vamos descrever a estrutura cristalina e depois discutiremos como a teoria de grupos pode ser aplicada explorando as simetrias de nosso material.

### 5.1 Estrutura cristalina

O grafeno é um sistema cristalino composto por uma rede de Bravais triangular tendo uma base de dois átomos. Os vetores primitivos, mostrados na Figura 8, são:

$$\vec{a}_1 = a \left( \frac{3}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{y} \right), \quad (5.1)$$

$$\vec{a}_2 = a \left( \frac{3}{2} \hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{y} \right), \quad (5.2)$$

$a \approx 1,42\text{\AA}$  representa a distância entre os átomos de carbono.

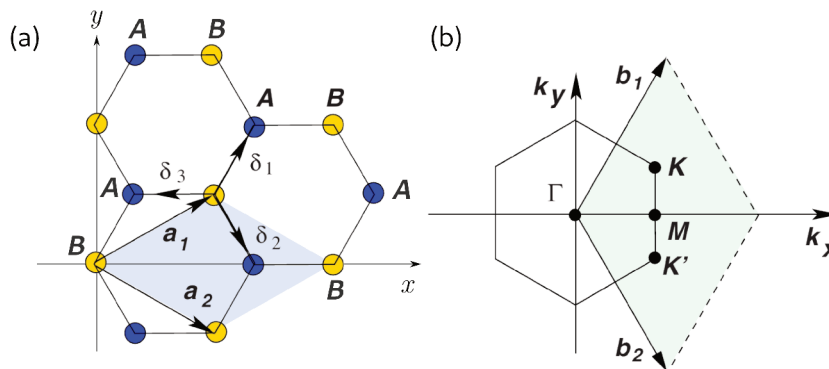


Figura 8 – (a) Rede cristalina do grafeno, constituída de duas redes triangulares interpenetradas, os vetores primitivos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , e a célula primitiva.  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  e  $\delta_3$  são os vetores dos primeiros vizinhos. (b) Primeira zona de Brillouin, vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , e os pontos de alta simetria:  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $K'$  e  $M$ . Adaptado da Ref.(NETO et al., 2009).

A rede primitiva do grafeno não é uma rede hexagonal, mas uma rede oblíqua bidimensional com dois átomos de base por célula costumadamente denotados por  $A$  e  $B$ . Cada célula primitiva possui dois sítios, um de cada subrede. A área desta célula pode ser calculada por  $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ . Estas duas subredes triangulares são entrelaçadas formando o hexágono. Cada átomo da subrede  $A$  possui três primeiros vizinhos, pertencentes a subrede  $B$  e vice-versa, mostrados na Figura 8. Os vetores de translação para os primeiros vizinhos são dados por:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}), \quad \vec{\delta}_3 = -\frac{a}{2}\hat{x}.$$

De maneira análoga à rede cristalina no espaço real, pode-se construir também uma célula unitária da rede recíproca, mostrada também na Figura 8. É convencionalmente que a escolha seja uma célula de Wigner-Seitz, centrada num ponto escolhido como sendo a origem da rede recíproca, denominado ponto  $\Gamma$ . Esta célula unitária tem todas as propriedades de simetria da rede recíproca, e é denominada primeira zona de Brillouin.

Dado os vetores da rede no espaço real e usando a definição de zona de Brillouin, pode-se determinar os vetores primitivos de rede no espaço recíproco (ASHCROFT; MERMIN, 2011) de modo que:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}), \quad (5.3)$$

Na Figura 8(b) temos também os pontos de alta simetria ( $\Gamma, M, K, K'$ ) no espaço recíproco. O ponto  $\Gamma$  está situado no centro da zona de Brillouin, enquanto os pontos  $K$  e  $K'$  estão nos vértices do hexágono e os pontos médios das arestas da rede são os pontos  $M$ . Tem-se grande interesse nos pontos  $K$  e  $K'$ , pois estes apresentam propriedades interessantes para o estudo do grafeno. Estes pontos podem ser representados por:

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3a}\left(\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y}\right), \quad \vec{K}' = \frac{2\pi}{3a}\left(\hat{x} - \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y}\right). \quad (5.4)$$

Notemos que os pontos  $K$  e  $K'$  não podem ser conectados por um vetor qualquer da rede recíproca, e são considerados como não equivalentes.

