

Ramon Guilherme Flávio Dornelas

**Eliminando o problema do duplicamento de férmions em nanofitas de grafeno: modelos e condições de contorno via teoria de grupos**

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

31 de outubro de 2018



Ramon Guilherme Flávio Dornelas

**Eliminando o problema do duplicamento de férmions em nanofitas de grafeno: modelos e condições de contorno via teoria de grupos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Instituto de Física – INFIS

Programa de Pós-Graduação

Orientador: Prof. Dr. Gerson Ferreira Junior

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

31 de outubro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

D713e Dornelas, Ramon Guilherme Flávio, 1989-  
2018 Eliminando o problema do duplicamento de férmions em nanofitas  
de grafeno: modelos e condições de contorno via teoria de grupos  
[recurso eletrônico] / Ramon Guilherme Flávio Dornelas. - 2018.

Orientador: Gerson Ferreira Junior.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Física.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1234>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Física. 2. Grafeno. 3. Problemas de valores de contorno. 4. . I.  
Ferreira Junior, Gerson (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia.  
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

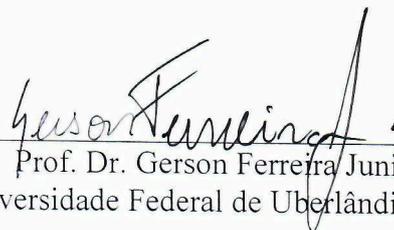


RAMON GUILHERME FLÁVIO DORNELAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

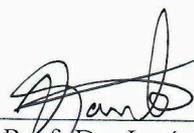
Uberlândia, 31 de Outubro de 2018.

*BANCA EXAMINADORA*



---

Prof. Dr. Gerson Ferreira Junior  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU



---

Prof. Dr. José de los Santos Guerra  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU



---

Prof. Dr. Ginetem Souza Diniz  
Universidade Federal de Goiás - UFG

*Dedico este trabalho ao meu filho, Arthur Flávio.*

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao professor Gerson, pelo apoio em todo o processo de construção desta dissertação, pela paciência, pelo apoio até psicológico em alguns momentos.

Agradeço também a minha família, minha mãe que sempre foi e sempre será meu exemplo e aporte para as minhas decisões futuras. Minha esposa pelo carinho, paciência e compreensão nos momentos difíceis. Ao meu filho que me dá força para sempre lutar por melhorias na minha vida.

Não poderia deixar de agradecer também aos amigos, aos de longa data, como Wellington (vulgo Morto) e Stanley pelo apoio no estudo, ao Joze Carlos também pelos momentos de descontração.

Aos amigos de todos os laboratórios que passei, onde aprendi um pouco com cada um que tive o prazer de conviver, em especial gostaria de agradecer ao apoio nos resultados dado pelo Renan e Augusto, assim como pelas reuniões e discussões que agregaram muito ao aprendizado.

Ao professor José de Los Santos Guerra, o Pepe, pelo apoio nos momentos difíceis e ajuda para que eu não desistisse.

Gostaria de agradecer também as instituições de fomento a pesquisa, CAPES em especial pela aporte financeiro, FAPEMIG, CNPQ pelo apoio ao instituto como um todo.



*"O insucesso é apenas uma oportunidade para recomeçar com mais inteligência."*

*Henry Ford*



# Resumo

Em 2004, K. Novoselov e A. Geim (Laureados com o Nobel de 2010) conseguiram isolar e depositar em um substrato uma única monocamada de carbono em uma estrutura hexagonal. Estes desenvolvimentos deram origem às pesquisas em materiais bidimensionais, e materiais que apresentam cones de Dirac na estrutura de bandas. O confinamento lateral da monocamada introduz as nanofitas de grafeno do tipo *zigzag* e *armchair*, cujos nomes se referem a aparência do arranjo dos átomos de carbono em suas bordas.

Nesta dissertação, investigamos teoricamente a estrutura eletrônica e condições de contorno destas nanofitas sob novas perspectivas. O modelo efetivo do grafeno é dado por um Hamiltoniano (tipo Dirac) linear no momento  $k$ , o que introduz duas peculiaridades. Primeiro, o confinamento eletrônico não é obtido pela condição de contorno trivial de caixa fechada ( $\psi = 0$  nas fronteiras). Em seu lugar, costuma-se usar as condições de contorno de Brey e Fertig (BF), nas quais as estruturas atômicas das bordas devem ser levadas em consideração. Segundo, quando simulações numéricas são necessárias, o processo de discretização do operador  $k = -i\partial_x$  via diferenças finitas leva ao problema do duplicamento de Férmions em Hamiltonianos  $k$ -lineares, que introduz soluções numéricas espúrias próximas ao nível de Fermi. Adicionalmente, as condições de contorno de Brey e Fertig não são implementáveis na abordagem por diferenças finitas. Assim, nesta dissertação revemos estes problemas, *a priori* distintos, e descobrimos que estão intimamente relacionados e propomos uma solução única.

Nossos resultados são fundamentados na demonstração de que as condições de contorno de BF são equivalentes às de McCann e Fal'ko (MF), sendo que estas últimas são válidas para qualquer Hamiltoniano  $k$ -linear. Veremos que as condições de MF podem ser estabelecidas por teoria de grupos e são definidas pelas quebras de simetria impostas pelo confinamento. Também utilizando teoria de grupos, mostramos que as correções  $k$ -quadráticas do Hamiltoniano das nanofitas são dadas por formas matriciais equivalentes às que definem as condições de MF. Demonstramos aqui que estas correções quadráticas, conhecidas como massa de Wilson, além de resolver o problema do duplicamento de Férmions, modificam as condições de contorno para a forma trivial de  $\psi = 0$  nas fronteiras.

Esta nossa proposta de uma nova abordagem para estudos de Hamiltonianos dominados  $k$ -lineares ainda não é estabelecida na literatura. No entanto é de grande abrangência, pois nossos resultados são válidos não só para grafeno, mas para todos os Hamiltonianos  $k$ -lineares em estado sólido, como em isolantes topológicos, férmions de Weyl, etc.

**Palavras-chave:** Grafeno. Modelo efetivo. Condições de contorno.



# Abstract

In 2004, N. Novoselov and A. Geim (Nobel 2010) have isolated a single layer of graphene on a substrate. Thus yielding novel research fields in two-dimensional materials, and materials that are characterized by Dirac cones in their electronic structure. The lateral confinement of a monolayer introduces the graphene nanoribbons, which can be of the type zigzag or armchair, whose names refer to the shape of the atomic arrangement at their borders.

In this dissertation, we investigate the electronic structure and boundary conditions of graphene nanoribbons under novel perspectives. The effective model of graphene is given by a Dirac Hamiltonian, linear in momentum  $k$ , which introduces subtleties. First, the hard wall confinement is not given by trivial boundary conditions ( $\psi = 0$  at the Edges). Instead, one usually applies the Brey and Fertig (BF) boundary conditions, which requires an analysis of the atomistic terminations of each boundary. Second, whenever numerical simulations are necessary, the discretization of the operator  $k = -i\partial_x$ , via the finite differences method, yield the Fermion doubling problem for k-linear Hamiltonians, which introduces spurious numerical solutions near the Fermi energy. Moreover, the BF conditions are not compatible with the finite differences method. Here, in this dissertation, we revisit these issues, which are seemingly unrelated, to find out that they are closely related, allowing us to propose an unique solution.

Our results are based on the demonstration that the BF boundary conditions are equivalent to those introduced by McCann and Fal'ko (MF), which are valid for all k-linear Hamiltonians. We will show that the MF conditions can be established using group theory, being defined by the broken symmetries caused by the confinement. The group theory analysis also allow us to show that the k-quadratic corrections of the Hamiltonian are given by the same matrices that define the MF conditions. We show here that these quadratic corrections, known as Wilson's mass, not only solves the Fermion doubling problem, but also modify the boundary conditions, allowing for the trivial  $\psi = 0$  condition at the edges.

Our proposal for a new approach for Hamiltonians dominated by k-linear terms is not yet established in the literature. However, it is of broad interest, since our results are valid beyond graphene, and can be applied to all k-linear models, like topological insulators, Weyl fermions, etc.

**Keywords:** Graphene. Effective model. Boundary conditions.



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>Grafeno, nanofitas e aplicações</b>	<b>15</b>
<b>1.2</b>	<b>Motivações e justificativas</b>	<b>16</b>
<b>1.3</b>	<b>Organização desta dissertação</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Introdução a teoria de grupos</b>	<b>19</b>
2.1.1	Simetrias Cristalinas	21
2.1.1.1	Teorema de Bloch	23
2.1.2	Grupo da equação de Schrödinger	24
2.1.2.1	Grupo do ponto $k$	25
2.1.3	Método dos invariantes	25
<b>2.2</b>	<b>Método de diferenças finitas</b>	<b>26</b>
2.2.1	Problema do duplicamento de Férmions	28
2.2.2	Massa de Wilson	30
<b>2.3</b>	<b>Condições de contorno para Hamiltonianos lineares em <math>k</math></b>	<b>31</b>
2.3.1	Condições de contorno de McCann-Fal'ko	32
<b>3</b>	<b>RESULTADOS: GRAFENO</b>	<b>35</b>
<b>3.1</b>	<b>Modelos <math>k</math>-linear e soluções analíticas</b>	<b>37</b>
3.1.1	Grupo de simetria e funções de base	37
3.1.2	Modelo efetivo: cones de Dirac	40
3.1.3	Nanofitas <i>zigzag</i>	44
3.1.4	Nanofitas tipo <i>armchair</i>	46
3.1.5	Equivalência entre condições de contorno de Brey-Fertig e McCann-Falko	48
<b>3.2</b>	<b>Obtendo as condições de contorno via teoria de grupos</b>	<b>50</b>
3.2.1	Nanofitas <i>zigzag</i>	51
3.2.2	Nanofitas <i>armchair</i>	52
<b>3.3</b>	<b>Modelos <math>k</math>-quadrado e soluções numéricas</b>	<b>54</b>
3.3.1	Nanofitas <i>zigzag</i>	55
3.3.2	Nanofitas <i>armchair</i>	57
<b>3.4</b>	<b>Comparação entre os modelos <math>k</math>-linear e <math>k</math>-quadrático</b>	<b>59</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>63</b>

<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>67</b>
<b>APÊNDICES</b>	<b>73</b>
<b>APÊNDICE A – O MÉTODO K.P</b>	<b>75</b>
<b>A.1</b> Expansão perturbativa de Löwdin	<b>75</b>
<b>A.2</b> Particionamento de Löwdin no método k.p	<b>77</b>
<b>A.3</b> Exemplo: grafeno	<b>77</b>
<b>APÊNDICE B – CÓDIGOS-FONTE</b>	<b>79</b>
<b>B.1</b> Metodo dos invariantes via pacote Python QSymm	<b>79</b>
B.1.1 Código QSymm para monocamada de grafeno	80
B.1.2 Código QSymm para nanofita tipo zigzag	81
B.1.3 Código QSymm para nanofita tipo armchair	82
<b>B.2</b> Diagonalização numérica via diferenças finitas	<b>84</b>
B.2.1 Código para modelo zigzag k-quadrático	84
B.2.2 Código para modelo armchair k-quadrático	86

# 1 Introdução

## 1.1 Grafeno, nanofitas e aplicações

O grafeno é um semimetal formado por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal planar [forma de colmeia, veja Figura 1(a)]. O interesse da comunidade científica no grafeno despertou em 2004, quando A. Geim e K. Novoselov conseguiram isolar e caracterizar uma única monocamada (NOVOSELOV et al., 2004). Para isso, estes pesquisadores utilizaram uma inusitada técnica de esfoliação usando fita adesiva (BOHR, 2015). A descoberta deste material foi revolucionária por duas principais razões: (i) por mostrar que é possível obter experimentalmente, com estabilidade, materiais ultrafinos compostos por uma única camada atômica; e (ii) por este material ter sido o primeiro de muitos a apresentar uma estrutura de bandas composta por cones de Dirac no contexto de estado sólido (NOVOSELOV et al., 2005). De fato, o grafeno deu origem a toda uma nova linha de pesquisa em materiais bidimensionais (NETO; NOVOSELOV, 2011; HE; CHAI; LIAO, 2018; ROLDAN et al., 2017). Estes desenvolvimentos foram reconhecidos com o prêmio Nobel de 2010 (NOVOSELOV, 2011).

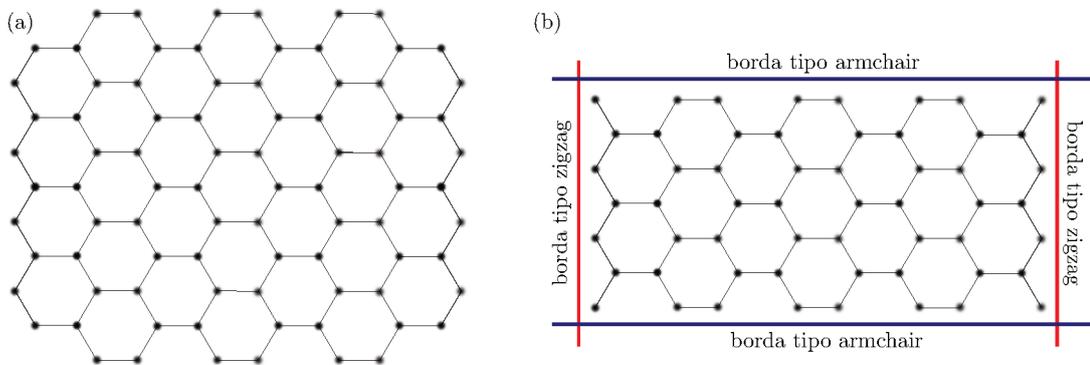


Figura 1 – (a) Ilustração de uma rede de grafeno exibindo as estruturas hexagonais, que dão o nome da rede colmeia. (b) Nanofita de grafeno enfatizando as bordas tipo *zigzag* e *armchair*.

A monocamada de grafeno traz consigo diversas características peculiares. Por exemplo, a forte ligação química, formada pela hibridização  $sp^2$  dos átomos de carbono, resulta em uma grande rigidez estrutural no plano, porém maleável para fora do plano. Tornando-se assim uma grande promessa para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos flexíveis (HAN et al., 2017). Adicionalmente, grafeno mostrou-se um excelente condutor elétrico e térmico (BALANDIN et al., 2008). Além de dispositivos eletrônicos, estas propriedades tornam o grafeno interessante para desenvolvimento de novas baterias mais leves e eficientes (KIM et al., 2014). Inúmeras outras possíveis aplicações do grafeno

surgem diariamente em diferentes linhas de pesquisa. Por exemplo, recentemente foi demonstrado que bicamadas de grafeno são supercondutoras quando rotacionadas por ângulos mágicos (CAO et al., 2018), provendo assim um novo material supercondutor ultrafino, e provavelmente gerando avanços futuros na nossa compreensão da supercondutividade de forma geral.

No contexto de dispositivos eletrônicos, a monocamada de grafeno possui um empecilho. Sua estrutura eletrônica é formada por cones de Dirac protegidos por simetria, com *gap* nulo. Esta característica é extremamente interessante para se estudar análogos de fenômenos relativísticos, caracterizados por Hamiltonianos lineares em  $\vec{k}$  do tipo de Dirac, por exemplo: o paradoxo ou tunelamento de Klein (KATSNELSON; NOVOSELOV; GEIM, 2006). No entanto, dispositivos eletrônicos tipicamente requerem *gaps* para criar junções p-n (KITTEL, 2000), ou para se controlar propriedades de absorção óptica (BAUDISCH et al., 2018). O *gap* na estrutura de bandas pode ser aberto quebrando-se simetrias intencionalmente, ou de forma induzida pelo confinamento. Neste último caso temos a formação das nanofitas de grafeno (FUJITA et al., 1996; NAKADA et al., 1996; WAKABAYASHI et al., 1999).

As nanofitas de grafeno possuem diferentes propriedades dependendo da direção de confinamento. Cortando a monocamada em uma certa direção cristalográfica, obtemos nanofitas do tipo *zigzag*, cujo nome reflete o arranjo dos átomos de carbono nas bordas. O corte em uma direção ortogonal a anterior, resulta em nanofitas tipo *armchair*, onde os átomos de carbono nas bordas formam uma figura que se assemelha a uma poltrona. Estas duas formas estão ilustradas na Figura 1(b). A estrutura eletrônica resultante destas nanofitas são bastante distintas nos casos *zigzag* e *armchair*, (BREY; FERTIG, 2006; SON; COHEN; LOUIE, 2006). As nanofitas *zigzag* apresentam estados de borda próximo ao nível de Fermi, sendo que estes fornecem canais de condução unidimensionais com propriedades magnéticas peculiares (YAZYEV; KATSNELSON, 2008). Já as nanofitas *armchair* apresentam estruturas de bandas mais tradicionais, porém hiperbólicas, com um *gap* que pode ser controlado pela largura da nanofita ou por potenciais externos.

## 1.2 Motivações e justificativas

No caso particular das nanofitas *armchair*, surpreendentemente, existe ainda hoje uma contradição na literatura sobre o comportamento do *gap* como função da largura  $L$  da nanofita. Cálculos teóricos, via método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  (BREY; FERTIG, 2006) ou *tight-binding* (SON; COHEN; LOUIE, 2006), mostram que a nanofita *armchair* pode ser semicondutora (*gap* finito), ou semimetálica (*gap* zero). Os casos semicondutores ocorrem quando o número de átomos de carbono ao longo da largura  $L$  é  $N_a = 3p$  ou  $3p + 1$ , sendo  $p$  inteiro. E o caso semimetálico ocorre quando  $N_a = 3p + 2$ . Porém, resultados de cálculos *ab initio*

(SON; COHEN; LOUIE, 2006) e experimentos (HAN et al., 2007; TAPASZTÓ et al., 2008; BARONE; HOD; SCUSERIA, 2006) mostram que mesmo no caso  $3p + 2$  existe um *gap* que diminui com o inverso de  $L$ . Nesta dissertação nós investigamos esta contradição no contexto dos modelos efetivos (ou método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ ), e descobrimos que esta contradição é consequência das condições de contorno introduzidas na referência (BREY; FERTIG, 2006). Veremos que no caso  $3p + 2$ , esta condição de contorno leva a consequências não-físicas. Então propomos uma abordagem mais geral para obter estas condições de contorno via teoria de grupos e análise das simetrias de cada nanofita.

Adicionalmente, ambos tipos de nanofitas, *zigzag* e *armchair*, apresentam um segundo problema ainda não solucionado na literatura. Porventura, estudam-se teoricamente diversas propriedades, e.g., elétricas, térmicas, óticas, das nanofitas através de simulações numéricas. Porém, tipicamente utilizam-se abordagens tipo *tight-binding* (NETO et al., 2009) ou *ab initio*, que podem ser bastante custosas computacionalmente. Já modelos efetivos de baixa energia raramente são usados neste contexto devido ao problema do duplicamento de Fermions (HERNÁNDEZ; LEWENKOPF, 2012; RESENDE et al., 2017). Como discutiremos nesta dissertação, este problema surge devido ao processo de discretização numérica da derivada primeira em Hamiltonianos lineares em  $k$  (lembrando que  $k_x = -i\partial_x$ ). Nesta dissertação veremos que este problema numérico também é sanado, de forma eficiente e precisa, pela mesma abordagem utilizada para obter as condições de contorno que mencionamos acima.

### 1.3 Organização desta dissertação

No Capítulo 2 apresentamos a metodologia e conceitos fundamentais que serão utilizados nesta dissertação. Começamos revisando os fundamentos de teoria de grupos aplicado a estruturas cristalinas. Em particular, apresentamos o método dos invariantes (seção 2.1.3) que será utilizado frequentemente na dissertação para obter a forma matricial dos termos dos Hamiltonianos, respeitando o grupo de simetria de cada problema. Esta abordagem nos permitirá colocar todos os nossos resultados em um alicerce sólido. Na Seção 2.2 introduzimos o método numérico de diferenças finitas, o problema do duplicamento de Fermions associado à discretização do operador derivada, e sua solução genérica na forma da massa de Wilson. Na seção 2.3 apresentamos as condições de contorno para Hamiltonianos lineares em  $k$ . Em nossos resultados, veremos que as matrizes  $M_w$  e  $M_c$  que definem a massa de Wilson e a condição de contorno de McCann-Fal'ko estão relacionadas.

No Capítulo 3, começamos a apresentar nossos resultados deduzindo o Hamiltoniano do grafeno via teoria de grupos. Nesta seção nosso objetivo é mostrar como usar o método dos invariantes para obter os termos do Hamiltoniano que são permitidos por simetria. Na sequência utilizamos as condições de contorno de Brey-Fertig para obter as estruturas de

bandas das nanofitas *zigzag* e *armchair*, bem conhecidas na literatura. Estas servirão de base para comparação com nossos resultados para o modelo  $k$ -quadrático.

Antes de introduzir o modelo  $k$ -quadrático, apresentaremos nosso primeiro resultado desta dissertação. Mostraremos que as condições de contorno de Brey-Fertig e McCann-Fal'ko são equivalentes (seção 3.1.5), e que estas condições de contorno podem ser estabelecidas via teoria de grupos (seção 3.2).

Na Seção 3.3 passamos a discutir o modelo  $k$ -quadrático. Neste caso vamos além da literatura usual, e calculamos, via método dos invariantes, os Hamiltonianos efetivos de cada nanofita (*zigzag* e *armchair*). Sendo que em cada caso o grupo de simetria é reduzido, em relação à monocamada de grafeno, devido ao confinamento. Nesta abordagem mostramos que os termos quadráticos em  $k$  são naturalmente acompanhados das massas de Wilson. Mostramos também que as matrizes  $M_w$  e  $M_c$ , que definem a massa de Wilson e o confinamento de McCann-Fal'ko, são equivalentes, ou seja  $M_w = M_c$ . Em trabalhos anteriores (RESENDE et al., 2017), nosso grupo de pesquisa havia proposto esta equivalência como uma conjectura justificada *a posteriori*, verificando que os resultados obtidos para a estrutura de bandas estavam corretos. Em contraste, aqui nós provamos que esta igualdade é sempre verdadeira, e as matrizes  $M_w = M_c$  são definidas pelo grupo de simetria da nanofita, ou seja, são definidas pela quebra de simetria induzida pelo confinamento. Por fim, esta metodologia é aplicada às nanofitas *zigzag* e *armchair*, e comparamos os resultados obtidos com o modelo linear e quadrático em  $k$ . Concluimos a dissertação resumando os resultados e discutindo brevemente perspectivas futuras.

Complementarmente, no Apêndice A apresentamos o método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , sendo que este auxilia a compreensão dos modelos efetivos apresentados ao longo da dissertação. No Apêndice B.1 apresentamos os códigos-fontes utilizados para obter os Hamiltonianos via método dos invariantes. E no Apêndice B.2 apresentamos os códigos utilizados para diagonalizar os Hamiltonianos das nanofitas via método de diferenças finitas.

## 2 Metodologia

Nesse capítulo buscamos contextualizar alguns conceitos que serão importantes para entendermos os resultados obtidos. Assim, iniciamos com uma breve discussão da teoria de grupos e do método dos invariantes, que serão utilizados para definir os Hamiltonianos modelo para a monocamada de grafeno e para as nanofitas tipo *zigzag* e *armchair*. Estes Hamiltonianos serão trabalhados tanto analiticamente, quanto numericamente. Assim, na sequência introduziremos a abordagem numérica em termos do método de diferenças finitas. Complementarmente, no Apêndice A mostramos que a abordagem via método dos invariantes é equivalente ao método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .

### 2.1 Introdução a teoria de grupos

No estudo de propriedades eletrônicas de materiais é útil analisar suas simetrias, pois através das simetrias e do método dos invariantes (WINKLER, 2003) podemos calcular as suas estruturas de bandas, como será visto adiante neste trabalho. Para tal, faz-se necessário um entendimento de teoria de grupo abstrato (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2007; FAZZIO; WATARI, 2009).

Será dito um grupo, sempre que um conjunto de operações obedecer as seguintes propriedades:

**Fechamento:** tomemos um conjunto de elementos  $G$ , tal que  $A$  e  $B$  pertençam a  $G$ , a operação  $AB$  (note que  $AB$  não necessariamente representa uma multiplicação, mas sim  $A$  atuando em  $B$ ) resulta em um valor  $C$  que também pertence a  $G$ ;

**Associatividade:** sendo  $A$ ,  $B$  e  $C$  pertencente a  $G$  tem-se:  $(AB)C = A(BC)$ ;

**Elemento identidade:** para todo  $A$  pertencente a  $G$ , temos um elemento  $E$  também pertencente a  $G$  tal que  $EA = AE = A$ ;

**Elemento inverso:** para todo elemento do conjunto  $G$ , por exemplo  $A$ , existe um elemento complementar  $A^{-1}$  tal que,  $A^{-1}A = AA^{-1} = E$ .

Sendo assim, todo conjunto que obedece as propriedades mencionadas acima será denominado grupo. Quando além de tais propriedades ele ainda for comutativo ( $AB = BA$ ), ele será dito grupo Abeliano ou grupo comutativo.

Os grupo podem ser subdivididos ainda quanto à quantidade de elementos de duas maneiras distintas. Grupos finitos são aqueles que contém um número finito de elementos. Em contrapartida, grupos infinitos possuem um número infinito de elementos. Estes podem ainda ser grupos infinitos discretos, nos quais os elementos podem ser parametrizados

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	D	F	C
B	B	E	A	F	C	D
D	D	C	F	A	E	B
F	F	D	C	B	A	E

Tabela 1 – Exemplo de tabela de multiplicação (FAZZIO; WATARI, 2009).

por números inteiros. Por último, grupos infinitos contínuos, nos quais os elementos são densos e parametrizados por números reais. Um grupo também pode ser denominado como cíclico, essa denominação será utilizada quando tivermos um conjunto de  $n$  elementos, de tal forma que os elementos desse grupo sejam compostos por  $A^n = AA...AA$ , sendo a repetição da aplicação de A em A feita  $n$  vezes. Assim, este grupo é dado pelos seguintes elementos:  $A, A^2, A^3, \dots, A^n = E$ , logo A será o elemento gerador do grupo cíclico que possuirá ordem  $n$ . Outras terminologias fundamentais para o entendimento da teoria de grupo serão apresentadas a seguir.

**Tabela de multiplicação:** define como ocorre a atuação de todos os elementos de um grupo atuando um no outro. A sua construção se assemelha com a de uma matriz, onde os elementos da 1ª coluna e 1ª linha serão todos os elementos do grupo, e o cruzamento de linha com coluna representa a aplicação do elemento da linha no elemento da coluna. Na ilustração da Tabela 1, temos, por exemplo  $CD = B$ .

**Subgrupo:** consiste em um grupo onde os seus elementos estão todos contidos em um outro grupo G e além disso obedece as regras para ser um grupo, ou seja, fechamento, associatividade, elemento identidade e elemento inverso.

**Elementos conjugados:** Sejam A, B elementos de um grupo G, se existe algum  $X \in G$ , tal que  $XAX^{-1} = B$ , diz-se que A e B são conjugados. Ou seja, dizemos que A e B são semelhantes, já que a operação  $XAX^{-1} = B$  é uma transformação de semelhança. O conjunto dos elementos conjugados entre si, elementos semelhantes, forma uma **classe de simetria**.

**Coset:** seja um subgrupo S de um grupo G, se S tiver ordem  $h$  e G tiver ordem  $g$ , tal que  $h < g$ , o grupo G terá elementos não contidos em S. Se pegarmos um elemento de G que não esta contido em S, por exemplo X, e fizermos a aplicação de X nos elementos de S, o conjunto formado pelos elementos resultante dessa aplicação será denominado coset ou conjunto complementar. Quando a aplicação se der pela direita ele recebera o nome de grupo coset a direita, se essa aplicação vier pela esquerda ele recebera o nome de grupo coset pela esquerda. Quando todos os cosets pela esquerda são iguais aos cosets

pela direita, o subgrupo  $S$  é dito invariante, ou seja:

$$XS = SX \quad (2.1)$$

$$XSX^{-1} = SXX^{-1} \quad (2.2)$$

$$XSX^{-1} = SE \quad (2.3)$$

$$XSX^{-1} = S. \quad (2.4)$$

### 2.1.1 Simetrias Cristalinas

Uma estrutura cristalina pode ser entendida como um arranjo periódico bem definido dos átomos. A menor sequência de átomos que se repete de forma periódica recebe o nome de célula unitária. Os vetores que definem as translações da célula unitária, e geram a rede completa, recebem o nome de vetores primitivos, como podemos ver na Figura 2.

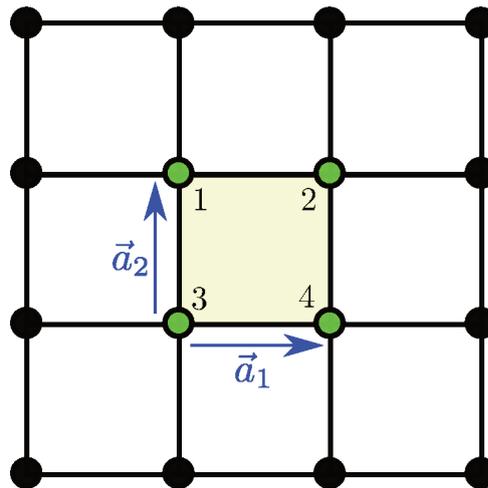


Figura 2 – Ilustração de uma rede quadrada, destacando uma célula periódica pelos vértices 1, 2, 3 e 4. Os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  indicam as translações  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ .

Toda operação que leva de um ponto a outra da rede, sem promover qualquer alteração física da sua estrutura, a deixando indistinguível da posição inicial, será chamada de operação de simetria. Tais operações de simetria, são feitas a partir de um elemento de simetria, ou seja, entidades geométricas em relação à qual ocorre a operação, por exemplo: um ponto, uma reta ou um plano.

A operação feita a partir do vetor de translação  $\vec{R}$  (de maneira geral  $\vec{R} = \sum n_i\vec{a}_i$ , para  $i = 1, 2, 3$ ), denomina-se operação de translação e será representada nesta dissertação por  $T(\vec{R})$ . Tomando como exemplo, um cristal formado por uma rede de Bravais como a da Figura 2, ao tomar o vértice 1 como elemento de simetria, se ele sofrer uma translação de  $\vec{R}$  da rede, ele irá para o mesmo vértice 1 da próxima cela.

	E	$M_y$	$M_x$	$M_d$	$M_{d1}$	$C_{2z}$	$C_{4z}$	$C_{4z}^{-1}$
E	E	$M_y$	$M_x$	$M_d$	$M_{d1}$	$C_{2z}$	$C_{4z}$	$C_{4z}^{-1}$
$M_y$	$M_y$	E	$C_{2z}$	$C_{4z}$	$C_{4z}^{-1}$	$M_x$	$M_d$	$M_{d1}$
$M_x$	$M_x$	$C_{2z}$	E	$C_{4z}^{-1}$	$C_{4z}$	$M_y$	$M_{d1}$	$M_d$
$M_d$	$M_d$	$C_{4z}^{-1}$	$C_{4z}$	E	$C_{2z}$	$M_{d1}$	$M_x$	$M_y$
$M_{d1}$	$M_{d1}$	$C_{4z}$	$C_{4z}^{-1}$	$C_{2z}$	E	$M_d$	$M_y$	$M_x$
$C_{2z}$	$C_{2z}$	$M_x$	$M_y$	$M_{d1}$	$M_d$	E	$C_{4z}^{-1}$	$C_{4z}$
$C_{4z}$	$C_{4z}$	$M_{d1}$	$M_d$	$M_y$	$M_x$	$C_{4z}^{-1}$	E	$C_{2z}$
$C_{4z}^{-1}$	$C_{4z}^{-1}$	$M_d$	$M_{d1}$	$M_x$	$M_y$	$C_{4z}$	$C_{2z}$	E

Tabela 2 – Tabela de multiplicação do grupo  $D_{4h}$ , que representa as simetrias do quadrado.

Ao adotarmos um plano que passe pelo cristal, podemos montar então uma operação de simetria que receberá o nome de reflexão, operação a qual levará  $x \rightarrow -x$ , ou  $y \rightarrow -y$ , dependendo de qual plano utilizamos. Essa operação será denominada reflexão no plano, ou ainda *mirror* (do inglês, espelho). Por exemplo, aqui usaremos a notação  $M_x$ , para uma operação de espelho que leva  $x \rightarrow -x$ . Utilizando o mesmo quadrado de vértices (1,2,3,4), teremos como planos de reflexões os que passam paralelos ao eixo y ( $M_x$ ), paralelo ao eixo x ( $M_y$ ), os planos diagonais que ligam os vértices 2 e 3 ( $M_{d1}$ ), e o outro plano que liga o vértice 1 e 4 ( $M_{d2}$ ).

Partindo do exemplo, podemos pegar o espelho  $M_x$  e realizar a operação de simetria no quadrado, que irá levar x em -x, partindo do quadrado (1,2,3,4) teremos como resposta o quadrado (2,1,4,3). De uma maneira geral, ao aplicarmos reflexões em um número par de repetições voltaremos a posição original do cristal, ou seja, faremos uma operação de identidade. Para repetições ímpares teremos como se houvesse aplicado somente uma vez a reflexão.

Outra operação de simetria importante é a inversão com relação à origem, onde conseguimos levar  $\vec{r}$  em  $-\vec{r}$ , ou seja, podemos levar  $x = -x$ ,  $y = -y$  e  $z = -z$  sem alterar a estrutura da rede. Esta operação é denominada inversão. Para o exemplo de caso ao qual estamos utilizando, esta operação é a equivalente a sairmos do quadrado (1,2,3,4) e chegarmos no quadrado (3,4,1,2).

Peguemos agora, qualquer eixo que passe pelo centro geométrico do quadrado (1,2,3,4), que estamos utilizando como exemplo. Rotações feitas em torno deste eixo, serão chamadas de rotações próprias e também serão operações de simetria, representadas por  $C_n(x)$  ( rotacionando de um ângulo  $\theta = \frac{2\pi}{n}$  ). No caso do quadrado (1,2,3,4), podemos, por exemplo, adotarmos a rotação  $C_4(z)$ , que seria uma rotação para  $\theta = 90^\circ$  ao redor do eixo z, o que levaria o quadrado para a configuração (2,4,1,3).

Com base nas operações de simetrias mencionadas acima, podemos construir uma tabela de multiplicação de todas as operações do quadrado (1,2,3,4) que utilizamos como

exemplo. Para obter essa tabela devemos ver o que o produto da aplicação das operações seguidas no quadrado retoma, como, o  $M_y M_x(1, 2, 3, 4) = M_y(2, 1, 3, 4) = (4, 3, 1, 2) = C_2(z) = (1, 2, 3, 4)$ , aplicando sucessivamente as comutações chegamos na tabela de multiplicação exibida na Tabela 2.

### 2.1.1.1 Teorema de Bloch

Tomemos um operador de translação da rede  $T_{\vec{R}}$ , tal que esse operador aplicado a função de onda  $\psi(\vec{r})$ , retoma a mesma função de onda deslocada de  $\vec{R}$ , ou seja

$$T_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}). \quad (2.5)$$

Se tomarmos um outro  $\vec{R}_1$  que pertença à rede, e aplicarmos o operador  $T_{\vec{R}_1}$  e em seguida o operador  $T_{\vec{R}}$  em  $\psi(\vec{r})$ , vamos obter:

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}_1}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_1 + \vec{R}). \quad (2.6)$$

Como  $\vec{R}_1 + \vec{R}$  é uma soma, podemos trocá-los de ordem sem alterar o resultado, ou seja,  $\vec{R}_1 + \vec{R} = \vec{R} + \vec{R}_1$ , o que nos remete:

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}_1} = T_{\vec{R}_1}T_{\vec{R}}. \quad (2.7)$$

Logo podemos afirmar que os operadores de translação da rede Bravais comutam entre si, uma vez que não são especificados  $\vec{R}$  ou  $\vec{R}_1$ . Essa regra de comutação vale para qualquer translação, com uma única obrigatoriedade,  $\vec{R}$  e  $\vec{R}_1$  devem ser vetores da rede. Portanto o grupo formado pelos vetores de translação da rede de Bravais ( $G_T$ ) é um grupo Abeliano, que possui como propriedade ter as representações irreduzíveis unidimensionais. A tabela de multiplicação de  $G_T$  pode ser formada a partir da seguinte regra:

$$T_{\vec{R}} \cdot T_{\vec{R}_1} = T_{\vec{R} + \vec{R}_1}, \quad (2.8)$$

$$D^k[T_{\vec{R}}] \cdot D^k[T_{\vec{R}_1}] = D^k[T_{\vec{R} + \vec{R}_1}], \quad (2.9)$$

$$f(\vec{R}) \cdot f(\vec{R}_1) = f(\vec{R} + \vec{R}_1). \quad (2.10)$$

A única função  $f(\vec{R})$  que satisfaz a relação acima é a exponencial, portanto temos que  $f(\vec{R}) = e^{\alpha\vec{R}}$ . Assim, o produto na última equação acima torna-se  $e^{\alpha\vec{R}} \cdot e^{\alpha\vec{R}_1} = e^{\alpha(\vec{R} + \vec{R}_1)}$ .

Como  $\vec{R}$  e  $\vec{R}_1$  são quaisquer vetores da rede de Bravais, estas relações também devem ser válidas para  $\vec{R} = 0$  e  $\vec{R}_1 = L\hat{x}_i$ , sendo  $L \rightarrow \infty$  a largura total do cristal em

uma certa direção. Para estas translações extremas, devemos considerar as condições de contorno periódicas de Born–von Karman (ASHCROFT; MERMIN, 1976), tal que

$$T_L = T_0 \quad (2.11)$$

$$D^\alpha(T_L) = D^\alpha(T_0) \quad (2.12)$$

$$e^{\alpha L} = 1, \quad (2.13)$$

sendo que esta última condição implica

$$\alpha = i \frac{2\pi n}{L}. \quad (2.14)$$

No limite de  $L \rightarrow \infty$ , temos que  $\alpha \rightarrow ik$ , o que resulta no teorema de Bloch,

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r}). \quad (2.15)$$

No Capítulo 3, utilizaremos o teorema de Bloch para definir a fase relativa entre os orbitais  $p_z$  nas subredes do grafeno e definir nossas funções de base.

### 2.1.2 Grupo da equação de Schrödinger

Dado  $H = p^2/2m + V(\vec{r})$ , o grupo da eq. de Schrödinger é dado pelas operações de simetria que mantêm o cristal invariante, ou seja, que mantêm  $V(\vec{r})$  invariante.

Considerando  $R$  como uma operação de simetria genérica de um grupo  $G$ , a atuação de  $R$  na equação de Schrödinger para um Hamiltoniano genérico  $H$  é

$$RH\psi(\vec{r}) = \epsilon R\psi(\vec{r}), \quad (2.16)$$

$$RHR^{-1}R\psi(\vec{r}) = \epsilon R\psi(\vec{r}), \quad (2.17)$$

$$RHR^{-1}\phi(\vec{r}) = \epsilon\phi(\vec{r}), \quad (2.18)$$

onde introduzimos a identidade  $R^{-1}R = 1$ , e assumimos que  $\phi(\vec{r}) = R\psi(\vec{r}) \neq \psi(\vec{r})$ .

Dizemos que  $R$  será um elemento do grupo da equação de Schrödinger, se e somente se  $\phi(\vec{r})$  também obedecer a mesma equação de Schrödinger que  $\psi(\vec{r})$ . Assim, queremos que  $H$  seja invariante pela transformação de semelhança  $RHR^{-1} = H$ . Multiplicando por  $R$  pela direita, vemos que esta invariância é equivalente a

$$[H, R] = 0. \quad (2.19)$$

Assim, vemos que o grupo  $G$  da equação de Schrödinger é definido pelo conjunto de operações de simetria que comutam com  $H$ .

### 2.1.2.1 Grupo do ponto $\vec{k}$

Em geral, queremos definir Hamiltonianos efetivos que descrevam aproximadamente a estrutura de bandas próxima a um certo ponto  $\vec{k}$  da zona de Brillouin. Caso este seja o ponto  $\Gamma$ , i.e.  $\vec{k} = 0$ , devemos trabalhar com o grupo  $G$  da equação de Schrödinger como definido acima. Porém, para outros pontos  $\vec{k}$  (por exemplo, para o ponto  $K$  do grafeno), veremos que devemos trabalhar em um subgrupo  $G_k$  de  $G$ . O subgrupo  $G_k$  é o chamado grupo do ponto  $\vec{k}$ , pois mantém o ponto  $\vec{k}$  invariante.

Sejam  $\psi_{n,K}$  (para  $n = 1, 2, \dots$ ) auto-estados de  $H$  no ponto  $\vec{k} = K$ , e  $\psi_{n,M}$  auto-estados no ponto  $M$ . Aqui entendemos  $K$  e  $M$  como dois pontos não-equivalentes na zona de Brillouin<sup>1</sup>. Uma operação  $R$  de  $G$  pertence ao subgrupo  $G_K$  do ponto  $K$  se transforma  $\psi_{n,K}$  simplesmente numa combinação linear de suas parceiras,

$$R\psi_{n,K} = \sum_m c_m \psi_{m,K}, \quad (2.20)$$

ou seja,  $R$  atuando em  $\psi_{n,K}$  não introduz funções de base de outro ponto da zona de Brillouin. As operações  $R$  que satisfazem esta condição, são as mesmas que mantém o ponto  $K$  invariante na zona de Brillouin.

Portanto, o subconjunto de operações  $R$  de  $G$ , que mantém um ponto  $\vec{k}$  invariante, define o subgrupo  $G_k$  do ponto  $\vec{k}$ . Conseqüentemente, para descrever o Hamiltoniano efetivo em torno de um certo ponto  $\vec{k} = \vec{k}_0$ , basta considerarmos uma base composta por soluções conhecidas deste ponto, e as operações de simetria que o mantém invariante. Na próxima seção veremos como usar o método dos invariantes com este propósito.

### 2.1.3 Método dos invariantes

Suponha que queiramos obter um Hamiltoniano efetivo para um certo ponto  $\vec{k} = \vec{k}_0$ , que é invariante perante as operações do grupo  $G_{k_0}$ . Para simplificar a notação, podemos definir  $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{\kappa}$ , sendo  $\vec{\kappa}$  uma nova coordenada no espaço- $k$ , com origem em  $\vec{k}_0$ . O método dos invariantes (WINKLER, 2003) consiste em considerar  $H$  como uma expansão de Taylor no momento  $\vec{\kappa}$ , e obter os coeficientes da expansão impondo que  $H$  comute com os elementos do grupo  $G_{k_0}$ . Assim, consideramos a expansão

$$H = \sum_{m,n} h_{m,n} \kappa_x^m \kappa_y^n = h_{0,0} + h_{1,0} \kappa_x + h_{0,1} \kappa_y + h_{2,0} \kappa_x^2 + h_{0,2} \kappa_y^2 + h_{1,1} \kappa_x \kappa_y + \dots, \quad (2.21)$$

sendo que os coeficientes  $h_{m,n}$  são matrizes desconhecidas.

<sup>1</sup> Lembrando que dois pontos da zona de Brillouin são equivalente se existir um vetor  $m\vec{b}_1 + p\vec{b}_2$  que os conecte, sendo  $m$  e  $p$  inteiros.

Agora, vimos que para todo  $R$  no grupo  $G_{k_0}$  devemos ter  $[H, R] = 0$ . Como esta relação deve valer para todo  $\kappa_x$  e  $\kappa_y$ , podemos impô-la ordem a ordem, ou seja,

$$[h_{0,0}, R] = 0, \quad (2.22)$$

$$[h_{1,0}\kappa_x + h_{0,1}\kappa_y, R] = 0, \quad (2.23)$$

$$[h_{2,0}\kappa_x^2 + h_{0,2}\kappa_y^2 + h_{1,1}\kappa_x\kappa_y, R] = 0, \quad (2.24)$$

$$\dots \quad (2.25)$$

No capítulo seguinte aplicaremos este método para obter o  $H$  do grafeno até segunda ordem. Complementarmente, no Apêndice A, mostramos que esta abordagem é equivalente ao tradicional método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .

## 2.2 Método de diferenças finitas

Uma vez obtido o Hamiltoniano efetivo como função de  $\kappa$  (por exemplo,  $H = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{\kappa}$ ), passamos a focar na busca pelas soluções da equação de Schrödinger. Em alguns casos podemos diagonalizar o Hamiltoniano analiticamente. Em outros, precisamos de técnicas numéricas. Assim, nesta seção introduzimos o método numérico de diferenças finitas (PANG, 1997), que será utilizado no decorrer desta dissertação.

Se o sistema é confinado na direção  $x$ , devemos fazer  $\kappa_x = -i\partial_x$ . Assim, o método de diferenças finitas consiste em transformar estas derivadas em representações matriciais em um espaço discreto, i.e.  $x \rightarrow x_i = x_0 + i\Delta x$ , sendo  $\Delta x$  o passo de discretização. Para isso, considere uma função  $f(x)$ , e o deslocamento discreto, ou passo,  $\Delta x$ . As funções deslocadas  $f(x \pm \Delta x)$ , podem ser expressas em uma série de Taylor para  $\Delta x \approx 0$  na forma

$$f(x + \Delta x) \approx f(x) + f'(x)\Delta x + \frac{f''(x)\Delta x^2}{2!}, \quad (2.26)$$

$$f(x - \Delta x) \approx f(x) - f'(x)\Delta x + \frac{f''(x)\Delta x^2}{2!}. \quad (2.27)$$

Subtraindo as duas equações acima, obtemos uma expressão aproximada para a primeira derivada,

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x}, \quad (2.28)$$

$$f'_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x}, \quad (2.29)$$

sendo que na segunda forma introduzimos a notação  $f_i = f(x_i)$ ,  $f_{i\pm 1} = f(x \pm \Delta x)$ .

Para obter uma representação matricial, considere a expressão de  $f'_i$  para  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ,

$$\text{para } i=1, \quad f'_1 = \frac{f_2 - f_0}{2\Delta x}, \quad (2.30)$$

$$i=2, \quad f'_2 = \frac{f_3 - f_1}{2\Delta x}, \quad (2.31)$$

$$i=3, \quad f'_3 = \frac{f_4 - f_2}{2\Delta x}, \quad (2.32)$$

$$i=4, \quad f'_4 = \frac{f_5 - f_3}{2\Delta x}, \quad (2.33)$$

$$\dots \quad f'_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x}, \quad (2.34)$$

$$i=N-1, \quad f'_{N-1} = \frac{f_N - f_{N-2}}{2\Delta x}, \quad (2.35)$$

$$i=N, \quad f'_N = \frac{f_{N+1} - f_{N-1}}{2\Delta x}. \quad (2.36)$$

Note que na primeira e última equação aparecem os termos  $f_0$  e  $f_{N+1}$  que estão fora do domínio que definimos de  $i = 1$ , para  $N$ . Para eliminá-los das equações e achar uma forma matricial fechada, devemos considerar as condições de contorno. Como queremos confinar os elétrons, e entendendo que eventualmente  $f(x)$  representará uma função de onda, é natural imaginar que a condição de contorno adequada é  $f_0 = f_{N+1} = 0$ , ou seja, a função vai a zero nas fronteiras. Com estas considerações, obtemos a forma matricial

$$\begin{bmatrix} f'_1 \\ f'_2 \\ f'_3 \\ \vdots \\ f'_n \end{bmatrix} = \frac{1}{2\Delta x} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ -1 & 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & -1 & 0 & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 \cdots & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \vdots \\ f_N \end{pmatrix}. \quad (2.37)$$

Seguindo o mesmo procedimento, podemos definir uma forma matricial para a segunda derivada, para representar  $\kappa_x^2 = -\partial_x^2$ . Neste caso somamos as Eqs. (2.26) e (2.27) para obter

$$f''(x) = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{\Delta x^2}, \quad (2.38)$$

cuja representação matricial fica

$$\begin{bmatrix} f_1'' \\ f_2'' \\ f_3'' \\ \vdots \\ f_N'' \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta x^2} \begin{Bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -2 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \vdots \\ f_N \end{pmatrix}, \quad (2.39)$$

na qual utilizamos novamente as condições de contorno  $f_0 = f_{N+1} = 0$ .

Estas formas matriciais nos permitem escrever os Hamiltonianos  $H$  na forma de matrizes e a equação de Schrödinger em um problema de auto-valor que pode ser facilmente diagonalizado em qualquer linguagem de programação moderna. No Apêndice B.2 apresentamos os códigos implementados nesta dissertação, referentes aos resultados que serão apresentados no próximo Capítulo.

Note que nas definições acima utilizamos as condições de contorno de uma partícula em uma caixa. Ou seja, implicitamente estamos assumindo que a função de onda vai a zero nas fronteiras. Abaixo, na Seção 2.3.1 mostraremos que estas condições de contorno não são apropriadas para Hamiltonianos lineares. Adicionalmente, na próxima seção veremos que este processo de discretização, quando aplicado a Hamiltonianos lineares em  $k$ , leva ao problema do duplicamento de Férmions. Ao longo desta dissertação, veremos que estes dois problemas podem ser resolvidos incluindo termos quadráticos em  $k$  de forma apropriada.

### 2.2.1 Problema do duplicamento de Férmions

Para compreender os problemas da discretização de um Hamiltoniano linear em  $\kappa$ , vamos considerar um caso simples, porém ilustrativo, dado pelo Hamiltoniano unidimensional

$$H = \hbar v_F \sigma_x \kappa_x, \quad (2.40)$$

cujos auto-valores exatos nos dão a relação de dispersão  $\varepsilon(\kappa) = \pm \hbar v_F \kappa$ .

Agora, veremos como o processo de discretização da seção anterior modifica a relação de dispersão. A equação de Schrödinger discreta fica

$$\hbar v_F \sigma_x \kappa_x \psi(x) = \varepsilon \psi(x), \quad (2.41)$$

$$-i \hbar v_F \sigma_x \left[ \frac{\psi_{i+1} - \psi_{i-1}}{2\Delta x} \right] = \varepsilon \psi_i, \quad (2.42)$$

sendo que  $\psi(x) \rightarrow \psi_i = \begin{pmatrix} \psi_{A,i} \\ \psi_{B,i} \end{pmatrix}$  é um spinor.

Podemos expressar  $\psi_i$  e  $\psi_{i\pm 1}$  em termos de séries de Fourier discretas,

$$\psi_i = \psi(x) = \sum_n c_n e^{iq_n x}, \quad (2.43)$$

$$\psi_{i\pm 1} = \psi(x \pm \Delta x) = \sum_n c_n e^{iq_n x} e^{\pm iq_n \Delta x}, \quad (2.44)$$

sendo que o coeficiente  $c_n$  é um spinor,  $q_n = 2\pi n/L$ , e  $L$  um período em  $x$ , que no final deve ser considerado  $L \rightarrow \infty$ , tal que  $q_n \rightarrow k$  torne-se contínuo. Aplicando estas definições na Eq. (2.42), obtemos

$$\sum_n e^{iq_n x} \left[ \hbar v_F \sigma_x \frac{\sin(q_n \Delta x)}{\Delta x} - \varepsilon \right] c_n = 0. \quad (2.45)$$

Como esta equação deve ser válida para todo  $x$ , o problema de auto-valores torna-se

$$\hbar v_F \sigma_x \frac{\sin(k \Delta x)}{\Delta x} c_k = \varepsilon c_k, \quad (2.46)$$

onde já tomamos o limite  $L \rightarrow \infty$  e  $q_n \rightarrow k$ .

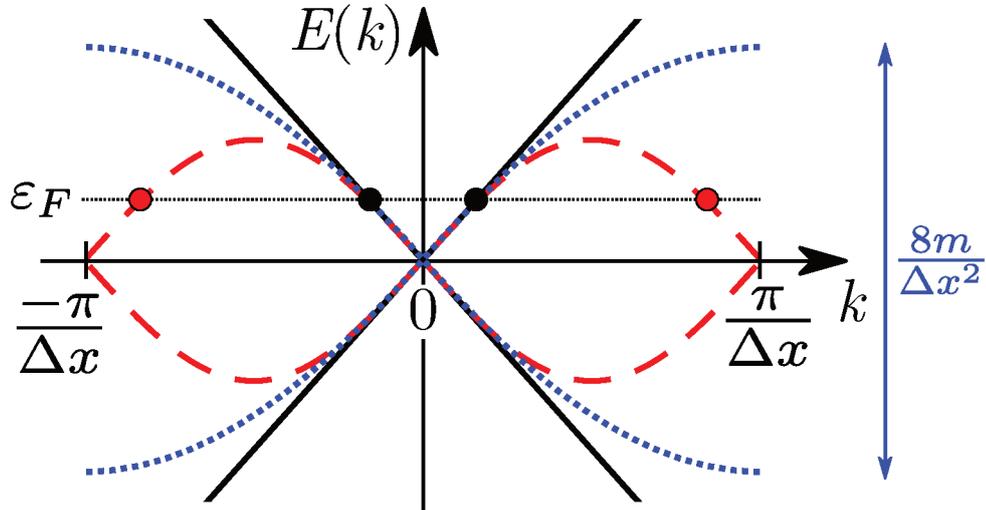


Figura 3 – A figura ilustra o problema de duplicamento de Férmião, as linhas pontilhadas em vermelho representam a estrutura de bandas via diferença finitas, temos 4 valores possíveis para energia no nível de Fermi ( $\varepsilon_F$ ), representada pelos dois pontos vermelhos e dois pontos pretos. A linha preta representa a estrutura de banda contínua, com apenas duas soluções em  $\varepsilon_F$ . As linhas azuis ilustram a relação de dispersão via diferenças finitas com a introdução da massa de Wilson.

Diagonalizando a equação acima, obtemos as energias  $\varepsilon_{\pm}(k) = \pm \hbar v_f \frac{\sin(k \Delta x)}{\Delta x}$ . Na Figura 3 comparamos esta relação de dispersão discreta (curva vermelha) com a solução

exata (linha preta). Para  $k$  pequeno as duas soluções concordam razoavelmente bem, pois  $\sin(k\Delta x)/\Delta x \approx k$ . Porém, para  $k$  maiores, vemos que a curva da dispersão resultante o modelo discreto introduz um par de soluções espúrias (círculos vermelhos). Estes são os férmions duplicados (KAPLAN, 1992; TWORZYDLO; GROTH; BEENAKKER, 2008; HERNÁNDEZ; LEWENKOPF, 2012; RESENDE et al., 2017).

### 2.2.2 Massa de Wilson

O problema do duplicamento de Férmions, apresentado acima, é um problema que se faz presente devido à discretização do Hamiltoniano linear. Em cromodinâmica quântica, várias possíveis soluções foram investigadas (DEGRAND, 2007; CHANDRASEKHARAN; WIESE, 2004; SUSSKIND, 1977; STACEY, 1982; TWORZYDLO; GROTH; BEENAKKER, 2008; WILSON, 1974; KOGUT; SUSSKIND, 1975; BERMUDEZ et al., 2010; ZHOU et al., 2017; SVETITSKY et al., 1980; QUINN; WEINSTEIN, 1986; KAPLAN, 1992; KAPLAN; SUN, 2012; CREUTZ; HORVATH, 1994), porém de acordo com o teorema de Nielsen-Ninomiya, todas estas soluções introduzem não-localidade ou quebram alguma simetria do problema de forma indesejada (NIELSEN; NINOMIYA, 1981b; NIELSEN; NINOMIYA, 1981a; KARSTEN, 1981). Já na física do estado sólido, uma solução parcial para este problema foi introduzida na referência (HERNÁNDEZ; LEWENKOPF, 2012), e mais recentemente nosso grupo de pesquisa descobriu que a inclusão da massa de Wilson (RESENDE et al., 2017) provê uma solução completa e adequada.

A massa de Wilson (WILSON, 1974) consiste em termo quadrático em  $\kappa$  que é adicionado ao Hamiltoniano, tal que este fica

$$H = \hbar v_F \sigma_x \kappa_x + m \sigma_w \kappa_x^2, \quad (2.47)$$

sendo  $m$  a massa de Wilson, e  $\sigma_w$  uma matriz unitária que será definida abaixo. Aplicando novamente as séries de Fourier, a versão discreta deste Hamiltoniano torna-se

$$\hbar v_F \sigma_x \frac{\sin(k\Delta x)}{\Delta x} + m \sigma_w \frac{2}{\Delta x^2} [1 - \cos(k\Delta x)] c_k = \varepsilon c_k. \quad (2.48)$$

Em  $k = \pi/\Delta x$  temos

$$m \sigma_w \frac{4}{\Delta x^2} c_\pi = \varepsilon \left( \frac{\pi}{\Delta x} \right) c_\pi, \quad (2.49)$$

$$\varepsilon \left( \frac{\pi}{\Delta x} \right) = \pm \frac{4m}{\Delta x^2}, \quad (2.50)$$

sendo que nesta última expressão assumimos que  $\sigma_w$  tem autovalores  $\pm 1$ . Assim, a escolha de  $\sigma_w$  parece ser limitada a qualquer matriz unitária que faça com que  $H$  abra um

*gap* em  $k = \pm\pi/\Delta x$ , como ilustrado pela curva azul na Figura 3. Neste caso, para  $k$  pequeno o espectro segue aproximadamente igual ao exato, enquanto que para  $k$  grande o *gap* introduzido em  $k = \pi/\Delta x$  elimina os férmions duplicados, deslocando-os para altas energias.

Nesta dissertação, veremos que os termos quadráticos, que definem a massa de Wilson, não precisam ser adicionados manualmente no Hamiltoniano. Estes termos surgem naturalmente no método dos invariantes e respeitam as simetrias do sistema. Adicionalmente, mostraremos que a matriz que define o termo de Wilson ( $\sigma_w$  neste exemplo), é sempre equivalente à matriz que define a condição de contorno do problema na formulação de McCann e Fal'ko (MCCANN; FAL'KO, 2004), que discutimos a seguir.

## 2.3 Condições de contorno para Hamiltonianos lineares em $\vec{k}$

Originalmente, Brey-Fertig (BREY; FERTIG, 2006) estudaram as condições de contorno e confinamento de uma monocamada de grafeno. Veremos no Capítulo 3.1 que os Hamiltonianos do grafeno nos pontos  $K$  e  $K'$  da zona de Brillouin são

$$H_K = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}, \quad (2.51)$$

$$H_{K'} = \hbar v_F \vec{\sigma}^* \cdot \vec{k}, \quad (2.52)$$

sendo  $v_F$  a velocidade de Fermi,  $\vec{\sigma}$  as matrizes de Pauli atuando nas subredes A e B,  $\vec{k} = (k_x, k_y)$ , e  $*$  indica a conjugação complexa. As nanofitas de grafeno são obtidas cortando a monocamada, tal que os elétrons ficam confinados na direção  $x$  (*zigzag*) ou  $y$  (*armchair*). Na proposta da referência (BREY; FERTIG, 2006), as condições de contorno apropriadas para cada caso são obtidas analisando-se as terminações atomísticas das nanofitas. Para nanofitas do tipo *zigzag* (seção 3.1.3), uma das bordas é composta exclusivamente de átomos de carbono da subrede A, enquanto a outra borda é composta de átomos da subrede B. Assim, Brey-Fertig propõem que a função de onda  $\psi_A$  correspondentes à subrede A deve ir a zero em uma borda, enquanto que  $\psi_B$  deve ir a zero na outra. Já para as nanofitas tipo *armchair* (seção 3.1.4) as duas bordas possuem átomos das subredes A e B. Assim, Brey-Fertig concluem que ambas as funções de onda devem ir a zero nos extremos.

Esta abordagem de Brey-Fertig é elegante, pois nos dá uma interpretação física concreta das condições de contorno. De fato, pode também ser usada para isolantes topológicos (ARAÚJO et al., 2016). Porém, esta proposta sempre requer uma análise das terminações atomísticas, o que pode se tornar inviável em sistemas mais complexos. Assim, nesta dissertação buscamos formas alternativas de obter estas condições de contorno via teoria de grupos. Para este propósito, utilizaremos as condições de contorno propostas nas

referências (BERRY; MONDRAGON, 1987), (MCCANN; FAL'KO, 2004) e (AKHMEROV; BEENAKKER, 2008), que serão introduzidas na próxima seção.

### 2.3.1 Condições de contorno de McCann-Fal'ko

Condições de contorno genéricas e adequadas para Hamiltonianos lineares em  $k$  foram introduzidas originalmente nas referências (BERRY; MONDRAGON, 1987), (MCCANN; FAL'KO, 2004) e (AKHMEROV; BEENAKKER, 2008). Aqui, nos referimos a estas como condições de contorno de McCann e Fal'ko (MF), pois seguimos uma formulação e problemas semelhantes aos destes autores.

Para obter estas condições de contorno, vamos considerar novamente um sistema unidimensional simplificado, porém genérico o suficiente para que a expressão final seja válida de forma ampla. Assim, utilizaremos aqui o Hamiltoniano linear em  $k$  na forma

$$H = \alpha M_k k, \quad (2.53)$$

sendo  $\alpha$  uma intensidade arbitrária,  $M_k$  uma matriz unitária que define a forma do Hamiltoniano, e  $k$  o momento ao longo da direção de confinamento, que aqui definiremos como  $x$ . Queremos definir o sistema de forma que os elétrons estejam confinados no intervalo  $-\frac{1}{2}L \leq x \leq \frac{1}{2}L$ . Para que isso ocorra, é necessário que a região externa,  $x < -\frac{1}{2}L$  e  $x > \frac{1}{2}L$ , seja proibida. Ou seja, que haja um *gap*, como ilustrado na Fig. 4. Caso não haja *gap* nas regiões externas, os elétrons sempre terão estados acessíveis e não serão confinados. No contexto de transporte, esta condição é conhecida como tunelamento Klein (KLEIN, 1929; KATSNELSON; NOVOSELOV; GEIM, 2006).

Para introduzir o *gap* nas regiões laterais e gerar o confinamento, adicionamos um potencial confinante ao Hamiltoniano,

$$H = \alpha M_k k - \beta M_c \left[ \Theta\left(-x - \frac{1}{2}L\right) + \Theta\left(x - \frac{1}{2}L\right) \right], \quad (2.54)$$

sendo  $\Theta(x)$  a função degrau<sup>2</sup>. O sinal dos novos termos é arbitrário, pois  $\beta$  é arbitrário, e o escolhemos como negativo por conveniência para deixar a expressão final mais intuitiva. Assim, para  $-\frac{1}{2}L \leq x \leq \frac{1}{2}L$  temos simplesmente  $H = \alpha M_k k$  como antes. Mas para  $x < -\frac{1}{2}L$  ou  $x > \frac{1}{2}L$  temos  $H = \alpha M_k k - \beta M_c$ , sendo que as possíveis matrizes unitárias  $M_c$  devem ser tais que abrem um *gap* =  $2|\beta|$  para  $k = 0$  nas regiões exteriores, como ilustrado na Fig. 4.

Nas regiões exteriores, devido ao *gap*, entendemos que as funções de onda são evanescentes, com comprimento de penetração  $\propto \alpha/\beta$ . No limite de parede rígida,  $\beta \rightarrow \infty$ , a função de onda vai a zero rapidamente após a barreira. Com estas considerações em

<sup>2</sup>  $\Theta(x) = 1$  se  $x > 0$ , e  $\Theta(x) = 0$  se  $x \leq 0$ .