Para compreender a estrutura eletrônica do grafeno é importante discutir a configuração dos átomos de carbono. Quando isolado, no estado fundamental, sua distribuição de Pauling é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Ao formar o grafeno, formam-se ligações químicas, onde os orbitais  $1s^2$  não são afetados, mas outros orbitais atômicos sofrem hibridização  $sp^2$ . Ou seja, o orbital  $2s$  interage com dois orbitais  $2p$  e resulta em três orbitais híbridos  $sp^2$ . Estes orbitais híbridos  $sp^2$  formam ligações do tipo  $\sigma$ , e são responsáveis pelas ligações entre os átomos de carbono no plano. O outro orbital  $2p$ , que não participa da hibridização, é perpendicular à estrutura planar e o elétron deste orbital pode formar ligações covalentes com elétrons dos átomos de carbono vizinhos dando origem às bandas  $\pi$  no grafeno, perpendiculares ao plano que contém as outras ligações (MELO, 2015). Os orbitais  $\pi$  são ímpares por uma reflexão e os orbitais  $\sigma$  são pares.

## 5.2 Grupo de simetria do grafeno

O grafeno faz parte do grupo pontual  $D_{6h}$ , um grupo de rotações simples, com 24 elementos de simetria. Este grupo tem os elementos de  $D_n$  adicionado à a reflexão

num plano horizontal e a planos diagonais de reflexão, que são bissetores dos eixos duplos perpendiculares ao eixo principal de rotação de maior ordem.  $D_{nh}$  possui portanto duas vezes o número de elementos de simetria em relação a  $D_n$  (FAZZIO; WATARI, 2009). Cada grupo é classificado pelos seus elementos.

Vamos encontrar as simetrias do grafeno. As operações de simetria deste grupo são listadas na Tabela 7 e os respectivos eixos na Figura 9.

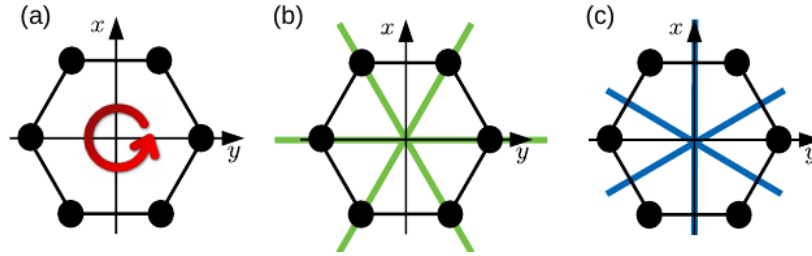


Figura 9 – Ilustração dos eixos de simetria do grafeno, grupo  $D_{6h}$ . (a) O eixo  $z$ , perpendicular ao plano da figura, define as rotações  $2C_6$ ,  $2C_3$  e  $C_2$ , e as rotações impróprias  $2S_6$  e  $2S_3$ . (b) Os eixos ou planos que cortam os vértices definem as rotações  $3C_2'$  e reflexões  $3\sigma_d$ . (c) Os eixos ou planos que cortam as arestas definem as rotações  $3C_2''$  e reflexões  $3\sigma_v$ . Figura extraída da Referência (DORNELAS, 2018).

|             |  |
|-------------|--|
| $E$         | identidade   |
| $2C_6$      | rotações próprias em torno de $z$ por um ângulo $\pm 2\pi/6$     |
| $2S_6$      | rotações impróprias em torno de $z$ por um ângulo $\pm 2\pi/6$   |
| $2C_3$      | rotações próprias em torno de $z$ por um ângulo $\pm 2\pi/3$     |
| $2S_3$      | rotações impróprias em torno de $z$ por um ângulo $\pm 2\pi/3$   |
| $C_2$       | rotações de $\pi$ em torno do eixo $z$                           |
| $3C_2'$     | rotações de $\pi$ em torno dos eixos que cortam vértices         |
| $3C_2''$    | rotações de $\pi$ em torno dos eixos que cortam arestas          |
| $\sigma_h$  | reflexão no plano $xy$ , leva $z \rightarrow -z$                 |
| $3\sigma_d$ | reflexões nos planos que cortam os vértices                      |
| $3\sigma_v$ | reflexões nos planos que cortam arestas                          |
| $I$         | inversão em torno da origem, leva $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ |

Tabela 7 – Operações de simetria do grupo  $D_{6h}$ , adaptado da Ref. (DORNELAS, 2018). Para visualizar as operações de simetria consultar a webpage <<http://symmetry.otterbein.edu/gallery/index.html>>.

Na rede recíproca, o vetor de onda do ponto  $\Gamma$  tem o mesmo grupo espacial da rede real, pertencendo ao grupo de simetria  $D_{6h}$ . O ponto  $\Gamma$  é o centro da zona de Brillouin e o ponto de mais alta simetria. Isto significa que ele é invariante sob todas as operações do grupo. Aplicando as operações do grupo  $D_{6h}$  nos demais vetores de onda, como  $K$ ,  $K'$ ,  $X$  e  $M$ , obtém-se que algumas operações não pertencem ao grupo dos vetores de onda destes pontos, ou seja, eles não são invariantes sob todas as operações. Por exemplo, o grupo do vetor de onda  $k$  no ponto  $K$  e  $K'$  é o  $D_{3h}$ . Também podemos analisar as linhas de simetria, por exemplo, na linha  $\Gamma - K$  o grupo é o  $C_{2v}$  (KOGAN, 2013). Além

| $D_{6h}$ | $E$ | $2C_6$ | $2C_3$ | $C_2$ | $3C_2'$ | $3C_2''$ | $i$ | $2S_3$ | $2S_6$ | $\sigma_h$ | $3\sigma_d$ | $3\sigma_v$ |
|----------|-----|--------|--------|-------|---------|----------|-----|--------|--------|------------|-------------|-------------|
| $A_{1g}$ | 1   | 1      | 1      | 1     | 1       | 1        | 1   | 1      | 1      | 1          | 1           | 1           |
| $A_{2g}$ | 1   | 1      | 1      | 1     | -1      | -1       | 1   | 1      | 1      | 1          | -1          | -1          |
| $B_{1g}$ | 1   | -1     | 1      | -1    | 1       | -1       | 1   | -1     | 1      | -1         | 1           | -1          |
| $B_{2g}$ | 1   | -1     | 1      | -1    | -1      | 1        | 1   | -1     | -1     | -1         | -1          | 1           |
| $E_{1g}$ | 2   | 1      | -1     | -2    | 0       | 0        | 2   | 1      | -1     | -2         | 0           | 0           |
| $E_{2g}$ | 2   | -1     | -1     | 2     | 0       | 0        | 2   | -1     | -1     | 2          | 0           | 0           |
| $A_{1u}$ | 1   | 1      | 1      | 1     | 1       | 1        | -1  | -1     | -1     | -1         | -1          | -1          |
| $A_{2u}$ | 1   | 1      | 1      | 1     | -1      | -1       | -1  | -1     | -1     | -1         | 1           | 1           |
| $B_{1u}$ | 1   | -1     | 1      | -1    | 1       | -1       | -1  | 1      | -1     | 1          | -1          | 1           |
| $B_{2u}$ | 1   | -1     | 1      | -1    | -1      | 1        | -1  | 1      | -1     | 1          | 1           | -1          |
| $E_{1u}$ | 2   | 1      | -1     | -2    | 0       | 0        | -2  | -1     | 1      | 2          | 0           | 0           |
| $E_{2u}$ | 2   | -1     | -1     | 2     | 0       | 0        | -2  | 1      | 1      | -2         | 0           | 0           |

Tabela 8 – Tabela de caracteres do grupo  $D_{6h}$ , com 24 elementos de simetria.

disso, as representações dos grupos  $D_{6h}$  e  $D_{3h}$  podem ser escritas como produtos diretos:  $D_{3h} = D_x \times C_{1h}$  e  $D_{6h} = C_{6v} \times C_{1h}$ .