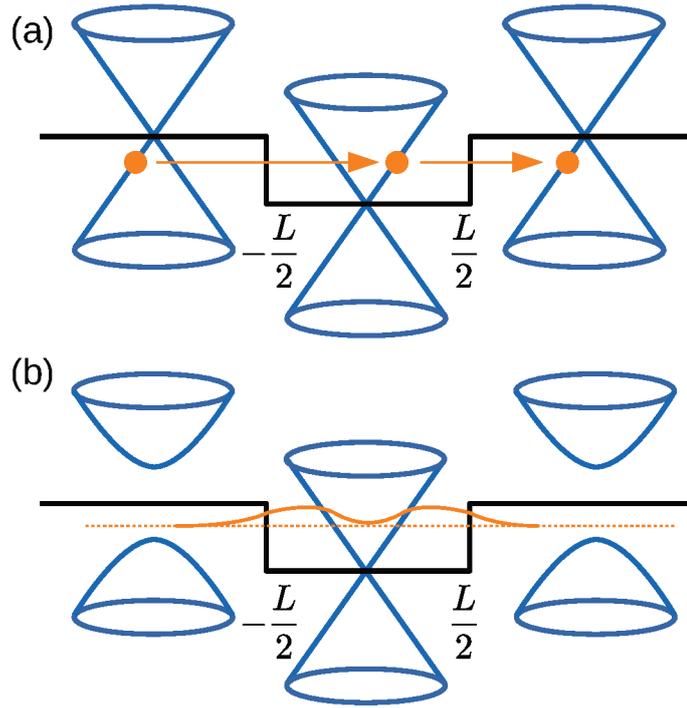


Figura 4 – (a) Se não há *gap* nas regiões externas,  $x < -\frac{1}{2}L$  e  $x > \frac{1}{2}L$ , existem estados permitidos e não há confinamento. (b) Para que haja confinamento, a estrutura de bandas nestas regiões externas precisa ter um *gap*.

mente, obtemos a condição de contorno adequada ao Hamiltoniano linear integrando a equação de Schrödinger ao redor de cada interface. Vamos ilustrar este procedimento para a interface em  $x = -\frac{1}{2}L$ . Integrando a equação de  $H\psi(x) = \varepsilon\psi(x)$  no intervalo  $-\frac{1}{2}L - \eta < x < -\frac{1}{2}L + \eta$ , temos

$$\int_{-\frac{1}{2}L-\eta}^{-\frac{1}{2}L+\eta} H\psi(x)dx = \varepsilon \int_{-\frac{1}{2}L-\eta}^{-\frac{1}{2}L+\eta} \psi(x)dx, \quad (2.55)$$

$$\alpha M_k \int_{-\frac{1}{2}L-\eta}^{-\frac{1}{2}L+\eta} k\psi(x)dx - \beta M_c \int_{-\frac{1}{2}L-\eta}^{-\frac{1}{2}L+\eta} \Theta\left(-x - \frac{1}{2}L\right)\psi(x)dx = \varepsilon \int_{-\frac{1}{2}L-\eta}^{-\frac{1}{2}L+\eta} \psi(x)dx. \quad (2.56)$$

No limite  $\eta \rightarrow 0$ , o lado direito vai a zero. Do lado esquerdo, no primeiro termo temos  $k\psi(x) = -i\partial_x\psi(x)$  e a integral é imediata. Já no segundo termo, devemos considerar que a função  $\Theta(-x - L/2)$  é um degrau que vai de 1 para 0 em  $x = -L/2$ , enquanto que  $\psi(x)$  tem um comportamento oposto, é aproximadamente nulo para  $x < -L/2$ , devido ao *gap*  $\beta \rightarrow \infty$ , e finito para  $x > -L/2$ . Assim, podemos aproximar  $\Theta(-x - L/2)\psi(x) \approx c\delta(x + L/2)\psi(-\frac{1}{2}L^+)$  para  $x \approx -L/2$ , sendo que constante  $c > 0$  será definida adiante. Assim, obtemos

$$-i\alpha M_k[\psi(-\frac{1}{2}L^+) - \psi(-\frac{1}{2}L^-)] - c\beta M_c\psi(-\frac{1}{2}L^+) = 0, \quad (2.57)$$

$$[-i\alpha M_k - c\beta M_c]\psi(-\frac{1}{2}L^+) = 0, \quad (2.58)$$

pois  $\psi(-\frac{1}{2}L^-) \rightarrow 0$  para  $\beta \rightarrow \infty$ . Para definir  $c$ , reescrevemos a Eq. (2.58) na forma

$$\psi(-\frac{1}{2}L) = i\frac{c\beta}{\alpha}M_k^\dagger M_c\psi(-\frac{1}{2}L) = U\psi(-\frac{1}{2}L), \quad (2.59)$$

sendo  $U = i(c\beta/\alpha)M_k^\dagger M_c$ . Para preservar o módulo de  $\psi(-L/2)$ , devemos ter  $|\det U| = 1$ , como  $M_k$  e  $M_c$  são unitárias, esta condição implica  $c = \alpha/\beta$ .

Aplicando os resultados acima de volta na Eq. (2.58) obtemos a condição de contorno MF para a interface em  $x = -L/2$ . O mesmo procedimento acima pode ser repetido para a interface  $x = L/2$ , tal que obtemos

$$[M_k \pm iM_c]\psi(\pm\frac{1}{2}L) = 0, \quad (2.60)$$

Estas são as condições de contorno de McCann e Fal'ko. Assim, vemos que soluções não-triviais requerem  $\det[M_k \pm iM_c] = 0$ , o que define as possíveis matrizes  $M_c$ . Note que, implicitamente o sinal  $\pm$  esta relacionado à normal da superfície onde a condição de contorno é aplicada [esta foi a motivação da convenção pelo sinal negativo nos novos termos da Eq. (2.54)].

Veremos nesta dissertação, que: (i) para as nanofitas de grafeno *zigzag* e *armchair*, é possível escolher matrizes  $M_c$  que fazem com que estas condições de contorno sejam iguais às condições de contorno de Brey e Fertig (BF) apresentadas na referência (BREY; FERTIG, 2006), sendo que estas são as condições usualmente aplicadas às nanofitas de grafeno; e (ii) estas matrizes  $M_c$  também aparecem naturalmente no método dos invariantes, e atuam como os termo quadráticos  $k^2$  que definem a massa de Wilson. Adicionalmente, ao introduzir os termos quadráticos, o Hamiltoniano passa a aceitar condições de contorno triviais  $\psi(0) = \psi(L) = 0$ , que são compatíveis com o método de diferenças finitas apresentado acima.

### 3 Resultados: Grafeno

O grafeno (NOVOSELOV et al., 2004; NETO et al., 2009) consiste de átomos de carbono em uma rede de Bravais bidimensional triangular com uma base (KITTEL, 2000; ASHCROFT; MERMIN, 1976), que em última instância forma uma rede com forma de colmeia. A Figura 5 ilustra uma cela unitária da rede. Aqui, escolhemos os vetores de base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  como ilustrados,

$$\vec{a}_1 = \frac{a_0}{2}(3\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j}), \quad (3.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a_0}{2}(3\hat{i} - \sqrt{3}\hat{j}), \quad (3.2)$$

sendo  $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$  a distância entre dois átomos de carbono, ou seja, o tamanho de uma aresta do hexágono.

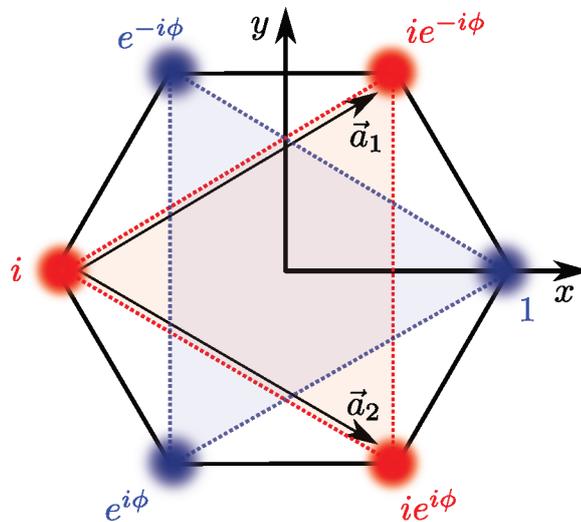


Figura 5 – Célula hexagonal da rede cristalina do grafeno indicando os vetores primitivos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Os átomos das subredes A (azul) e B (vermelho) são indicados acompanhados dos expoentes que representam a fase de Bloch que multiplica cada orbital  $p_z$ , sendo  $\phi = 2\pi/3$ . A fase  $i$  que acompanha a subrede B é incluída por conveniência.

A periodicidade da rede cristalina implica que também há uma periodicidade no espaço recíproco, i.e., o espaço do quasi-momento  $\vec{k}$ . Os vetores de base  $\vec{a}_i$  da rede cristalina e os vetores de base  $\vec{b}_j$  do espaço  $k$  devem satisfazer  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}$ . Assim, obtemos

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0}[\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j}] \quad (3.3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0}[\hat{i} - \sqrt{3}\hat{j}]. \quad (3.4)$$

Como ilustrado na Figura 6, os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  definem uma rede recíproca triangular. Nesta, a origem  $\vec{k} = 0$  e todos os outros pontos  $\Gamma$  são equivalentes devido à periodicidade, sendo dados por  $\Gamma = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2$ , com  $n_1$  e  $n_2$  sendo inteiros. Na Figura 6 ilustramos apenas a primeira zona de Brillouin, ou seja, apenas uma célula periódica do espaço  $k$ .

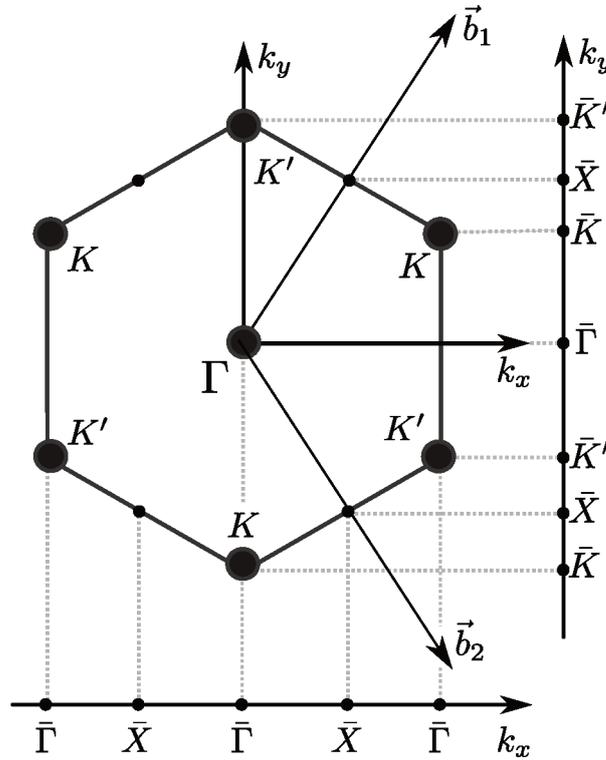


Figura 6 – Rede recíproca do grafeno ilustrando os vetores de base  $\vec{b}_i$ , com origem no ponto  $\Gamma$ . Os cones de Dirac se concentram nos pontos  $K$  e  $K'$ . As nanofitas tipo *zigzag* (*armchair*) são obtidas confinando o grafeno na direção  $y$  ( $x$ ), e a o espaço  $k$  referente a cada nanofita é dado pelas projeções indicadas nos eixos  $k_y$  ( $k_x$ ).

Como vimos no Capítulo anterior, os pontos  $\Gamma$  obedecem o mesmo grupo de simetria que o cristal, no caso do grafeno  $G = D_{6h}$  (FAZZIO; WATARI, 2009; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2007). Já os pontos  $K$  da Figura 6 são invariantes perante o grupo  $G_K = D_{3h}$ . Em particular, estaremos interessados nos pontos  $K$  e  $K'$ , pois a relação de dispersão do grafeno, próxima ao nível de Fermi, é dada pelos cones de Dirac em torno destes pontos.

Neste capítulo começaremos discutindo o modelo efetivo para a estrutura de bandas de grafeno, dado pelo conhecido Hamiltoniano de Dirac  $H = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}$ , sendo que devemos

entender  $\vec{k}$  como o desvio do ponto  $K$ . Apresentaremos em detalhes a dedução deste Hamiltoniano via método dos invariantes. Nesta abordagem queremos enfatizar que este termo linear é apenas o primeiro termo de uma série de Taylor. Usaremos o Hamiltoniano linear para obter a estrutura de bandas das nanofitas *zigzag* e *armchair* usando as condições de contorno de Brey-Fertig, e mostraremos que estas são equivalentes às condições de contorno de McCann-Fal'ko. Esta equivalência introduz nosso primeiro resultado, onde mostramos que as condições de McCann-Fal'ko podem ser obtidas via teoria de grupos. Por fim, introduzimos os modelos  $k$ -quadráticos para as nanofitas e veremos que a introdução do termo de Wilson simplifica a abordagem numérica e reproduz as mesmas estruturas de bandas obtidas analiticamente para o modelo  $k$ -linear.

## 3.1 Modelos $k$ -linear e soluções analíticas

Nesta seção, usaremos teoria de grupos para obter o Hamiltoniano efetivo do grafeno até segunda ordem em  $k$ . Porém, inicialmente utilizaremos apenas o termo linear. O termo quadrático será utilizado mais adiante na Seção 3.3. Aqui, apresentaremos e aplicaremos as condições de contorno de Brey-Fertig (BREY; FERTIG, 2006) para obter a estrutura de bandas exatas das fitas tipo *zigzag* e *armchair* utilizando apenas o termo linear em  $k$ . Por fim, mostraremos que estas condições de contorno são equivalentes às de McCann e Fal'ko (MCCANN; FAL'KO, 2004), apresentadas na Seção 2.3.1. O desenvolvimento destes resultados analíticos, apesar de já conhecidos, serão importantes para depois contrastarmos os termos lineares e quadráticos na abordagem numérica apresentada na Seção 3.3. Esta comparação será fundamental para estabelecer nossa proposta das massas de Wilson para nanofita *zigzag* e *armchair* de grafeno.

### 3.1.1 Grupo de simetria e funções de base

Para entendermos o modelo linear, precisamos primeiro encontrar as simetrias do grafeno. Como apresentamos anteriormente, o grafeno possui uma rede hexagonal, tipo colmeia. O hexágono possui como grupo de simetria o  $D_{6h}$ . Como ilustrado na Figura 7, as operações de simetria deste grupo são

$E$ : operação identidade;

$2C_6$  ( $2S_6$ ): rotações próprias (impróprias) em torno de  $z$  por um ângulo  $\pm \frac{2\pi}{6}$ ;

$2C_3$  ( $2S_3$ ): rotações próprias (impróprias) em torno de  $z$  por um ângulo  $\pm \frac{2\pi}{3}$ ;

$C_2$ : rotação 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;

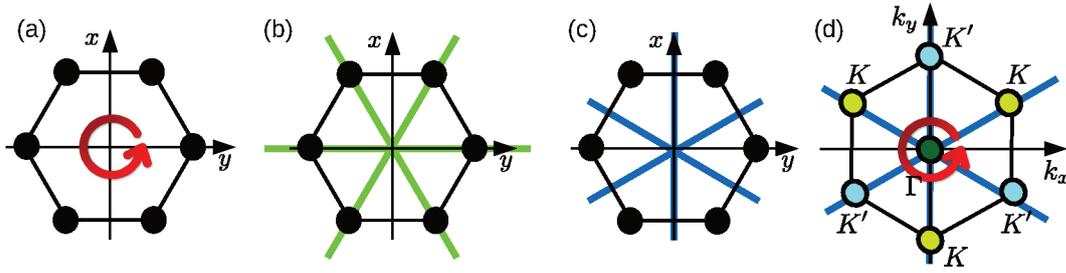


Figura 7 – Ilustração dos eixos de simetria do grafeno, grupo  $D_{6h}$ . Só não estão ilustradas identidade  $E$ , a operação de inversão  $I$ , que tem centro na origem e troca  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , e a reflexão  $M_z$  no plano  $xy$ , que faz  $z \rightarrow -z$ . (a) O eixo  $z$  define 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 espelhos  $3M_d$ . (c) Os eixos ou planos que cortam as arestas definem as rotações  $3C_2''$  e espelhos  $3M_v$ . (d) O subgrupo de simetria do ponto  $K$  é o  $D_{3h}$  composto por  $\{E, 2C_3, 3C_2'', M_z, 2S_3, 3M_v\}$ .

$M_h$ : reflexão no plano  $xy$ ;

$3M_d$ : reflexões nos planos que cortam os vértices;

$3M_v$ : reflexões nos planos que cortam arestas;

$I$ : inversão em torno da origem.

As rotações impróprias são dadas por rotações em torno do eixo especificado, seguida por reflexões por um plano perpendicular a este eixo. Por exemplo,  $S_6 = C_6 M_z$ .

As operações de simetria acima mantém a rede cristalina do grafeno invariante. Porém, aqui queremos estudar a estrutura de bandas do grafeno próximo aos pontos  $K$  e  $K'$  da zona de Brillouin. Nestes pontos, a equação de Schrödinger é invariante por um subgrupo do grupo da rede cristalina. Vimos no Capítulo anterior, que o subgrupo do ponto  $\vec{k}$  deve manter este ponto invariante. Os pontos  $K$  ou  $K'$  são invariantes pelas operações do grupo  $D_{3h}$ , composto pelas operações  $\{E, 2C_3, 3C_2'', M_z, 2S_3, 3M_v\}$ , como ilustrado na Figura 7(d).

Para prosseguir, devemos definir as funções de base que usaremos para expandir nosso Hamiltoniano segundo o método dos invariantes. Estas funções de base serão utilizadas para obter uma representação para as operações de simetria do grupo  $D_{3h}$ . Para simplificar o desenvolvimento, basta trabalharmos com uma operação de simetria representante de cada classe de conjugação do grupo  $D_{3h}$ . Assim, abaixo discutiremos as operações  $\{E, C_{3z}, S_{3z}, C_{2y}, M_x, M_z\}$ .

Sabemos que as bandas de condução e valência, que compõe o cone de Dirac em torno do ponto  $K$ , são compostas majoritariamente por orbitais  $p_z$ . Como o grafeno possui dois átomos na base de sua célula unitária, obtemos duas funções de base  $\psi_A(\vec{r})$  e  $\psi_B(\vec{r})$ . Cada uma destas é composta por orbitais  $p_z$  centrados na subrede A ou B, respectivamente,

como ilustrado na Figura 5. Assim, definimos o spinor  $\psi(\vec{r})$  em termos destas funções de base,

$$\psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_A(\vec{r}) \\ \psi_B(\vec{r}) \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

A seguir, utilizaremos este  $\psi(\vec{r})$  para definir as representações das operações de simetria no espaço de Hilbert. Estas, serão denominadas  $D^\psi(R)$  para  $R \in D_{3h}$ . Posteriormente, apresentaremos as representações destas mesmas operações de simetria no espaço  $k$ , que serão denominadas  $D^k(R)$ .

Considerando as fases de Bloch ilustradas na Figura 5, e que em cada sítio das redes temos um orbital  $p_z$ , verificamos por inspeção que a ação das operações de simetria em  $\psi_A$  e  $\psi_B$  são

$$D^\psi(E)\psi_A = \psi_A, \quad D^\psi(E)\psi_B = \psi_B, \quad (3.6)$$

$$D^\psi(M_z)\psi_A = -\psi_A, \quad D^\psi(M_z)\psi_B = -\psi_B, \quad (3.7)$$

$$D^\psi(M_x)\psi_A = -i\psi_B, \quad D^\psi(M_x)\psi_B = +i\psi_A, \quad (3.8)$$

$$D^\psi(C_{2y})\psi_A = i\psi_B, \quad D^\psi(C_{2y})\psi_B = -i\psi_A, \quad (3.9)$$

$$D^\psi(C_{3z})\psi_A = e^{i\phi}\psi_A, \quad D^\psi(C_{3z})\psi_B = e^{-i\phi}\psi_B, \quad (3.10)$$

$$D^\psi(S_{3z})\psi_A = -e^{i\phi}\psi_A, \quad D^\psi(S_{3z})\psi_B = -e^{-i\phi}\psi_B, \quad (3.11)$$

sendo  $\phi = 2\pi/3$ .

Considerando o spinor  $\psi(\vec{r})$ , Equação (3.5), e o resultado das operações acima, obtemos as seguintes representações matriciais para as operações de simetria,

$$D^\psi(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_0, \quad (3.12)$$

$$D^\psi(M_z) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = -\sigma_0, \quad (3.13)$$

$$D^\psi(M_x) = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} = -\sigma_y, \quad (3.14)$$

$$D^\psi(C_{2y}) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \sigma_y, \quad (3.15)$$

$$D^\psi(C_{3z}) = \begin{pmatrix} e^{i\phi} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi} \end{pmatrix} = \sigma_0 \cos \phi + i\sigma_z \sin \phi, \quad (3.16)$$

$$D^\psi(S_{3z}) = \begin{pmatrix} -e^{i\phi} & 0 \\ 0 & -e^{-i\phi} \end{pmatrix} = -\sigma_0 \cos \phi - i\sigma_z \sin \phi, \quad (3.17)$$

sendo que no lado direito de cada expressão, representamos as matrizes em termos da identidade  $\sigma_0$  e das matrizes de Pauli  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ , e  $\sigma_z$ , que atuam no espaço das funções de base  $\{\psi_A, \psi_B\}$ .

Para achar as representações das operações de simetria no espaço  $k$ , procedemos de maneira análoga. Assim, podemos verificar, por inspeção, quais são as matrizes que representam a ação de cada operação no vetor  $\vec{k} = (k_x, k_y)$ . Esta representação é dada pelo grupo  $O(2)$  de rotação-inversão. Assim temos

$$D^k(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

$$D^k(M_z) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

$$D^k(M_x) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

$$D^k(C_{2y}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

$$D^k(C_{3z}) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}, \quad (3.22)$$

$$D^k(S_{3z}) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

Como estas operações atuam no espaço  $\vec{k} = (k_x, k_y)$ , não devemos representá-las em termos dos  $\sigma$ , já que estas matrizes atuam no espaço  $\{\psi_A, \psi_B\}$ .

### 3.1.2 Modelo efetivo: cones de Dirac

Na seção anterior definimos as matrizes de representação no espaço de Hilbert  $\{\psi_A, \psi_B\}$  e no espaço  $\vec{k} = (k_x, k_y)$ . Agora utilizaremos estas representações para obter o Hamiltoniano efetivo do grafeno via método dos invariantes. O termo linear deste Hamiltoniano (NETO et al., 2009) é conhecido como Hamiltoniano tipo Dirac do grafeno,  $H = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}$ . Porém, aqui estamos interessados em seguir a expansão de Taylor até segunda ordem em  $\vec{k}$ .

Primeiro, vejamos como obter o termo linear em  $\vec{k}$ . Considere a expansão truncada

$$H = h_0 + h_x k_x + h_y k_y, \quad (3.24)$$

onde as matrizes  $h_0$ ,  $h_x$  e  $h_y$  são incógnitas. O método dos invariantes nos diz que o Hamiltoniano  $H$  do sistema deve comutar com qualquer operação do grupo pontual, i.e.

$[H, R] = 0, \forall R \in D_{3h}$ . Como esta relação deve valer para todo  $k_x$  e  $k_y$ , podemos impor esta relação de comutação ordem-a-ordem.

Em ordem zero, supomos que  $h_0$  seja

$$h_0 = \epsilon_0\sigma_0 + \epsilon_1\sigma_x + \epsilon_2\sigma_y + \epsilon_3\sigma_z, \quad (3.25)$$

onde  $\epsilon_{j=0|1|2|3}$ , são incógnitas (escalares), e as matrizes de Pauli foram definidas na Seção anterior. Estas atuam no espaço de Hilbert  $\{\psi_A, \psi_B\}$ , e obedecem  $[\sigma_0, \sigma_n] = 0$  (para  $n = x, y, z$ ), e  $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$ . Agora, devemos impor  $[h_0, R] = 0$  para todo  $R \in D_{3h}$ .