### 5.3 Reflexões sobre aplicações

Em posse de uma tabela de caracteres, podemos analisar como se transformam certos átomos ou orbitais de estudo. Se um átomo está sujeito a um campo não esférico, pode-se examinar quais rotações mantêm esse sistema invariante. Aplicando-se as operações de simetria ao seu sistema, obtém-se uma representação *reduzível* que pode ser decomposta em uma matriz bloco-diagonal, contendo as contribuições das representações irreduzíveis. Isto simplifica muito a análise, por exemplo, pode-se obter uma base otimizada para a simetria do orbital de estudo. Também pode-se saber como determinado orbital se transforma sob um campo externo, como desdobramentos.

Para determinar os caracteres da representação reduzível, aplicam-se todas as operações de simetria nos átomos da célula unitária. Se o átomo voltar para o mesmo lugar ou for para a posição de um átomo equivalente após a operação, a contribuição dele para o caracter é 1. Caso ele caia no lugar de outro átomo não equivalente, então sua contribuição é 0 (MAFRA, 2008). Determinando todos esses caracteres, é possível fazer combinações lineares das representações irreduzíveis. A partir dessa representação reduzível é possível obter as simetrias dos orbitais e até de excitações elementares da rede, como fônons. Uma das mais importantes aplicações da teoria de grupos na física do estado sólido consiste na relação das simetrias com as degenerescências das relações de dispersão, em particular, nos pontos de alta simetria da zona de Brillouin.

Notemos que até o presente momento discutimos elementos e operações de simetria, e as suas representações. Como as representações matriciais não são únicas, utilizamos os

seus traços, os caracteres. Além disso, associado a cada representação irredutível, existem também funções de base, que podem ser usadas para gerar as matrizes que representam os elementos de simetria de uma particular representação irredutível (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2010). Elas costumam aparecer também nas tabelas de caracteres, devido à sua importância. Funções de onda em mecânica quântica são um caso especial e importante de funções de base.

No contexto de mecânica quântica notemos ainda que um conjunto de autofunções sempre pode ser classificado univocamente de acordo com a representação irredutível a qual pertence. Desta forma, tem-se uma rotulação através de bons números quânticos. Além disso, a degenerescência do autovalor é nada mais do que a dimensionalidade da representação. Uma aplicação de um campo externo pode reduzir a simetria do problema e portanto há uma quebra da degenerescência (FAZZIO; WATARI, 2009). Também é importante observar que uma importante aplicação da teoria de grupos é a simplificação da equação característica para obtenção dos autovalores da equação de Schrödinger. Vamos realizar um cálculo para exemplificar.

## 5.4 Cálculo das energias dos orbitais $\pi$ e $\pi^*$

Como dito acima, a simplificação da equação secular para obtenção das autoenergias é uma das vantagens da usar teoria de grupos. Vamos considerar um método quântico antigo, a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), na sua versão mais simples, que é a aproximação de Hückel.

O método de Hückel é bastante aplicado em sistemas com cadeias carbônicas de caráter  $\pi$ , pois os elétrons desses orbitais compõem as bandas de valência e de condução dos materiais. Ele é também utilizado para gerar uma aproximação inicial das funções de onda que servem como dados de entrada de cálculos de primeiros princípios (teoria do funcional da densidade ou Hartree Fock, entre outros). Nos estudos de propriedades eletrônicas de sistemas cristalinos na física do estado sólido, a versão do método de Hückel, que inclui o tratamento da simetria translacional, é conhecido como método *tight binding* (método das ligações fortes) (FAZZIO; WATARI, 2009).

Os orbitais atômicos  $p_z$  do grafeno formam as ligações do tipo  $\pi$ , onde os elétrons estão mais fracamente ligados, permitindo sua locomoção pela rede cristalina. Estes estados da ligação  $\pi$ , por serem mais energéticos, compõem os últimos níveis ocupados designados como HOMO (orbital molecular mais alto ocupado). Este estudo será restrito à análise dos orbitais compostos pela combinação linear envolvendo somente orbitais  $p_z$ . Vamos considerar apenas um orbital  $p_z$  por sítio, e as interações envolverão somente átomos vizinhos.