Como  $D^\psi(M_z) = -\sigma_0$ , esta operação comuta trivialmente com  $h_0$ . Já a comutação com  $D^\psi(C_{2y})$  e  $D^\psi(C_{3z})$  nos dá

$$[h_0, D^\psi(C_{2y})] = 0 + 2i\epsilon_1\sigma_z + 0 - 2i\epsilon_3\sigma_x = 0, \quad (3.26)$$

$$[h_0, D^\psi(C_{3z})] = 0 + 2\epsilon_1\sin\phi\sigma_y - 2\epsilon_2\sin\phi\sigma_x + 0 = 0. \quad (3.27)$$

Como as matrizes de Pauli formam uma base linearmente independente para as matrizes  $2 \times 2$ , a única solução possível é  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = 0$ . Assim, obtemos

$$h_0 = \epsilon_0\sigma_0. \quad (3.28)$$

De maneira análoga, devemos impor a comutação dos termos  $h_x k_x + h_y k_y$  com as operações  $R \in D_{3h}$ . Neste caso devemos carregar os dois trechos juntos, pois algumas operações misturam  $k_x$  e  $k_y$ . Assim, queremos impor  $[h_x k_x + h_y k_y, R] = 0$ . Abrindo o comutador e multiplicando por  $R^{-1}$  pela direita, obtemos

$$(h_x k_x + h_y k_y)R - R(h_x k_x + h_y k_y) = 0, \quad (3.29)$$

$$h_x k_x + h_y k_y = R(h_x k_x + h_y k_y)R^{-1}. \quad (3.30)$$

Agora podemos inserir a identidade  $R^{-1}R = 1$  do lado direito para obter

$$h_x k_x + h_y k_y = (Rh_x R^{-1})(Rk_x R^{-1}) + (Rh_y R^{-1})(Rk_y R^{-1}), \quad (3.31)$$

$$h_x k_x + h_y k_y = \tilde{h}_x \tilde{k}_x + \tilde{h}_y \tilde{k}_y, \quad (3.32)$$

onde definimos a transformação de semelhança  $\tilde{A} = RAR^{-1}$ . Lembrando que as matrizes  $h_j$  estão definidas no espaço de Hilbert  $\{\psi_A, \psi_B\}$ , enquanto  $k_x$  e  $k_y$  definem o espaço  $k$ ,

calculamos as transformações de semelhança segundo (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2007; FAZZIO; WATARI, 2009)

$$\tilde{h}_j = D^\psi(R)h_jD^\psi(R^{-1}), \quad (3.33)$$

$$\begin{pmatrix} \tilde{k}_x \\ \tilde{k}_y \end{pmatrix} = D^k(R)\begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix}. \quad (3.34)$$

Adotaremos  $h_x = \beta_0\sigma_0 + \beta_1\sigma_x + \beta_2\sigma_y + \beta_3\sigma_z$ , e  $h_y = \gamma_0\sigma_0 + \gamma_1\sigma_x + \gamma_2\sigma_y + \gamma_3\sigma_z$ . Vamos ilustrar como aplicar a comutação com  $C_{2y}$  e  $C_{3z}$ .

Primeiro, para  $C_{2y}$  temos

$$\begin{pmatrix} \tilde{k}_x \\ \tilde{k}_y \end{pmatrix} = D^k(C_{2y})\begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_x \\ k_y \end{pmatrix}, \quad (3.35)$$

$$\tilde{h}_x = D^\psi(C_{2y})h_xD^\psi(C_{2y})^{-1} = \beta_0\sigma_0 - \beta_1\sigma_x + \beta_2\sigma_y - \beta_3\sigma_z \quad (3.36)$$

$$\tilde{h}_y = D^\psi(C_{2y})h_yD^\psi(C_{2y})^{-1} = \gamma_0\sigma_0 - \gamma_1\sigma_x + \gamma_2\sigma_y - \gamma_3\sigma_z. \quad (3.37)$$

Aplicando estas expressões na Equação (3.32), obtemos

$$\begin{aligned} &(\beta_0\sigma_0 + \beta_1\sigma_x + \beta_2\sigma_y + \beta_3\sigma_z)k_x + (\gamma_0\sigma_0 + \gamma_1\sigma_x + \gamma_2\sigma_y + \gamma_3\sigma_z)k_y = \\ &(-\beta_0\sigma_0 + \beta_1\sigma_x - \beta_2\sigma_y + \beta_3\sigma_z)k_x + (\gamma_0\sigma_0 - \gamma_1\sigma_x + \gamma_2\sigma_y - \gamma_3\sigma_z)k_y. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Como esta igualdade deve valer para todo  $k_x$  e  $k_y$ , concluímos que  $\beta_0 = \beta_2 = \gamma_1 = \gamma_3 = 0$ . Assim, por enquanto temos  $h_x = \beta_1\sigma_x + \beta_3\sigma_z$ , e  $h_y = \gamma_0\sigma_0 + \gamma_2\sigma_y$ .

Agora devemos aplicar o mesmo procedimento considerando a operação  $C_{3z}$ . Assim, começamos calculando as transformações de semelhança,

$$\begin{pmatrix} \tilde{k}_x \\ \tilde{k}_y \end{pmatrix} = D^k(C_{3z})\begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}k_x - \frac{\sqrt{3}}{2}k_y \\ \frac{\sqrt{3}}{2}k_x - \frac{1}{2}k_y \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

$$\tilde{h}_x = D^\psi(C_{3z})h_xD^\psi(C_{3z})^{-1} = -\frac{\beta_1}{2}(\sigma_x - \sqrt{3}\sigma_y) + \beta_3\sigma_z \quad (3.40)$$

$$\tilde{h}_y = D^\psi(C_{3z})h_yD^\psi(C_{3z})^{-1} = \gamma_0\sigma_0 - \frac{\gamma_2}{2}(\sqrt{3}\sigma_x + \sigma_y). \quad (3.41)$$

Novamente, aplicamos estas transformações na Equação (3.32). Neste caso encontramos  $\beta_3 = \gamma_0 = 0$ , e  $\gamma_2 = \beta_1 = \hbar v_F$ , sendo que aqui adiantamos que estas constantes definem a velocidade de Fermi  $v_F$  do cone de Dirac, Figura 8.

Portanto, esta abordagem via método dos invariantes nos dá

$$H = \epsilon_0\sigma_0 + \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}. \quad (3.42)$$

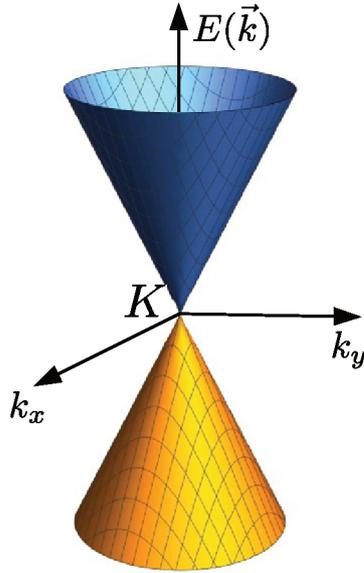


Figura 8 – Figura de dispersão: cone de Dirac ao redor do ponto  $K$ .

Por simplicidade, podemos escolher nossa energia de referência no nível de Fermi, tal que  $\epsilon_0 = E_F = 0$ . No Apêndice A mostramos que esta metodologia é equivalente ao método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .

Para obter os termos quadráticos, podemos seguir o mesmo procedimento acima, mas agora considerando novos termos em  $H$ ,

$$H \rightarrow H + h_{xx}k_x^2 + h_{xy}k_xk_y + h_{yy}k_y^2. \quad (3.43)$$

Porém, uma vez que já compreendemos este procedimento analítico, podemos automatizar o processo utilizando computação simbólica. Com este propósito, recentemente foi disponibilizado o pacote Python QSymm (VARJAS; ROSDAHL; AKHMEROV, 2018). Este recebe como entrada as matrizes de representação  $D^\psi(R)$  e  $D^k(R)$  para todo  $R \in G$ , e retorna as matrizes  $h_0$ ,  $h_x$ , etc. Assim, a partir do código apresentado no Apêndice B.1, obtemos a expansão de  $H$  via método dos invariantes até ordem  $k^2$ ,

$$H = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} + m \left[ \frac{1}{2} \sigma_y (k_x^2 - k_y^2) + \sigma_x k_x k_y \right], \quad (3.44)$$

sendo  $m$  a intensidade do termo quadrático.

Nas seções seguintes nos restringiremos aos termos lineares em  $\mathbf{k}$ ,  $H = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}$ . Discutiremos as soluções analíticas deste  $H$  para o caso de nanofitas tipo *zigzag* e *armchair*, utilizando as condições de contorno de Brey-Fertig (BREY; FERTIG, 2006). Posteriormente, ao discutir os métodos numéricos, utilizaremos os termos quadráticos para introduzir as massas de Wilson.

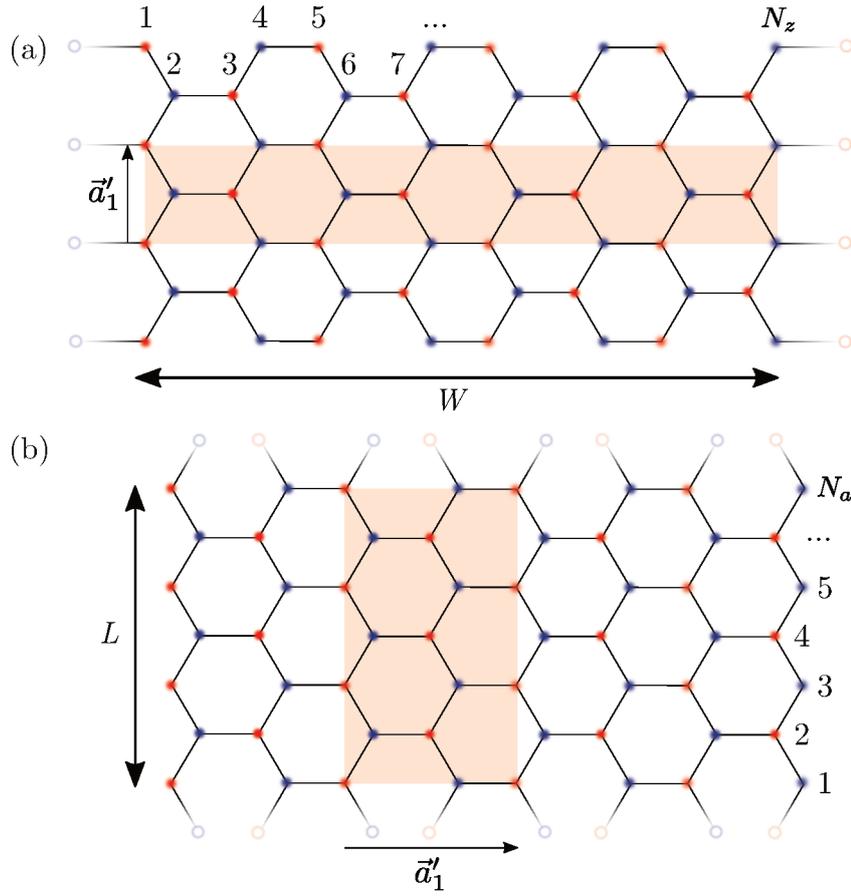


Figura 9 – Ilustrações das nanofitas de grafeno tipo (a) *zigzag* com largura  $W$  e (b) *armchair* com largura  $L$ . A nanofita *zigzag* (*armchair*) é confinada na direção  $x$  ( $y$ ) e periódica na direção  $y$  ( $x$ ). O vetor primitivo  $\vec{a}'_1$  indica a periodicidade de cada rede e demarca em laranja as células unitárias. As bordas da nanofita *zigzag* em  $x = \pm W/2$  terminam em átomo de subredes opostas. Já as bordas em  $y = \pm L/2$  na *armchair* existem sempre átomos das duas subredes. Os sítios marcados com círculos abertos não pertencem às nanofitas, mas indicam onde a monocamada foi cortada para formar as nanofitas.

### 3.1.3 Nanofitas *zigzag*

Cortando lateralmente a monocamada de grafeno, como indicado na Figura 9(a), obtemos nanofitas tipo *zigzag* de largura  $W$ . Uma característica peculiar deste corte é que de um lado da nanofita temos apenas átomos pertencentes a subrede A, enquanto do outro temos apenas átomos da subrede B. No espaço  $k$ , o confinamento em  $x$  projeta a zona de Brillouin sob o eixo  $k_y$ , como indicado na Figura 6. Nota-se que os pontos  $K$  e  $K'$  são projetados em pontos distintos do eixo  $k_y$ . Assim, como estamos interessados na estrutura de bandas próxima a um destes pontos, é suficiente trabalharmos com o Hamiltoniano do ponto  $K$  discutido na seção anterior. Considerando apenas o termo linear, temos

$$H_K = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}. \quad (3.45)$$

Para obter a estrutura de bandas, devemos resolver a equação de Schrödinger  $H_K\psi = \varepsilon\psi$ . Para tanto, podemos considerar as condições de contorno de Brey-Fertig introduzidas na referência (BREY; FERTIG, 2006). Nesta referência, os autores exploram as terminações atômicas de subredes opostas da nanofita *zigzag*, e impõem que as componentes da função de onda de cada subrede devem ir a zero na posição dos sítios que foram cortados para formar a nanofita (sítios marcados com círculos abertos na Figura 9). Ou seja,  $\psi_A(x = -\frac{W'}{2}) = 0$  e  $\psi_B(x = +\frac{W'}{2}) = 0$ , sendo  $W'/2 = W/2 + a_0$ .

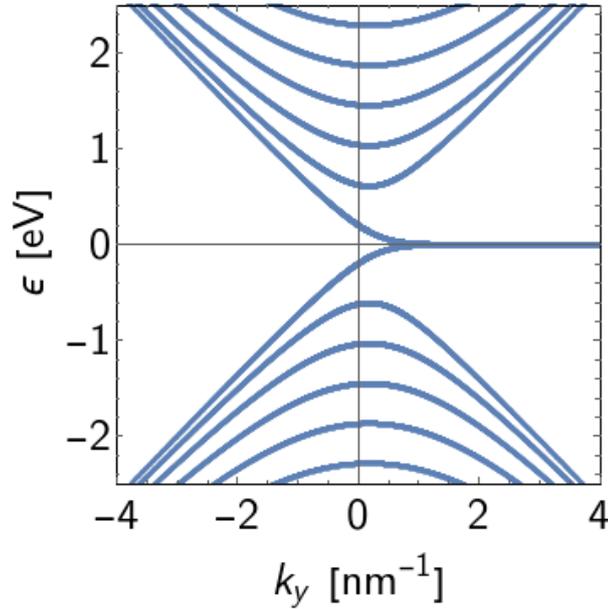


Figura 10 – Estrutura de bandas de uma nanofita tipo *zigzag* com  $W \sim 5$  nm, obtida dos zeros da equação transcendental (3.47).

Como estamos considerando uma nanofita confinada na direção  $x$ , temos invariância translacional na direção  $y$ , portanto  $\psi(x, y) = e^{ik_y y}\psi(x)$ . Assim, podemos omitir a coordenada  $y$  no que segue. Na direção  $x$ , para obter a solução confinada devemos considerar ondas propagantes e contra-propagantes em  $x$ , assim, a solução geral é

$$\psi(x) = C e^{ik_n x} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\theta_k} \end{pmatrix} + D e^{-ik_n x} \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{-i\theta_k} \end{pmatrix}, \quad (3.46)$$

sendo  $\tan \theta_k = k_y/k_n$ , e  $\varepsilon_n(k_x) = \pm \hbar v_F \sqrt{k_n^2 + k_y^2}$ . Impondo as condições de contorno de Brey-Fertig,  $\psi_A(x = -\frac{W'}{2}) = 0$  e  $\psi_B(x = +\frac{W'}{2}) = 0$ , obtemos uma equação transcendental cujos zeros nos dão os valores quantizados de  $k_n$ ,

$$\tan[k_n(W + 2a_0)] = \frac{k_n}{k_y}. \quad (3.47)$$

Para resolver esta equação numericamente, primeiro invertemos a relação de dispersão para escrever  $k_n = \pm \sqrt{(\varepsilon/\hbar v_F)^2 - k_y^2}$ . Então, para cada valor de  $k_y$ , varremos  $\varepsilon$  buscando

os zeros da Equação (3.47). O resultado está ilustrado na Figura 10. Nesta, as bandas de condução e valência quantizadas se referem a valores reais de  $k_n$ , enquanto que na banda plana com  $\varepsilon \sim 0$  temos  $k_n$  como imaginário puro. Conseqüentemente, estes estados são localizados nas bordas, pois para  $k_n$  imaginário as ondas planas da equação (3.46) tornam-se evanescentes.

### 3.1.4 Nanofitas tipo *armchair*

As nanofitas tipo *armchair* são obtidas confinando a monocamada de grafeno na direção  $y$ , tal que a fita tenha largura  $L = (N_a - 1)\sqrt{3}a_0/2$ , como ilustrado na Fig. 9(b), sendo  $N_a$  o número de sítios ao longo da nanofita. No espaço  $k$ , este confinamento projeta a zona de Brillouin no eixo  $k_x$ , como pode ser visto na Fig. 6. Neste caso, os pontos  $K$  e  $K'$  da monocamada são projetados no ponto  $\bar{\Gamma}$  da nanofita *armchair*. Conseqüentemente, devemos trabalhar com os Hamiltonianos dos dois pontos projetados, ou seja

$$H_K = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k} = \hbar v_F (\sigma_x k_x + \sigma_y k_y), \quad (3.48)$$

$$H_{K'} = \hbar v_F \vec{\sigma}^* \cdot \vec{k} = \hbar v_F (\sigma_x k_x - \sigma_y k_y), \quad (3.49)$$

sendo que o sinal negativo em  $H_{K'}$  é devido às fases de Bloch referentes ao ponto  $K'$ . Na Figura 5, as bases  $\psi'_A$  e  $\psi'_B$  para o ponto  $K'$  podem ser obtidas trocando  $\phi \rightarrow -\phi$ . Assim, nas equações acima,  $H_K$  atua no spinor  $\psi = (\psi_A, \psi_B)$ , enquanto  $H_{K'}$  atua em  $\psi' = (\psi'_A, \psi'_B)$ . Compondo as soluções de  $K$  e  $K'$ , a função de onda completa é (DIVINCENZO; MELE, 1984; BREY; FERTIG, 2006)

$$\Psi(x, y) = \begin{pmatrix} \psi_A(x, y) \\ \psi_B(x, y) \end{pmatrix} + e^{i\Delta K \cdot y} \begin{pmatrix} \psi'_A(x, y) \\ \psi'_B(x, y) \end{pmatrix}, \quad (3.50)$$

sendo  $\Delta K = 4\pi\sqrt{3}/9a_0$  a distância entre os pontos  $K$  e  $K'$  no espaço  $k$ . Esta fase nas soluções de  $K'$  aparece por que escolhemos a origem do nosso vetor  $\vec{k}$  sob o ponto  $K$  (DIVINCENZO; MELE, 1984). Devido à invariância translacional na direção  $x$ , temos  $\psi_\nu(x, y) = e^{ik_x x} \psi_\nu(y)$  e  $\psi'_\nu(x, y) = e^{ik_x x} \psi'_\nu(y)$ , para  $\nu = \{A, B\}$ . Assim, abaixo podemos omitir a direção  $x$ .

As bordas em  $y = \pm L/2$  da nanofita *armchair* são compostas tanto por átomos da rede A, quanto da rede B. Então, Brey-Fertig (BREY; FERTIG, 2006) propõem que a função de onda seja nula nos sítios seguintes, cortados para formar a nanofita (círculos abertos na Figura 9), ou seja  $\Psi(y = \pm L/2) = 0$ , sendo  $L'/2 = \frac{L}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{3}a_0$ . Assim, aplicando esta condição de contorno na equação (3.50), obtemos

$$\psi_\nu\left(\pm \frac{L'}{2}\right) = -e^{\pm i\Delta K \frac{L'}{2}} \psi'_\nu\left(\pm \frac{L'}{2}\right). \quad (3.51)$$

Para um dado  $k_y$ , as soluções gerais de  $H_K$  e  $H_{K'}$  são

$$\psi_A(y) = Ce^{ik_n y} + De^{-ik_n y}, \quad (3.52)$$

$$\psi'_A(y) = C'e^{ik_n y} + D'e^{-ik_n y}, \quad (3.53)$$

$$\psi_B(y) = Ce^{i(k_n y - \theta_k)} + De^{-i(k_n y - \theta_k)}, \quad (3.54)$$

$$\psi'_B(y) = C'e^{i(k_n y + \theta_k)} + D'e^{-i(k_n y + \theta_k)}, \quad (3.55)$$

sendo  $\tan(\theta_k) = k_n/k_x$ , e  $k_y \rightarrow k_n$  será quantizado devido ao confinamento. Estas soluções satisfazem a Equação (3.51) se  $D = C' = 0$ ,  $C = \pm D'$ , e

$$\text{sen}\left[(\Delta K - 2k_n)\frac{L'}{2}\right] = 0 \implies k_n = \frac{2\pi\sqrt{3}}{9a_0} - \frac{n\pi}{L'}, \quad (3.56)$$

sendo  $n$  um inteiro qualquer. Por fim, a estrutura de bandas é dada por

$$\varepsilon_n(k_x) = \pm\sqrt{k_x^2 + k_n^2}. \quad (3.57)$$

Esta relação de dispersão esta ilustrada na Figura 11. Para nanofitas compostas por  $N_a = 3p + 2$ , sendo  $p$  inteiro, verifica-se que  $k_{p+1} = 0$ , consequentemente fechando o *gap* em  $k_x = 0$  na Figura 11(a). Este caso é conhecido como nanofita *armchair* metálica (BREY; FERTIG, 2006; SON; COHEN; LOUIE, 2006). Para qualquer outro valor de  $N_a$ , a estrutura de bandas possui *gap*, como na Figura 11(b).

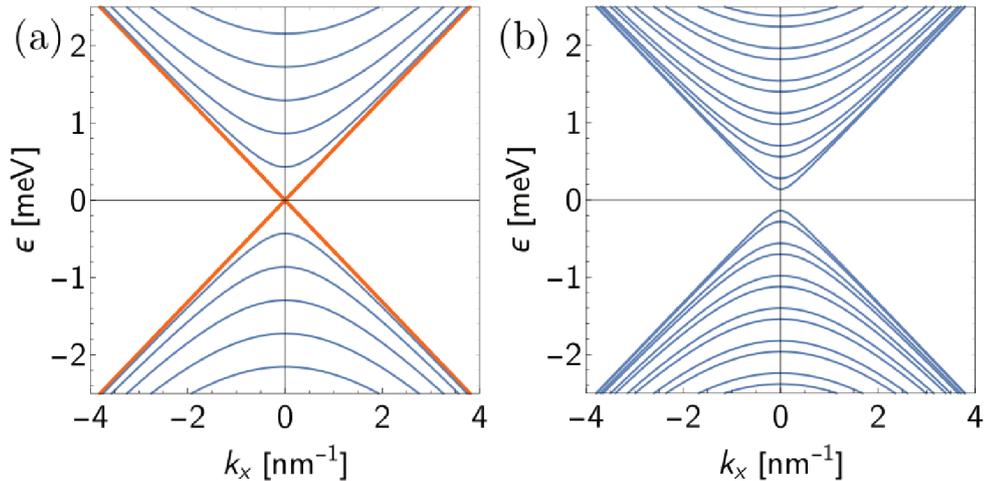


Figura 11 – Estrutura de bandas de uma nanofita tipo *armchair*, obtida da solução do Hamiltoniano linear, equação (3.57). Em (a) temos o caso metálico com  $L = 4.79$  nm. Em (b) vemos o caso semiconductor com  $L = 4.92$  nm.

### 3.1.5 Equivalência entre condições de contorno de Brey-Fertig e McCann-Falko

Nas seções anteriores utilizamos as condições de contorno de Brey-Fertig (BREY; FERTIG, 2006) para obter as estruturas de bandas das nanofitas tipo *zigzag* e *armchair*. Porém, na Seção 2.3.1 mostramos que as condições de contorno adequadas para um Hamiltoniano linear em  $k$  são dadas pela formulação apresentada por (BERRY; MONDRAGON, 1987) e (MCCANN; FAL'KO, 2004). Então, antes de avançar para o cálculo numérico, vamos mostrar que estas duas abordagens para as condições de contorno são equivalentes.

**Nanofitas tipo *zigzag*.** Consideramos acima que as nanofitas tipo *zigzag* possuem largura  $W$ , sendo que a borda à esquerda (direita) é composta apenas por átomos da rede A (B). Assim, as condições de Brey-Fertig nos dizem que a função de onda de cada subrede devem ir a zero em bordas opostas, ou seja

$$\psi_A(-W'/2) = 0, \quad (3.58)$$

$$\psi_B(+W'/2) = 0, \quad (3.59)$$

sendo  $W'/2 = W/2 + a_0$ .

As condições de contorno de McCann e Fal'ko foram derivadas na Seção 2.3.1. Aplicando-as ao grafeno *zigzag*, temos

$$(M_k - iM_c) \begin{pmatrix} \psi_A(-W'/2) \\ \psi_B(-W'/2) \end{pmatrix} = 0, \quad (3.60)$$

$$(M_k + iM_c) \begin{pmatrix} \psi_A(+W'/2) \\ \psi_B(+W'/2) \end{pmatrix} = 0, \quad (3.61)$$

sendo que  $M_k = \sigma_x$  corresponde à matriz unitária que aparece em  $H$  multiplicando o termo linear  $k_x$ , referente à direção de confinamento. Já a matriz  $M_c$  deve satisfazer  $\det(M_k \pm iM_c) = 0$ , para que as equações acima tenham soluções não-triviais. Neste caso, poderíamos ter  $M_c = \sigma_y$ , ou  $M_c = \sigma_z$ . Veremos na próxima seção como escolher a matriz  $M_c$  corretamente. Por hora, usaremos  $M_c = \sigma_y$  para obter

$$(M_k - iM_c) \begin{pmatrix} \psi_A(-\frac{W'}{2}) \\ \psi_B(-\frac{W'}{2}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 - 1 \\ 1 + 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A(-\frac{W'}{2}) \\ \psi_B(-\frac{W'}{2}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2\psi_A(-\frac{W'}{2}) \end{pmatrix} = 0, \quad (3.62)$$

$$(M_k + iM_c) \begin{pmatrix} \psi_A(+\frac{W'}{2}) \\ \psi_B(+\frac{W'}{2}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 + 1 \\ 1 - 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A(+\frac{W'}{2}) \\ \psi_B(+\frac{W'}{2}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\psi_B(+\frac{W'}{2}) \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \quad (3.63)$$

Portanto, recuperamos as condições de Brey-Fertig vistas anteriormente,  $\psi_A(-W'/2) = \psi_B(+W'/2) = 0$ .

**Nanofitas tipo *armchair*.** Neste caso devemos considerar  $H_K$  e  $H_{K'}$  na forma

$$H = \begin{pmatrix} H_K & 0 \\ 0 & H_{K'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hbar v_F(\sigma_x k_x + \sigma_y k_y) & 0 \\ 0 & \hbar v_F(\sigma_x k_x - \sigma_y k_y) \end{pmatrix}. \quad (3.64)$$

Considerando o confinamento em  $y$ , a matriz que multiplica  $k_y$  em  $H$  é

$$M_k = \begin{pmatrix} \sigma_y & 0 \\ 0 & -\sigma_y \end{pmatrix}. \quad (3.65)$$

Para obter a matriz  $M_c$  das condições de contorno de McCann-Fal'ko, lembramos que esta deve satisfazer  $\det(M_k \pm iM_c) = 0$ . Verificamos que a matriz  $M_c$  que satisfaz esta condição é

$$M_c = \begin{pmatrix} \lambda\sigma_y & s\sqrt{1+\lambda^2}\sigma_y \\ s\sqrt{1+\lambda^2}\sigma_y & \lambda\sigma_y \end{pmatrix}, \quad (3.66)$$

sendo  $\lambda$  uma constante real qualquer, e  $s = \pm 1$ .

Em termos destas matrizes  $M_k$  e  $M_c$ , as condições de contorno de McCann-Fal'ko ficam

$$(M_k \pm iM_c)\psi_4(\pm L'/2) = 0, \quad (3.67)$$

sendo

$$\psi_4(y) = \begin{pmatrix} \psi_A(y) \\ \psi_B(y) \\ \psi'_A(y) \\ \psi'_B(y) \end{pmatrix}, \quad (3.68)$$

e lembrando que  $L'/2 = L/2 + \sqrt{3}a_0/2$ . Aqui, como anteriormente, omito a variável  $x$  por simplicidade. Abrindo estas equações, vemos que a condição de contorno impõe a seguinte relação entre a componente  $\nu = \{A, B\}$  das funções de base do ponto  $K$  e  $K'$ ,

$$\psi_\nu\left(\pm \frac{L'}{2}\right) = -\left[se^{\pm i\theta_\lambda}\right]\psi'_\nu\left(\pm \frac{L'}{2}\right), \quad (3.69)$$

$$\tan(\theta_\lambda) = 1/\lambda. \quad (3.70)$$

Portanto, estas condições de contorno de McCann-Fal'ko correspondem às condições de Brey-Fertig da Equação (3.51) se  $s = 1$ , e

$$\theta_\lambda = \Delta K \frac{L'}{2} = \frac{2\pi\sqrt{3}}{9a_0} L' = \frac{\pi(N_a + 1)}{3}. \quad (3.71)$$

**Sobre a matriz  $M_c$ .** Vimos acima que, tanto para as nanofitas *zigzag* quanto *armchair*, foi possível seguir a formulação de McCann-Fal'ko e encontrar matrizes  $M_c$  que nos retornam as condições de Brey-Fertig. Portanto, entendemos que estas duas condições de contorno são equivalentes. Porém, a escolha das matrizes  $M_c$  parece arbitrária. Na próxima seção, mostraremos que podemos obter as matrizes  $M_c$  via teoria de grupos e o método dos invariantes.

## 3.2 Obtendo as condições de contorno via teoria de grupos

Na seção anterior apresentamos os modelos lineares em  $k$  para nanofitas de grafeno tipo *zigzag* e *armchair*, e obtivemos sua estruturas de banda resolvendo a equação de Schrödinger analiticamente, na qual utilizamos as condições de contorno de Brey-Fertig (BREY; FERTIG, 2006). Adicionalmente, mostramos que estas condições de contorno são equivalentes às condições de contorno obtidas na formulação de McCann-Fal'ko (MCCANN; FAL'KO, 2004). Porém, demonstramos esta equivalência buscando uma matriz  $M_c$  que satisfaça as condições de McCann-Fal'ko (apresentadas na no Capítulo 2.3.1), e nos retorne as condições de Brey-Fertig.

Nesta seção nos perguntamos se seria possível obter as matrizes  $M_c$  via teoria de grupos, sem conhecer previamente as condições de Brey-Fertig. Para tanto, vamos considerar novamente o Hamiltoniano genérico apresentado no Capítulo 2.3.1 para a derivação das condições de contorno de McCann-Fal'ko, ou seja

$$H = \alpha M_k k_x - \beta M_c \Theta\left(-x - \frac{L}{2}\right) - \beta' M'_c \Theta\left(+x - \frac{L}{2}\right), \quad (3.72)$$

sendo que aqui consideramos apenas os termos na direção de confinamento  $x$  por simplicidade, mas sem perda de generalidade. Lembrando que  $\Theta(x)$  é a função de Heaviside, no intervalo  $-\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}$  o Hamiltoniano é dado apenas pelo termo linear  $H = \alpha M_k k_x$ .

O método dos invariantes (veja Capítulo 2.1.3), nos diz que podemos obter os termos permitidos por simetria impondo que  $H$  deve comutar com todas as operações de simetria do grupo da equação de Schrödinger. Como esta condição deve valer para todo  $k_x$  e todo  $x$ , temos

$$[\alpha M_k k_x, R] = 0, \quad (3.73)$$

$$[-\beta M_c \Theta\left(-x - \frac{L}{2}\right) - \beta' M'_c \Theta\left(+x - \frac{L}{2}\right), R] = 0, \quad (3.74)$$

para toda operação de simetria  $R$  do grupo. Da primeira equação obteríamos  $M_k$  como antes. Já para a segunda equação obtemos duas possibilidades, como discutido a seguir.

**Caso 1.** Primeiro, vamos supor que no grupo de simetria  $G_k$  da equação de Schrödinger não exista uma operação  $R$  que transforme  $x \rightarrow -x$ . Neste caso, os dois termos na Equação (3.74) devem comutar com todo  $R \in G_k$  independentemente. Assim, obtemos

$$[-\beta M_c \Theta\left(-x - \frac{L}{2}\right), R] = 0 \implies [M_c, R] = 0, \quad (3.75)$$

$$[-\beta' M'_c \Theta\left(+x - \frac{L}{2}\right), R] = 0 \implies [M'_c, R] = 0. \quad (3.76)$$

Portanto, podemos concluir que  $M'_c = M_c$ , deixando  $\beta$  e  $\beta'$  como variáveis independentes. Este é o caso, por exemplo, da nanofita tipo C de PbSe da referência (ARAÚJO et al., 2016).

**Caso 2.** Agora, vamos supor que o grupo  $G_k$  contenha as operações  $R$  do caso 1, e complementarmente possua operações  $R_x$  que levam  $x \rightarrow -x$ . Assim como no caso 1, as operações  $R$  implicam  $M'_c = M_c$ . Porém, agora as operações tipo  $R_x$  impõem

$$\begin{aligned} \left[ M_c \left( \beta \Theta\left(-x - \frac{L}{2}\right) + \beta' \Theta\left(+x - \frac{L}{2}\right) \right), R_x \right] &= 0, \\ M_c(\beta \Theta_- + \beta' \Theta_+) R_x - R_x M_c(\beta \Theta_- + \beta' \Theta_+) &= 0, \end{aligned}$$

onde definimos  $\Theta_{\pm} = \Theta(\pm x - L/2)$ , tal que  $R_x^{-1} \Theta_{\pm} R_x = \Theta_{\mp}$ . Inserindo a identidade  $R_x^{-1} R_x = 1$  à direita de  $M_c$  no primeiro termo e rearranjando a expressão, obtemos

$$(\beta M_c R_x - \beta' R_x M_c) \Theta_+ + (\beta' M_c R_x - \beta R_x M_c) \Theta_- = 0. \quad (3.77)$$

Como esta expressão de ser válida para todo  $x$ , ou seja, para todo  $\Theta_{\pm}$ , só existe solução se  $\beta' = \beta$  e, como no caso 1,  $[M_c, R_x] = 0$ .

**Nanofitas.** Nos dois casos acima, vimos que a matriz  $M_c$  deve comutar com todas as operações de simetria do grupo. Adicionalmente, as nanofitas *zigzag* e *armchair* de grafeno correspondem ao caso 2, ou seja  $\beta = \beta'$ . A seguir, discutiremos como obter  $M_c$  pra estas nanofitas usando o método dos invariantes.

### 3.2.1 Nanofitas *zigzag*

Para obter a nanofita *zigzag*, confinamos a monocamada de grafeno na direção  $x$ . Isto implica a quebra de algumas operações de simetria, por exemplo  $C_{3z}$ . Assim, o

grupo de simetria da nanofita *zigzag* em torno do cone de Dirac é o  $C_{2v}$ , composto pelas operações de simetria  $C_{2v} = \{E, M_z, M_x, C_{2y}\}$ . As representações matriciais,  $D^\psi(R)$  e  $D^k(R)$  para  $R \in C_{2v}$ , são as mesmas apresentadas anteriormente no Capítulo 3.1.1. Aqui precisamos apenas das representações no espaço de Hilbert  $(\psi_A, \psi_B)$ ,

$$D^\psi(M_z) = -\sigma_0, \quad (3.78)$$

$$D^\psi(M_x) = -\sigma_y, \quad (3.79)$$

$$D^\psi(C_{2y}) = -\sigma_y. \quad (3.80)$$

Adicionalmente, sabemos que o cone de Dirac possui simetria quiral devido a suas subredes A e B. Assim, com o propósito de comparar nossos resultados com o modelo linear em  $k$ , devemos também impor quiralidade, cujo operador é  $\chi = \sigma_z$  (NETO et al., 2009), tal que tanto  $H$  quanto  $M_c$  devem satisfazer a anticomutação  $\{M_c, \chi\} = 0$ .

Impondo estas simetrias acima, vemos que a única possibilidade é  $M_c = \sigma_y$ . Vimos que esta opção para a condição de contorno coincide com às condições de contorno de Brey-Fertig (BREY; FERTIG, 2006). Porém, Brey-Fertig obtém suas condições de contorno analisando as terminações atomísticas do grafeno, o que pode nem sempre ser viável, dependendo da complexidade do sistema. Em contraste, nossa abordagem via teoria de grupos obtém o mesmo resultado analisando apenas as simetrias presentes no sistema confinado.

### 3.2.2 Nanofitas *armchair*

A nanofita tipo *armchair* é obtida confinando na direção  $y$ . Neste caso, os pontos  $K$  e  $K'$  da zona de Brillouin da monocamada são projetados no mesmo ponto  $\bar{\Gamma}$  da nanofita, como vimos na Figura 6. Conseqüentemente, devemos trabalhar com a base combinada dos pontos  $K$  e  $K'$ . Neste caso, o grupo de simetria é o  $D_{2h} = \{E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}, I, M_x, M_y, M_z\}$ . Seguindo o mesmo procedimento apresentado na Seção 3.1.1, obtemos as representações destas operações no espaço de Hilbert  $(\psi_A, \psi_B, \psi'_A, \psi'_B)$ ,

$$D^\psi(C_{2x}) = \begin{pmatrix} 0 & -\sigma_0 \\ -\sigma_0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.81)$$

$$D^\psi(C_{2y}) = \begin{pmatrix} \sigma_y & 0 \\ 0 & \sigma_y \end{pmatrix}, \quad (3.82)$$

$$D^\psi(C_{2z}) = \begin{pmatrix} 0 & -\sigma_y \\ -\sigma_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.83)$$

$$D^\psi(I) = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.84)$$

$$D^\psi(M_x) = \begin{pmatrix} -\sigma_y & 0 \\ 0 & -\sigma_y \end{pmatrix}, \quad (3.85)$$

$$D^\psi(M_y) = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_0 \\ \sigma_0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.86)$$

$$D^\psi(M_z) = \begin{pmatrix} -\sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix}, \quad (3.87)$$

$$\chi = \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix}, \quad (3.88)$$

sendo que a última expressão representa o operador de quiralidade, que impõe  $\{M_c, \chi\}$ , como vimos acima.

Impondo estas simetrias, obtemos duas possíveis matrizes  $M_c$ . Estas podem ser combinadas na forma

$$M_c = c_1 \begin{pmatrix} \sigma_y & 0 \\ 0 & \sigma_y \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda\sigma_y & s\sqrt{1+\lambda^2}\sigma_y \\ s\sqrt{1+\lambda^2}\sigma_y & \lambda\sigma_y \end{pmatrix}, \quad (3.89)$$

sendo que a forma expressa à direita é obtida impondo que  $\det M_c = 1$ , o que implica  $c_1 = \lambda$  e  $c_2 = s\sqrt{1+\lambda^2}$ , com  $s = \pm 1$ . Esta foi a matriz  $M_c$  utilizada para demonstrar a equivalência entre as condições de McCann-Fal'ko e Brey-Fertig na Seção 3.1.5.

Portanto, vemos que é possível obter a estrutura da matriz  $M_c$  via teoria de grupos também para a fita *armchair*. Porém, neste caso  $M_c$  não é única e fica parametrizada em termos de  $\lambda$  e  $s = \pm 1$ . De fato, esta indeterminação dos coeficientes é uma característica do método dos invariantes. Note que na dedução do Hamiltoniano linear do grafeno  $H_K = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}$ , obtivemos a forma correta de  $H_K$ , porém  $\hbar v_F$  é introduzido como um parâmetro indeterminado. Assim, tanto  $\hbar v_F$ , quanto  $s$  e  $\lambda$  devem ser obtidos por outros meios: comparação com experimentos, cálculos DFT, ou comparando com outras condições conhecidas, como no caso da equivalência com Brey-Fertig acima.

### 3.3 Modelos k-quadrado e soluções numéricas

Nas seções anteriores, apresentamos o Hamiltoniano linear em  $k$  para uma monocamada de grafeno e para as nanofitas *zigzag* e *armchair*. Aplicamos as condições de contorno de Brey-Fertig e vimos que estas são equivalentes às condições de contorno de McCann-Fal'ko. A menos da equação transcendental obtida para a nanofita *zigzag*, todo o processo acima foi feito analiticamente. Porém, em certas circunstâncias, é interessante resolver estas relações de dispersão numericamente (HERNÁNDEZ; LEWENKOPF, 2012). Por exemplo: (i) podemos querer incluir potenciais  $V(\mathbf{r})$  que representem impurezas, ou campos eletrostáticos na nanofita; (ii) geometrias mais complicadas; (iii) incluir efeitos de campos magnéticos. Ou seja, existem casos nos quais novos ingredientes são adicionados aos Hamiltonianos, tal que não seja mais possível obter soluções analíticas. Porém, vimos no Seção 2.2.1 que a discretização numérica de Hamiltonianos lineares em  $k$  leva ao problema do duplicamento de Fermions (KAPLAN, 1992; TWORZYDLO; GROTH; BEENAKKER, 2008; HERNÁNDEZ; LEWENKOPF, 2012; RESENDE et al., 2017). Sendo que uma possível solução é incluir um termo quadrático, a massa de Wilson (WILSON, 1974).

Nesta seção veremos que a massa de Wilson para nanofitas de grafeno *zigzag* e *armchair* surge naturalmente via método dos invariantes. Basta considerarmos a expansão em série de Taylor até ordem  $k^2$ . Veremos que a matriz unitária  $M_w$  que acompanha o termo quadrático é sempre  $M_w = M_c$ , ou seja, é equivalente à matriz de confinamento de McCann-Fal'ko. Portanto, propomos que os autoestados do grafeno (e de qualquer outro Hamiltoniano tipo Dirac, linear em  $k$ ), podem ser obtidos segundo duas possíveis formulações equivalentes:

**(1)  $H$  linear em  $k$  e condições de contorno MF/BF.** Esta seria a forma tradicional. Consideramos os Hamiltonianos usuais  $H_K = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}$  e  $H_{K'} = \hbar v_F \vec{\sigma}^* \cdot \vec{k}$ , e as condições de contorno de Brey-Fertig (BREY; FERTIG, 2006) ou de McCann-Fal'ko (MCCANN; FAL'KO, 2004). Estas soluções foram apresentadas nas seções anteriores.

**(2)  $H$  quadrático em  $k$  e condições de contorno triviais.** Nas próximas seções veremos que podemos obter resultados equivalentes ao caso k-linear se utilizarmos o  $H$  incluindo termos k-quadrático e mudarmos as condições de contorno para o caso trivial, onde  $\psi$  vai a zero em todas as bordas.

A formulação k-quadrática, que apresentaremos agora, possui uma grande vantagem com relação à formulação k-linear. Podemos implementar o modelo k-quadrático facilmente via diferenças finitas. Primeiro, note que as matrizes de diferenças finitas, obtidas na Seção 2.2, impõem naturalmente  $\psi = 0$  nas bordas. Segundo, a inclusão do termo k-quadrático naturalmente fornece uma massa de Wilson e elimina o problema do duplicamento de Fermions inerente à discretização do caso k-linear.

Nas seções que seguem, utilizaremos o método dos invariantes para obter termos

quadráticos permitidos por simetria para as nanofitas *zigzag* e *armchair*, e analisaremos as relações de dispersão obtidas numericamente.