Vamos nesta seção reproduzir os cálculos da Referência (FAZZIO; WATARI, 2009).

Na aproximação de Hückel, é admitida a separabilidade entre os elétrons que ocupam os orbitais tipo  $\sigma$  e os elétrons que ocupam os orbitais tipo  $\pi$ . Designando como  $\phi_i$  os orbitais atômicos, os orbitais moleculares são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO):

$$\Psi_k = \sum_{i=1} c_i^k \phi_i \quad (5.5)$$

em que os  $\{\phi_i\}$  constituem um conjunto de funções de base ortonormais, tal que  $\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = 1$ . Desejamos resolver a equação de Schrödinger  $\hat{H}\Psi_k = E\Psi_k$ , sendo que podemos reescrever esta equação na forma

$$\sum_i (H_{ji} - ES_{ji})c_i^k = 0 \quad (5.6)$$

onde definimos  $H_{ii}$  como a energia do orbital atômico  $\phi_i$ ,  $H_{ji}$ , a energia entre os pares de orbitais atômicos  $\phi_j$  e  $\phi_i$  e  $S_{ji}$ , a integral de superposição entre os orbitais  $\phi_i$  e  $\phi_j$ :

$$H_{ii} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_i d\tau, \quad (5.7)$$

$$H_{ji} = \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle = \int \phi_j^* \hat{H} \phi_i d\tau, \quad (5.8)$$

$$S_{ji} = \langle \phi_j | \phi_i \rangle = \int \phi_j^* \phi_i d\tau. \quad (5.9)$$

Para que este sistema admita solução não trivial,

$$\det(H_{ji} - ES_{ji}) = 0. \quad (5.10)$$

Portanto, num sistema com  $n$  funções de base, uma equação com determinante  $n \times n$  deve ser resolvida para obter os valores de autoenergias que satisfazem (5.10).

No método de Hückel são feitas algumas aproximações, a saber: tomar  $H_{ji} = 0$  exceto quando os orbitais  $\phi_j$  e  $\phi_i$  são provenientes de átomos vizinhos, isto é, consideraremos apenas as interações entre átomos vizinhos. Além disso, descartamos a superposição de orbitais, fazendo todos  $S_{ji} = 0$  para  $j \neq i$ .

Os orbitais de Bloch serão escritos como combinações lineares de orbitais atômicos  $p_z$ , denominados  $\phi$ , centrados sobre os átomos da mesma sub-rede, A ou B:

$$\psi_k^A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \phi(\vec{r} - \vec{R}_A) \quad (5.11)$$

$$\psi_k^B = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_B} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} \phi(\vec{r} - \vec{R}_B). \quad (5.12)$$

Para o grafeno, consideramos um orbital  $p_z$  por átomo, considerando o termo  $S_{AB}$  como 0,  $j \neq i$ , e  $S_{AA} = S_{BB} = 1$ , resultando no determinante secular:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.13)$$



Utilizando as equações (5.8) e (5.9), obtemos os elementos diagonais do Hamiltoniano:

$$H_{AA} = \langle \psi^A | \hat{H} | \psi^A \rangle = \int \psi_k^{A*}(r) \hat{H} \psi_k^A(r) d\tau, \quad (5.14)$$

$$H_{BB} = \langle \psi^B | \hat{H} | \psi^B \rangle = \int \psi_k^{B*}(r) \hat{H} \psi_k^B(r) d\tau. \quad (5.15)$$

Adotamos no nosso sistema de referência a posição do átomo de carbono  $A$  na origem, ou seja,  $\vec{R}_A = (0, 0)$  enquanto que o átomo de carbono da posição  $R_B$  ocupa  $\frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ , portanto:

$$\psi_k^A = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik \cdot 0} \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \phi_1, \quad (5.16)$$

$$\psi_k^B = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik \cdot a} \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ika} \phi_2, \quad (5.17)$$

onde  $a$  o comprimento de ligação entre dois átomos de carbono mais próximos.