### 3.3.1 Nanofitas *zigzag*

A rede cristalina da nanofita *zigzag* foi apresentada anteriormente na Figura 9(a). Vimos que o confinamento imposto na direção  $x$  projeta a zona de Brillouin no eixo  $k_y$ , tal que os pontos  $K$  e  $K'$  caem em pontos  $k_y$  distintos, e separados por  $\Delta K$ , Figura 6. Assim, se queremos tratar apenas da estrutura de bandas próxima a um dos pontos  $K$ , em geral seria suficiente considerar apenas o Hamiltoniano  $H_K$  na base  $\{\psi_A, \psi_B\}$ , ou  $H_{K'}$  na base  $\{\psi'_A, \psi'_B\}$ . Já no caso do Hamiltoniano  $k$ -quadrático, que introduziremos a seguir, veremos que este nos retorna as soluções de todo o espectro de baixas energias entre  $K$  e  $K'$ . De fato, esta característica será fundamental para eliminar os férmions duplicados pela discretização.

Para obter o Hamiltoniano  $k$ -quadrático via método dos invariantes, devemos identificar o grupo de simetria da nanofita. Como vimos anteriormente, a nanofita *zigzag* é invariante perante o grupo  $C_{2v} = \{E, C_{2y}, M_x, M_z\}$ . Adicionalmente, iremos considerar que o sistema é quiral para baixas energias, tal que  $\{H, \chi\} = 0$ , sendo  $\chi = \sigma_z$  o operador de quiralidade. Este possui autovalor de quiralidade  $+1$  para autoestados da subrede A,  $-1$  para subrede B. As representações matriciais do grupo  $C_{2v}$  já foram apresentadas na Seção 3.2.1. Utilizando estas representações e o pacote Python QSymm (veja Apêndice B.1), obtemos, até segunda ordem em  $k_x$  e  $k_y$ ,

$$H_Z = \Delta\sigma_y + \hbar v_y \sigma_y \left( k_y - \frac{1}{\Delta K} k_y^2 \right) + \left[ \hbar v_x \sigma_x k_x + \frac{1}{2} m \sigma_y k_x^2 \right]. \quad (3.90)$$

Imediatamente notamos que este  $H$  acima é significativamente diferente do Hamiltoniano de Dirac usual utilizado anteriormente na discussão do caso linear. Primeiro, temos um termo constante que desloca os cones de Dirac para  $K + \Delta$  e  $K' - \Delta$  no eixo  $k_y$ . Este deslocamento é pequeno e aqui podemos considerar  $\Delta = 0$ . Segundo, vemos que a quebra de simetria imposta pelo confinamento implica que a velocidade de Fermi nas direções  $x$  e  $y$  podem ser distintas,  $v_x$  e  $v_y$ , respectivamente. Naturalmente, podemos esperar que estas não sejam significativamente distintas da velocidade de Fermi  $v_F$  da monocamada. A terceira novidade são os termos quadráticos. Aqui escolhemos o prefator do termo  $k_y^2$  como  $-\hbar v_y / \Delta K$ . Assim, obtemos duas dispersões de Dirac dadas pelas parábolas  $\pm(k_y - k_y^2 / \Delta K)$ , veja Figura 12. Assim, temos dispersões aproximadamente lineares no ponto  $\bar{K}$ , escolhido como nossa origem das coordenadas  $(k_x, k_y) = (0, 0)$ , e no ponto  $\bar{K}'$  dado por  $(k_x, k_y) = (0, \Delta K)$ . Assim, aqui para a nanofita *zigzag*, o propósito do termo  $k_y^2$  é permitir a descrição dos pontos  $\bar{K}$  e  $\bar{K}'$  em um único  $H$ . Finalmente, o termo  $k_x^2$  fornece a massa de Wilson  $m$ .

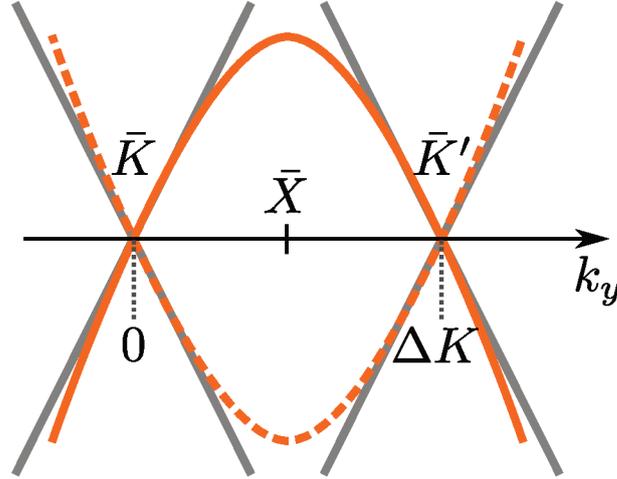


Figura 12 – No modelo quadrático para a nanofita *zigzag*, os termos  $k_y$  e  $k_y^2$  são combinados para formar as parábolas (laranja), tal que a dispersão é aproximadamente linear em  $k_y \approx 0$  e  $k_y \approx \Delta K$ . Estes correspondem aos pontos  $\bar{K}$  e  $\bar{K}'$ , respectivamente, na projeção da Figura 6. Aqui, escolhemos o ponto  $\bar{K}$  como origem de  $k_y$ . Devido à simetria de reversão temporal, a dispersão tem que ser par em torno do ponto  $\bar{X}$ .

Aqui encontramos naturalmente  $M_w = M_c$ . Ou seja, a matriz referente ao termo de Wilson é a mesma que a matriz de confinamento de McCann-Fal'ko. Esta igualdade não é acidental. Seguindo a mesma análise via métodos dos invariantes da Seção 3.2, encontramos que a matriz  $M_w$  que multiplica o termo quadrático na direção de confinamento,  $k_x^2$ , deve satisfazer  $[M_w, R] = 0$ , para todo  $R$  no grupo de simetria da nanofita. Esta é a mesma condição que  $M_c$  satisfaz. Portanto, temos  $M_w \propto M_c$ . Porém, como ambas as matrizes entram nos Hamiltonianos multiplicando um parâmetro indeterminado, podemos considerar que  $M_w = M_c$ .

Implementamos o Hamiltoniano  $H_z$ , Eq. (3.90), em linguagem Python usando o método de diferenças finitas (veja Apêndice B.2.1). Por simplicidade, escolhemos  $\Delta = 0$ ,  $\hbar v_x = \hbar v_y = \hbar v_F$ . A massa de Wilson  $m$  é escolhida de forma que abra um *gap* suficientemente grande para eliminar os Férmons duplicados, mas pequena o suficiente para que o termo linear domine a relação de dispersão para baixas energias. Estas condições nos dizem que a massa  $m$  deve estar no intervalo (RESENDE et al., 2017),

$$\frac{1}{2}\Delta E \Delta x^2 < m < \frac{(\hbar v_x)^2}{\Delta E}, \quad (3.91)$$

sendo  $\Delta x$  o passo de discretização usado no método de diferenças finitas, e  $\Delta E$  o intervalo de energia onde esperamos que o termo linear domine. Note que quanto maior  $\Delta E$ , menor deve ser  $\Delta x$  para que o limite inferior se mantenha abaixo do limite superior de  $m$ , ou seja devemos ter  $\Delta x < \sqrt{2\hbar v_x/\Delta E}$ . Aqui, optamos por usar  $m$  dado pelo valor médio entre os

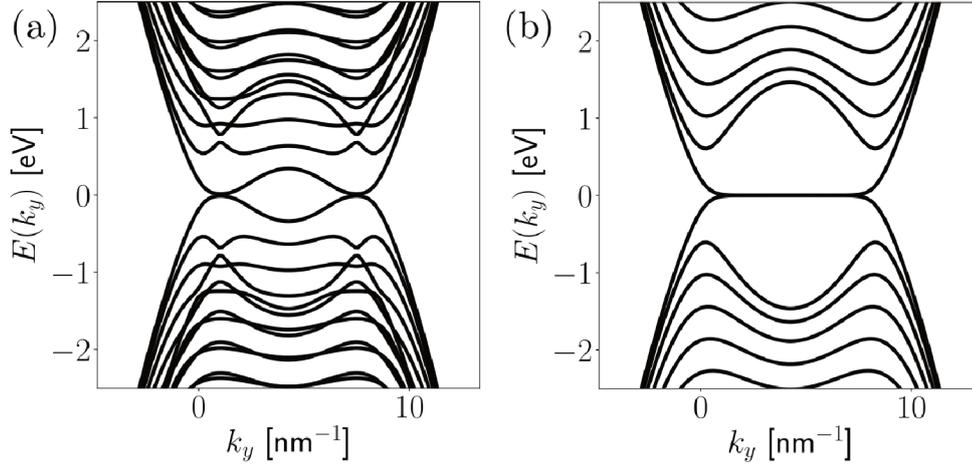


Figura 13 – Estrutura de bandas para nanofita *zigzag* utilizando o método numérico de diferenças finitas. Em (a) escolhemos  $m \approx 0$  para observarmos os efeitos do problema do duplicamento de Férmions. Em (b) obtemos a dispersão correta usando a massa de Wilson  $m$  dada pela Equação 3.92. O termo de Wilson causa uma hibridização entre os Férmions duplicados dos pontos  $K$  e  $K'$ , expelindo-os para altas energias.

dois limites, ou seja

$$m = \frac{1}{4} \Delta E \Delta x^2 + \frac{(\hbar v_x)^2}{2\Delta E}. \quad (3.92)$$

Os resultados da diagonalização numérica de  $H_z$  via método de diferenças finitas é mostrada na Figura 13. A diferença entre os painéis (a) e (b) está no valor da massa de Wilson  $m$ . Em (a) escolhemos um valor próximo de zero, abaixo do limite inferior mencionado acima. Conseqüentemente, o termo de Wilson não é grande o suficiente para eliminar os Férmions duplicados e vemos pares de subbandas se misturando, e não temos a formação da subbanda horizontal de estados de borda. Já no painel (b), para valores de  $m$  dentro do intervalo acima, a estrutura de bandas converge para sua forma correta. Note que aqui o cálculo retorna a estrutura de bandas em torno dos pontos  $\bar{K}$  e  $\bar{K}'$ . Assim, devemos comparar a dispersão próxima de  $k_y = 0$  da Figura 13(b), com a Figura 10 obtida no modelo linear. Visualmente vemos que a concordância é significativa.

### 3.3.2 Nanofitas *armchair*

A rede cristalina da nanofita tipo *armchair*, ilustrada na Figura 9(b), é invariante perante as operações de simetria do grupo  $D_{2h} = \{E, C_{2z}, C_{2x}, C_{2y}, I, M_z, M_x, M_y\}$ . Neste caso, o confinamento se dá na direção  $y$ , e os pontos  $K$  e  $K'$  da monocamada são projetados sobre o ponto  $\bar{\Gamma}$  no eixo  $k_x$  da Figura 6. Assim, devemos considerar a base composta por  $\{\psi_A, \psi_B, \psi'_A, \psi'_B\}$ . As representações matriciais das operações do grupo  $D_{2h}$  e da quiralidade  $\chi$  foram apresentadas acima, na Seção 3.2.2. Adicionalmente, como aqui a

projeção se dá no ponto  $\bar{\Gamma}$ , devemos considerar também a simetria de reversão temporal  $\mathcal{T}$ . No espaço  $k$ ,  $\mathcal{T}$  leva  $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ , enquanto que no espaço de Hilbert obtemos a representação

$$D^\psi(\mathcal{T}) = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{pmatrix} \mathcal{K}, \quad (3.93)$$

sendo  $\mathcal{K}$  o operador de conjugação complexa. A forma matricial da representação  $D^\psi(\mathcal{T})$  pode ser obtida por inspeção das fases de Bloch na Figura 5.

Para obter o Hamiltoniano efetivo para a nanofita *armchair*, implementamos as operações de simetria acima no código python QSymm (veja Apêndice B.1). Aqui, escreveremos os resultados obtidos na forma do Hamiltoniano  $H_A = H_0 + H'$ . Sendo que em  $H_0$  incluímos os termos dominantes que remetem ao caso linear e aos termos quadráticos que irão determinar a massa de Wilson. Como nosso propósito aqui é comparar os resultados do modelo quadrático com o modelo linear, iremos descartar os termos restantes, mas reportamos suas formas aqui no termo  $H'$ . Estes são

$$H_0 = \hbar v_x \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix} k_x + \hbar v_y \begin{pmatrix} \sigma_y & 0 \\ 0 & -\sigma_y \end{pmatrix} k_y + \frac{m}{2} \begin{pmatrix} \lambda \sigma_y & s\sqrt{1 + \lambda^2} \sigma_y \\ s\sqrt{1 + \lambda^2} \sigma_y & \lambda \sigma_y \end{pmatrix} k_y^2, \quad (3.94)$$

$$H' = \begin{pmatrix} \Delta_1 \sigma_y & \Delta_2 \sigma_y \\ \Delta_2 \sigma_y & \Delta_1 \sigma_y \end{pmatrix} + \hbar v' \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{pmatrix} k_x + \begin{pmatrix} m_1 \sigma_y & m_2 \sigma_y \\ m_2 \sigma_y & m_1 \sigma_y \end{pmatrix} k_x^2 + m_3 \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & -\sigma_x \end{pmatrix} k_x k_y. \quad (3.95)$$

Assim como no caso do *zigzag*, obtemos que a matriz de Wilson  $M_w$ , que multiplica o termo  $k_y^2$  em  $H_0$ , é  $M_w = M_c$ . Como discutimos acima, esta igualdade não é acidental. As duas matrizes são determinadas pelas mesmas relações de comutação.

Implementamos o Hamiltoniano  $H_0$  acima em um código Python (veja Apêndice B.2.2). Para comparar os resultados numéricos com as condições de contorno de Brey-Fertig do modelo linear, consideramos  $s = 1$  e  $\lambda$  dado pelas equações (3.70) e (3.71), ou seja

$$\lambda = \cot \left( \frac{2\pi\sqrt{3}L'}{9a_0} \right) = \cot \left[ \frac{\pi(N_a + 1)}{3} \right]. \quad (3.96)$$

As nanofitas *armchair* metálicas, Figura 11(a), ocorrem quando  $N_a = 3p + 2$ , sendo  $p$  inteiro, e  $\lambda \rightarrow \infty$ . Porém, não podemos usar  $\lambda = \infty$  em  $H_0$ . Assim, a fim de obter uma comparação com os resultados de Brey-Fertig, neste caso utilizamos um valor alto, porém finito<sup>1</sup>. Os resultados da diagonalização numérica estão na Figura 14. No caso

<sup>1</sup> Resultados preliminares mostram que a concordância com simulações DFT requer  $\lambda = \sqrt{3}$  no caso das nanofitas *armchair* metálicas.

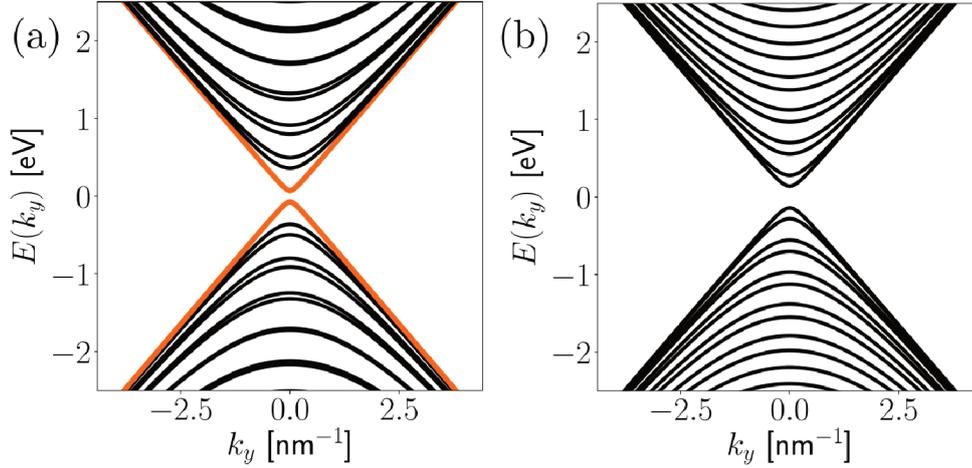


Figura 14 – Estrutura de bandas de uma nanofita tipo *armchair* obtida via método de diferenças finitas incluindo o termo quadrático de Wilson. Em (a) temos nanofita metálica com  $L = 4.79$  nm, e em (b) o caso semiconductor com  $L = 4.92$  nm.

semiconductor [painel (b)], vemos que o modelo quadrático reproduz exatamente o que havíamos obtido no modelo linear na Figura 11(b). Já no caso metálico [painel (a)], vemos diferenças com relação à Figura 11(a). Discutiremos estas diferenças na próxima seção.

### 3.4 Comparação entre os modelos $k$ -linear e $k$ -quadrático

Na primeira parte deste capítulo, apresentamos a estrutura de bandas para nanofitas obtidas a partir do Hamiltoniano linear em  $k$ , o conhecido Hamiltoniano tipo Dirac do grafeno. Neste processo utilizamos as condições de contorno de Brey-Fertig (BREY; FERTIG, 2006) para impor o confinamento. Estes resultados são bem conhecidos na literatura (NETO et al., 2009; SON; COHEN; LOUIE, 2006), porém, reproduzi-los em detalhes foi fundamental para a comparação com a metodologia que propomos nesta Dissertação. A seguir, resumimos os resultados obtidos em cada caso (*zigzag* e *armchair*), contrastando os aspectos fundamentais das abordagens em termos do  $H$  linear e quadrático em  $k$ . Para isso deveremos comparar as estruturas de bandas da nanofita *zigzag* calculadas pelo modelo linear, Figura 10, e quadrático, Figura 13, e da mesma forma para a nanofita *armchair*, Figuras 11 e 14. Para facilitar esta comparação, repetimos todas estas novamente aqui na Figura 15.

**Nanofitas tipo *zigzag*.** Considerando a abordagem usual em termos do Hamiltoniano linear em  $\vec{k}$ , Equação (3.45), diagonalizamos analiticamente o  $H_K$ . Ao aplicar as condições de contorno de Brey-Fertig, obtivemos uma equação transcendental (3.47) para os valores quantizados de  $k_x \rightarrow k_n$ . Resolvendo esta equação transcendental numericamente, encontramos a relação de dispersão exibida na Figura 15(a). Nesta figura vemos as bandas de condução e valência quantizadas pelo confinamento, e adicionalmente, vemos a formação

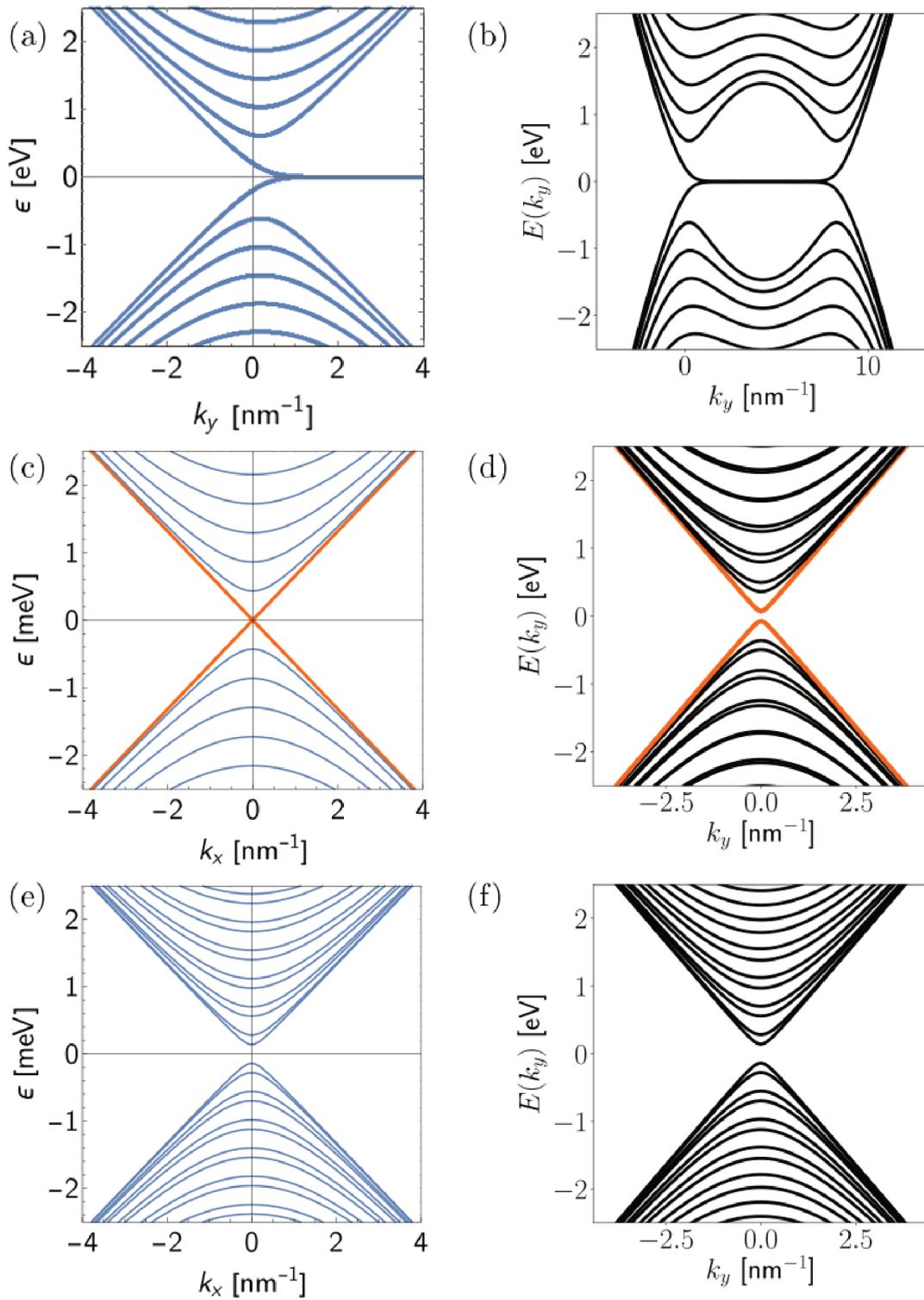


Figura 15 – Comparação entre as estruturas de bandas obtidas pelo modelo linear e condições de contorno de Brey-Fertig (esquerda), e pelo nosso modelo quadrático com condições de contorno triviais (direita). Nos diversos painéis mostramos os resultados obtidos para as nanofitas (a) e (b) tipo *zigzag*; (c) e (d) *armchair* metálica; (e) e (f) *armchair* semicondutora.

de uma subbanda horizontal com  $\varepsilon \approx 0$ . Esta banda plana é característica das nanofitas *zigzag* e representam estados localizados nas bordas.