No nosso caso, nossa rede é formada por  $N$  átomos de carbono, em que cada sítio (átomo) contribui com um único orbital atômico  $p_z$  designados como  $\phi_1$  e  $\phi_2$  para o caso do átomo de carbono  $A$  e do átomo de carbono  $B$ . Desse modo temos:

$$H_{AA} = \langle \psi^A | \hat{H} | \psi^A \rangle = N \cdot \frac{1}{N} [\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle] = \alpha, \quad (5.18)$$

$$H_{BB} = \langle \psi^B | \hat{H} | \psi^B \rangle = N \cdot \frac{1}{N} [\langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle] = \alpha, \quad (5.19)$$

onde  $\alpha$  significa a energia intracentro.

Agora iremos calcular os elementos fora da diagonal dados por  $H_{BA} = \langle \psi^B | \hat{H} | \psi^A \rangle = H_{AB}$ , em que consideraremos a posição dos primeiros vizinhos para o sítio B localizado em  $(0, 0)$ , conforme a Figura 8:

$$\begin{aligned} H_{AB} = H_{BA} &= \langle \psi^B | \hat{H} | \psi^A \rangle = \int \psi_k^{B,*}(r) \hat{H} \psi_k^A(r) \\ &= N \int \frac{1}{\sqrt{N}} \left( e^{-i\vec{k} \cdot (0,0)a} \phi_2 \right)^* \hat{H} \cdot \\ &\cdot \left( \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot (-1,0)a} (\phi_1) + \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot (\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2})a} (\phi_1) + \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})a} (\phi_1) \right) \end{aligned}$$

Desenvolvendo estas passagens obtemos

$$H_{AB} = \beta \left( e^{-ik_x a} + 2e^{\frac{ik_x a}{2}} \cos \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right), \quad (5.20)$$

em que  $\beta$  significa energia intercentro, conhecida também como termo de hopping, sendo que  $\beta < 0$ .

Calculados os termos da diagonal e fora da mesma iremos substituí-los na equação (5.13) e desenvolvê-la:

$$\begin{aligned} (H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB})(H_{BA}) &= 0 \\ &= \left( \alpha^2 - E\alpha - E\alpha + E^2 \right) - \beta^2 \left[ e^{-2ik_x a} + 4e^{-ik_x a} e^{\frac{ik_x a}{2}} \cos \left( \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) + 4e^{\frac{2ik_x a}{2}} \cos^2 \left( \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Chamaremos de uma constante  $G$  todos os termos que acompanham  $\beta^2$  para facilitar os cálculos. Ao resolver a equação acima, obtemos

$$E = \frac{2\alpha \pm \sqrt{4\alpha^2 - 4[(-\beta^2 G) + \alpha^2]}}{2} \Rightarrow E = \frac{2\alpha \pm \sqrt{4\beta^2 G}}{2} \Rightarrow E = \alpha \pm \sqrt{\beta^2 G}$$

Devido à quantização do vetor de onda  $k_x a = n\pi$ , temos que  $\cos(k_x a) = 1$  e  $\sin(k_x a) = 0$ , para  $n = 1, 2, 3, \dots$ , portanto

$$E = \alpha \pm \beta \left[ \left( 1 + 4 \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.21)$$

Fazendo o gráfico, os esboços das faixas de energia para elétrons dos estados  $\pi$  e  $\pi^*$  para alguns pontos e linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin do grafeno usando a equação de autovalores dada por (5.21), temos:

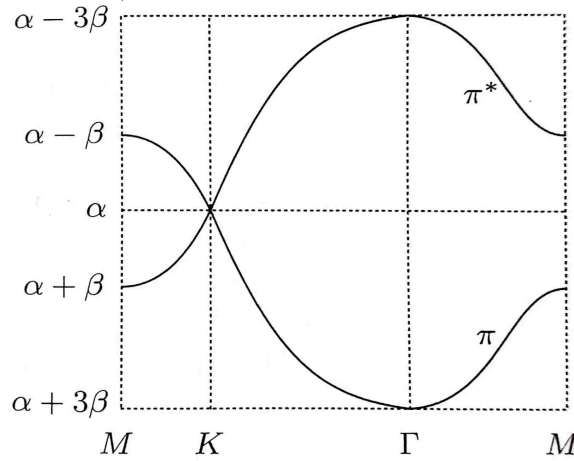


Figura 10 – Ilustração do resultado da Eq.(5.21), das bandas de energias dos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ , obtidos pelo método de Hückel. Extraído da Referência (FAZZIO; WATARI, 2009).

Substituindo-se  $k_x$  e  $k_y$  correspondentes aos pontos  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  e  $K'$  na expressão (5.21), obtemos as energias em cada ponto:

$\Gamma$  :  $E = \alpha \pm 3\beta$ , em que  $k_x = k_y = 0$ , pois  $\Gamma$  está localizado na origem da célula.

$M$  :  $E = \alpha \pm \beta$ , nesse caso  $k_y = 0$  e  $k_x = -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$

$K$  ou  $K'$  :  $E = \alpha$ , nesse caso  $\beta = 0$ .

Como podemos notar há uma degenerescência com  $E = \alpha$  em todos os pontos  $K$  e  $K'$ . Como todos os estados com  $E \leq \alpha$  estão ocupados, o grafeno apresenta um caráter metálico, tendo a faixa de valência (banda ocupada) tocando a banda de condução (desocupada) no ponto  $K$ . Esses pontos  $K$  são chamados de pontos de Fermi e ao observar

a figura de sua primeira zona de Brillouin (Figura 8(b)) percebemos que há seis pontos  $K$ , equivalentes três a três, ou seja, todos os vértices do hexágono que delimita a primeira zona.

Notemos que, pelo fato de haver dois átomos por célula unitária e cada orbital  $p_z$  contribuir com um elétron, a ocupação de estados correspondentes de cada ponto  $K$  e  $K'$  é de dois elétrons, obedecendo ao princípio de Pauli, o qual nos diz que cada estado é ocupado por dois elétrons sendo um com spin para cima, e outro com spin para baixo.

A conclusão que chegamos depois de utilizar o método de Hückel para analisar o grafeno é que é possível obter relação de dispersão  $E(k)$ , a qual tem um comportamento linear na vizinhança do ponto de Fermi. Associado ao fato da banda de valência estar ocupados, o grafeno apresenta um caráter metálico, onde as bandas se cruzam no ponto  $K$ , o chamado cone de Dirac. Devido a essa particular estrutura eletrônica, o grafeno apresenta excelentes propriedades de condução.

## 6 Considerações finais

Nesta monografia apresentamos os conceitos de teoria de grupos desde sua origem matemática até uma aplicação simples no grafeno. A teoria de grupos é um ramo da matemática que explora as simetrias do material e estuda suas propriedades. Desenvolvemos em detalhes alguns fundamentos do método, que usa uma linguagem abstrata de teoria de conjuntos e álgebra linear. Procuramos tornar o trabalho acessível para estudantes futuros e para todos aqueles que queiram aprender o básico de teoria de grupos.

Uma importante aplicação da teoria de grupos na física do estado sólido é a cristalografia, ciência que estuda as estruturas e propriedades de conjuntos formados por um número muito grande de unidades idênticas, investigando como essas unidades se arranjam de modo que a cada unidade “veja” o seu entorno de maneira idêntica. Desenvolvemos elementos de simetria, operações de simetria, os grupos espacial e pontual.

Na mecânica quântica, a teoria de grupos auxilia na simplificação da resolução da equação de Schrödinger, utilizando as tabelas de caracteres das representações irredutíveis do grupo de simetria do material estudado. No nosso caso, o grafeno, apresentamos sua estrutura, suas simetrias e sua tabela de caracteres. Utilizamos a aproximação de Hückel para obter o diagrama de bandas para os elétrons  $\pi$  e  $\pi^*$  do grafeno, incluindo apenas as interações entre os primeiros vizinhos, onde vemos que as bandas de valência e de condução se tocam nos pontos de Dirac.

A teoria de grupos é uma área vasta. Existem não somente os grupos discretos, mas também os grupos contínuos, e muitas outras aplicações das teorias de grupos pontuais no estudo de espectros vibracionais, transições, magnetismo, momentos angulares, entre outros. Todas essas aplicações estão fundamentadas na compreensão das simetrias do sistema e como ela pode auxiliar a simplificar a análise. Esperamos que este trabalho possa motivar trabalhos subsequentes.

# Referências

- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. D. *Física do Estado Sólido*. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 888 p.
- COMMONS, W. *File:Graphene-graphite relation.png — Wikimedia Commons, the free media repository*. 2014. Disponível em: <[https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Graphene-graphite\\_relation.png&oldid=144799476](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Graphene-graphite_relation.png&oldid=144799476)>. Acesso em: 05 Dez. 2018.
- DORNELAS, R. G. F. *Eliminando o problema do duplicamento de férmions em nanofitas de grafeno: modelos e condições de contorno via teoria de grupos*. 88 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. *Group Theory: Applications to the physics of condensed matter*. Berlim: Springer, 2010. 576 p.
- EL-KADY, M. F.; KANER, R. B. Direct laser writing of graphene electronics. *ACS nano*, Washington,DC, v. 8, n. 9, p. 8725–8729, 2014. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>. Acesso em: 18 nov. 2018.
- FAZZIO, A.; WATARI, K. *Introdução à teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos*. 2. ed. Santa Maria, RS: Editora UFSM, 2009.
- GLAZER, M.; BURNS, G. *Space Groups for Solid State Scientists*. Waltham, MA: Elsevier, 2013. 432 p.
- KOGAN, E. Symmetry classification of energy bands in graphene and silicene. *Graphene*, n. 2, p. 74–80, 2013. Disponível em: <[https://file.scirp.org/Html/3-2690008\\_30862.htm](https://file.scirp.org/Html/3-2690008_30862.htm)>. Acesso em: 22 nov. 2018.
- KONG, L. et al. Molecular adsorption on graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 26, n. 44, p. 443001, 2014.
- LIVIO, M. *The Equation That Couldn't Be Solved: How Mathematical Genius Discovered the Language of Symmetry*. New York, NY: Simon and Schuster, 2006. 353 p.
- MAFRA, D. L. *Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman*. 67 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/IACO-7KVSAAE>>. Acesso em: 04 dez. 2018.
- MELO, B. M. de S. *Estrutura eletrônica de folhas de grafeno onduladas*. 60 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015. Disponível em: <<https://app.uff.br/riuff/bitstream/1/3158/1/dissertacaoBruno.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2018.
- NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. *Review of Modern Physics*, Ridge, NY, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>>. Acesso em: 05 dez. 2018.

- NOVAES, M. *Introdução à Teoria de Grupos*. Uberlândia: [s.n.], 2014. 1-70 p.
- NOVOSELOV, K. S. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 83, p. 837–849, Aug 2011.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, Washington,DC, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>. Acesso em: 05 dez. 2018.
- PAULA, A. N. de. *Estrutura Eletrônica de Isolantes Topológicos via Teoria de Perturbação de Löwdin e Teoria de Grupos*. 64 f. Monografia (Trabalho de conclusão de curso) — Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, 2016.
- STONE, M. H. Four books on group theory and quantum mechanics. *Bull. Amer. Math. Soc., Volume 42, Number 3 (1936), 165-170*, v. 42, n. 3, p. 165–170, 1936. Disponível em: <<https://projecteuclid.org/euclid.bams/1183498745>>. Acesso em: 17 nov. 2018.
- WEYL, H.; ROBERTSON, H. P. *The theory of groups and quantum mechanics*. [S.l.: s.n.], 1930. xix p.
- ZEE, A. *Group Theory in a Nutshell for Physicists*. Princeton, NJ: Princeton University, 2016. 632 p.