Obter a estrutura de bandas das nanofitas tipo *zigzag* numericamente não é trivial. Por exemplo, na referência (HERNÁNDEZ; LEWENKOPF, 2012), os autores buscam uma complexa implementação numérica de uma rede escalonada, mas esta resolve apenas parcialmente o problema. Na prática os autores ainda precisam eliminar manualmente um dos canais de condução que se deve aos Férmions duplicados.

Nesta dissertação nós propomos uma nova abordagem para o problema. Em poucas palavras, mostramos que todos os problemas numéricos podem ser resolvidos trivialmente se considerarmos as correções quadráticas no Hamiltoniano linear em  $k$ . Primeiro, vimos que o termo quadrático é equivalente a uma massa de Wilson (WILSON, 1974). Esta solução é conhecida no contexto da cromodinâmica quântica, porém, o termo quadrático de Wilson não é permitido e induz uma quebra de simetria indesejada (NIELSEN; NINOMIYA, 1981b; NIELSEN; NINOMIYA, 1981a; KARSTEN, 1981). Em contraste, aqui nós mostramos que o termo quadrático não só é permitido por simetria, mas a matriz unitária  $M_w$  que o define é equivalente à matriz unitária  $M_c$  de McCann-Fal'ko (MCCANN; FAL'KO, 2004) que reproduz corretamente as condições de contorno de Brey-Fertig. Mostramos também que esta equivalência  $M_w = M_c$  não é acidental. Vimos que as duas matrizes devem comutar com todos os elementos de simetria do grupo, ou seja, devem pertencer à representação trivial do grupo. Conseqüentemente  $M_w \propto M_c$ , sendo que a constante de proporcionalidade só pode ser um sinal  $\pm 1$ , pois ambas são unitárias e Hermitianas. Por fim, este sinal pode ser absorvido nos coeficientes indeterminados que multiplicam estas matrizes no Hamiltoniano.

No caso da nanofita *zigzag* encontramos apenas uma possível matriz  $M_w = M_c = \sigma_y$ . Assim, podemos concluir que nossa abordagem via teoria de grupos, considerando as simetrias reduzidas das nanofitas com relação à monocamada, conseguimos justificar matematicamente a condição de contorno de Brey-Fertig para nanofitas *zigzag* (veremos abaixo que no caso *armchair* há uma peculiaridade a ser explorada).

Agora com o modelo quadrático bem estabelecido, implementamos a discretização numérica do Hamiltoniano usando o método de diferenças finitas. É importante ressaltar que este método numérico tipicamente requer condições de contorno abertas ( $\psi = 0$  nas bordas) ou periódicas. Porém, o Hamiltoniano linear não permite usarmos a condição  $\psi = 0$  nas bordas para obter o confinamento da nanofita. Com a inclusão do termo quadrático em  $k$ , o Hamiltoniano passa a aceitar esta condição de contorno trivial, enquanto que o tipo de confinamento passa a ser definido pela matriz de Wilson  $M_w$ .

O resultado do cálculo é ilustrado na Figura 15(b). A comparação desta figura, com o resultado analítico do modelo linear, Figura 15(a), deve ser feita com cautela. No modelo linear descrevemos apenas a estrutura de bandas em torno do ponto  $\bar{K}$ , enquanto

o modelo quadrático incorpora natural e necessariamente os pontos  $\bar{K}$  e  $\bar{K}'$ , provendo assim uma descrição completa da estrutura de bandas de baixa energia. Analisando apenas o entorno do ponto  $\bar{K}$  (ou  $k_y = 0$ ), vemos uma excelente concordância, especialmente na subbanda horizontal (plana) de estados de borda.

**Nanofitas tipo *armchair*.** De forma semelhante ao desenvolvimento feito para as nanofitas *zigzag*, aqui começamos reproduzindo resultados da literatura. Assim, resolvemos o Hamiltoniano linear em  $k$  e aplicamos as condições de contorno de Brey-Fertig analiticamente. Neste caso vemos que as nanofitas apresentam dois tipos de soluções: metálica e semicondutora, como ilustrado nas Figuras 15(c)-(f). Em particular, o caso metálico ocorre quando a largura da nanofita,  $L = (N_a - 1)\sqrt{3}a_0/2$ , é dada por  $N_a = 3p + 2$ , com  $p$  inteiro.

Os resultados do modelo linear da Figuras 15(c) e (e), podem ser comparados com a estrutura de bandas obtida numericamente com o modelo k-quadrático da Figura 15(d) e (f). No caso semicondutor, painéis (e) e (f), a equivalência dos resultados é clara. Já no caso metálico, temos diferenças significativas e interessantes. Primeiro, note que na Figura 15(d) destacamos em laranja as subbandas de mais baixa energia. No modelo linear da Figura 15(c), estas bandas exibem *gap* zero, caracterizando o estado metálico, enquanto que no modelo quadrático exibem um pequeno *gap*. As outras subbandas nestas mesmas figuras também exibem pequenas diferenças. No modelo linear todas são duplamente degeneradas, enquanto que no modelo quadrático os pares estão levemente separados. A diferença entre estes resultados esta na condição de contorno. Na Seção 3.1.5 mostramos que a equivalência entre as condições de contorno de Brey-Fertig e McCann-Fal'ko no caso *armchair* define o parâmetro  $\lambda$  da matriz  $M_c$ . Porém, no caso metálico obtemos  $\lambda \rightarrow \infty$ . Assim, os elementos da matriz  $M_c$  também divergem e o nosso termo quadrático fica mal definido. Aqui, argumentamos que isto indica que a condição de contorno de Brey-Fertig para caso metálico não é adequada. De fato, na referência (SON; COHEN; LOUIE, 2006) os autores mostram que as nanofitas *armchair* com  $N_a = 3p + 2$  apresentam um pequeno *gap*. Nosso modelo reproduz este *gap* se escolhermos  $\lambda = \sqrt{3}$ , que é o valor utilizado para obter a Figura 15(d).

**Considerações finais.** Assim, vemos que as condições de contorno que derivamos aqui são mais gerais que as condições de Brey-Fertig. Atualmente estamos desenvolvendo uma colaboração com o grupo de Estrutura Eletrônica do INFIS/UFU a fim de comparar estes nossos resultados com simulações via DFT. Resultados preliminares mostram um excelente acordo entre nosso modelo quadrático e as bandas DFT. Em particular, a comparação com DFT nos permite extrair os valores de  $\lambda$  apropriados para cada caso da nanofita *armchair* e comparar com as condições de Brey-Fertig. Em breve submeteremos estes resultados para publicação.

## 4 Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação de Mestrado estudamos como o termo  $k$ -quadrático de Wilson afeta a estrutura de bandas das nanofitas de grafeno. Além do grafeno, esta questão surge para qualquer material cujo modelo efetivo seja linear em  $\vec{k}$ ; por exemplo, isolantes topológicos (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006; HASAN; KANE, 2010; QI; ZHANG, 2011; RESENDE et al., 2017). Vimos na Seção 2.3.1 que o confinamento dos elétrons nestes Hamiltonianos lineares em  $\vec{k}$  não pode ser obtido pela condição de contorno trivial, na qual a função de onda  $\psi$  vai a zero nas bordas. A condição de contorno correta para estes casos foi discutida pela primeira vez nas referências (BERRY; MONDRAGON, 1987) e (MCCANN; FAL'KO, 2004), e posteriormente também em (AKHMEROV; BEENAKKER, 2008; FERREIRA; LOSS, 2013; RESENDE et al., 2017). Nos referimos a esta condição de contorno pelo nome dos autores McCann-Fal'ko, pois foram os primeiros a aplicá-la ao grafeno. Aqui a escrevemos na forma  $[M_k \pm iM_c]\psi(\pm L/2) = 0$ , sendo que  $M_k$  é a matriz que compõe o termo linear do Hamiltoniano, e  $M_c$  é a matriz que define a parede rígida que confina os elétrons. Demonstramos nesta Dissertação que estas condições de contorno são equivalentes às da referência (BREY; FERTIG, 2006), usadas originalmente para obter a estrutura de bandas de nanofitas *zigzag* e *armchair* de grafeno, e posteriormente também utilizadas para isolantes topológicos (FERREIRA; LOSS, 2013; RESENDE et al., 2017). Para nanofitas de grafeno pristinas, vimos que estas condições de contorno nos permitem resolver a equação de Schrödinger e obter a estrutura de bandas analiticamente. Porém, caso queiramos incluir novos ingredientes, abordagens numéricas podem ser necessárias.

Tipicamente as abordagens numéricas são feitas em termos do método de diferenças finitas. Porém, no caso de Hamiltonianos lineares em  $\vec{k}$  este método apresenta dois problemas fundamentais. Primeiro, o método de diferenças finitas tipicamente requer condições de contorno do tipo trivial,  $\psi = 0$  nas bordas, ou periódicas. Assim, não é compatível com as condições de McCann-Fal'ko ou Brey-Fertig. Segundo, a discretização simétrica do operador derivada implica no problema do duplicamento de Férmions, discutido na Seção 2.2.1. Em particular, o problema do duplicamento de Férmions possui diversas propostas de solução no contexto da cromodinâmica quântica, porém lá, todas as propostas quebram alguma simetria ou localidade de forma indesejada. Já no contexto de isolantes topológicos, nosso grupo de pesquisa mostrou (RESENDE et al., 2017) que a solução em termos da massa de Wilson é apropriada, pois a simetria quebrada pela introdução do termo  $k$ -quadrático é equivalente à quebra de simetria induzida pelo confinamento. Adicionalmente, na presença do termo quadrático, o Hamiltoniano passa a admitir condições de contorno triviais, ou seja,  $\psi = 0$  nas bordas. Este termo quadrático de Wilson tem a forma  $mM_w k^2$ , sendo  $m$  a massa de Wilson e  $M_w$  uma matriz unitária. Nas referências

(FERREIRA; LOSS, 2013; RESENDE et al., 2017), os autores verificam que a escolha  $M_w = M_c$  resulta em uma equivalência entre as estruturas de bandas de isolantes topológicos obtidas: (i) pelo Hamiltoniano linear com condições de contorno de McCann-Fal’ko; e (ii) adicionando-se o termo de Wilson com condições de contorno trivial. Porém, nestas referências, a escolha  $M_w = M_c$  é introduzida como uma conjectura justificada *a posteriori* pela comparação com o resultado esperado.

Nesta Dissertação investigamos esta conjectura em maiores detalhes, aplicando-a nas nanofitas *zigzag* e *armchair* no grafeno. Nossos principais resultados podem ser sumarizados em quatro pontos:

(1) Demonstramos que a igualdade  $M_w = M_c$  não é fortuita. Vimos que ambas devem comutar com todas as operações de simetria do grupo, ou seja  $[M_w, R] = 0$  e  $[M_c, R] = 0$  para todo  $R \in G_k$ . Assim, como ambas satisfazem os mesmos vínculos, e são unitárias e hermitianas, temos  $M_w = \pm M_c$ . Adicionalmente, o sinal  $\pm 1$  pode ser absorvido no coeficiente indeterminado que multiplica estas matrizes no Hamiltoniano. Portanto, sem perda de generalidade, podemos concluir que  $M_w = M_c$ .

(2) O grupo  $G_k$  é o grupo da equação de Schrödinger no ponto  $k$  da zona de Brillouin do problema em questão. Note que enquanto o cone de Dirac do grafeno ocorre no ponto  $K$ , que satisfaz o grupo  $D_{3h}$ , as nanofitas *zigzag* e *armchair* são caracterizadas por grupos menores,  $C_{2v}$  e  $D_{2h}$ , respectivamente. Assim, a quebra de simetria devido ao confinamento define o grupo  $G_k$ , que por sua vez define a matriz  $M_c$ . Como a matriz  $M_c$  define as condições de contorno para Hamiltonianos lineares, concluímos que podemos definir condições de contorno apropriadas para Hamiltonianos  $k$ -lineares usando teoria de grupos.

(3) Caso implementações numéricas via diferenças finitas sejam necessárias, a inclusão do termo de Wilson com  $M_w = M_c$  resolve os problemas da condição de contorno e do duplicamento de Férmions para qualquer Hamiltoniano linear em  $k$ . Esta é a conjectura introduzida na referência (RESENDE et al., 2017), e aqui formalizada pela demonstração da igualdade  $M_w = M_c$  e reforçada pela verificação da equivalência entre as condições de contorno de McCann-Fal’ko e as de Brey-Fertig.

(4) A equivalência entre as condições de contorno de Brey-Fertig e McCann-Fal’ko, seguida da equivalência entre as matrizes  $M_w$  do termo de Wilson, e da matriz de confinamento  $M_c$  de McCann-Fal’ko, nos permite associar as condições de contorno de Brey-Fertig com a matriz  $M_w$  de Wilson. Em particular, no caso *armchair* metálico ( $N_a = 3p + 2$ ), vimos que esta associação implica  $\lambda \rightarrow \infty$ , e portanto  $M_w \rightarrow \infty$ . Como  $M_w$  faz parte do Hamiltoniano, esta divergência é uma inconsistência física. Assim concluímos que a condição de contorno de Brey-Fertig neste caso não é adequada. A origem desta inconsistência é que estas condições foram definidas com base nas fases de Bloch de uma monocamada, enquanto que desvios podem ser esperados para nanofitas devido

---

ao confinamento. Assim, nossa proposta para a matriz  $M_c = M_w$  é mais geral. Aqui, verificamos que no caso metálico reproduzimos o *gap* correto escolhendo  $\lambda = \sqrt{3}$ .

Portanto, nesta dissertação de Mestrado mostramos que os termos de Wilson propostos na referência (RESENDE et al., 2017) surgem naturalmente no Hamiltoniano quando consideramos a expansão em série de Taylor até ordem  $k^2$ , sendo que a forma matricial dos coeficientes é determinada pelo método dos invariantes. A discussão em torno das nanofitas zigzag e armchair do grafeno nos permitiu comparar nossos resultados com casos bem conhecidos na literatura, reforçando a validade da nossa proposta. Assim, introduzimos aqui uma metodologia formal para simulação numérica da estrutura de bandas de nanofitas baseadas em Hamiltonianos lineares em  $k$ , em termos da inclusão do termo de Wilson. Esta abordagem é interessante para simulação de sistemas grandes, nos quais outras abordagens, como *tight-binding* ou DFT, são limitadas pelo uso de memória. Por exemplo, poderemos aplicar esta metodologia para estudar novos materiais conhecidos como *high-order topological insulators* (SCHINDLER et al., 2018), que requerem uma simulação numérica em duas dimensões com custo computacional significativo para modelos DFT e *tight-binding*.

Atualmente estamos escrevendo um artigo resumando os resultados apresentados nesta Dissertação. Além dos resultados apresentados aqui, neste artigo comparamos as estruturas de bandas com resultados obtidos via DFT.



# Referências

- AKHMEROV, A. R.; BEENAKKER, C. W. J. Boundary conditions for dirac fermions on a terminated honeycomb lattice. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 77, p. 085423, Feb 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/NOdoi/10.1103/PhysRevB.77.085423>>.
- ARAÚJO, A. L. et al. Topological nonsymmorphic ribbons out of symmorphic bulk. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 161101, Apr 2016. Disponível em: <<http://link.aps.org/NOdoi/10.1103/PhysRevB.93.161101>>.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl0731872>>.
- BARONE, V.; HOD, O.; SCUSERIA, G. E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano letters*, ACS Publications, v. 6, n. 12, p. 2748–2754, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl0617033>>.
- BAUDISCH, M. et al. Ultrafast nonlinear optical response of dirac fermions in graphene. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1018, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-018-03413-7>>.
- BERMUDEZ, A. et al. Wilson fermions and axion electrodynamics in optical lattices. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 105, p. 190404, Nov 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.190404>>.
- BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. *Science*, v. 314, p. 1757, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.1133734>>.
- BERRY, F. R. S. M. V.; MONDRAGON, R. J. Neutrino billiards: time-reversal symmetry-breaking without magnetic fields. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 412, n. 1842, p. 53–74, 1987. ISSN 0080-4630. Disponível em: <[10.1098/rspa.1987.0080](https://doi.org/10.1098/rspa.1987.0080)>.
- BOHR, J. Adhesive tape exfoliation: Why it works for graphene. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 109, n. 5, p. 58004, 2015. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/109/i=5/a=58004>>.
- BREY, L.; FERTIG, H. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the dirac equation. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 23, p. 235411, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235411>>.
- CAO, Y. et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 556, n. 7699, p. 43, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature26160>>.
- CHANDRASEKHARAN, S.; WIESE, U.-J. An introduction to chiral symmetry on the lattice. *Prog. Part. Nucl. Phys.*, Elsevier, v. 53, n. 2, p. 373–418, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pnpnp.2004.05.003>>.

- CREUTZ, M.; HORVATH, I. Surface modes and chiral symmetry (wilson fermions in a box). *Nucl. Phys. B*, Elsevier, v. 34, p. 583, 1994. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0920-5632\(94\)90452-9](https://doi.org/10.1016/0920-5632(94)90452-9)>.
- DEGRAND, T. Chiral symmetry and lattice qcd. *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, v. 152, p. 1, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjst/e2007-00375-4>>.
- DIVINCENZO, D. P.; MELE, E. J. Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 29, p. 1685–1694, Feb 1984. Disponível em: <<https://link.aps.org/NOdoi/10.1103/PhysRevB.29.1685>>.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. *Group theory: application to the physics of condensed matter*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- FAZZIO, A.; WATARI, K. Introdução à teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos editora da ufsm. *Santa Maria*, 2009.
- FERREIRA, G. J.; LOSS, D. Magnetically defined qubits on 3d topological insulators. *Phys. Rev. Lett.*, v. 111, n. 10, p. 106802, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.106802>>.
- FUJITA, M. et al. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 65, n. 7, p. 1920–1923, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.65.1920>>.
- HAN, M. Y. et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 98, p. 206805, May 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/NOdoi/10.1103/PhysRevLett.98.206805>>.
- HAN, T.-H. et al. Graphene-based flexible electronic devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 118, p. 1 – 43, 2017. ISSN 0927-796X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X17300311>>.
- HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, v. 82, p. 3045, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>>.
- HE, J.; CHAI, Y.; LIAO, L. Focus on 2d materials beyond graphene. *Nanotechnology*, v. 29, n. 1, p. 010202, 2018. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/29/i=1/a=010202>>.
- HERNÁNDEZ, A. R.; LEWENKOPF, C. H. Finite-difference method for transport of two-dimensional massless dirac fermions in a ribbon geometry. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 86, p. 155439, Oct 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/NOdoi/10.1103/PhysRevB.86.155439>>.
- KAPLAN, D. B. A method for simulating chiral fermions on the lattice. *Phys. Lett. B*, Elsevier, v. 288, n. 3-4, p. 342–347, 1992. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0370-2693\(92\)91112-M](https://doi.org/10.1016/0370-2693(92)91112-M)>.
- KAPLAN, D. B.; SUN, S. Spacetime as a topological insulator: Mechanism for the origin of the fermion generations. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 181807, May 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.209901>>.

KARSTEN, L. H. Lattice fermions in euclidean space-time. *Phys. Lett. B*, v. 104, p. 315, 1981. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0370-2693\(81\)90133-7](https://doi.org/10.1016/0370-2693(81)90133-7)>.

KATSNELSON, M.; NOVOSELOV, K.; GEIM, A. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene. *Nat. Phys.*, v. 2, p. 620, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nphys384>>.

KIM, H. et al. All-graphene-battery: bridging the gap between supercapacitors and lithium ion batteries. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, p. 5278, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep05278>>.

KITTEL, C. *Introdução À Física Do Estado Sólido*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000.

KLEIN, O. Die reflexion von elektronen an einem potentialsprung nach der relativistischen dynamik von dirac. *Z. Phys.*, v. 53, p. 157, 1929. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01339716>>.

KOGUT, J. B.; SUSSKIND, L. Hamiltonian formulation of wilson's lattice gauge theories. *Phys. Rev. D*, v. 11, p. 395, 1975. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevD.11.395>>.

MCCANN, E.; FAL'KO, V. I. Symmetry of boundary conditions of the dirac equation for electrons in carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 16, n. 13, p. 2371, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/13/016>>.

NAKADA, K. et al. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 17954–17961, Dec 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/NOdoi/10.1103/PhysRevB.54.17954>>.

NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>>.

NETO, A. H. C.; NOVOSELOV, K. Two-dimensional crystals: Beyond graphene. *Materials Express*, v. 1, n. 1, p. 10–17, 2011. Disponível em: <<https://www.ingentaconnect.com/content/asp/me/2011/00000001/00000001/art00002>>.

NIELSEN, H. B.; NINOMIYA, M. Absence of neutrinos on a lattice:(i). proof by homotopy theory. *Nucl. Phys. B*, v. 185, p. 20, 1981. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0550-3213\(81\)90361-8](https://doi.org/10.1016/0550-3213(81)90361-8)>.

NIELSEN, H. B.; NINOMIYA, M. A no-go theorem for regularizing chiral fermions. *Phys. Lett. B*, v. 105, n. 2, p. 219 – 223, 1981. ISSN 0370-2693. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0370-2693\(81\)91026-1](https://doi.org/10.1016/0370-2693(81)91026-1)>.

NOVOSELOV, K. S. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 83, p. 837–849, Aug 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/NOdoi/10.1103/RevModPhys.83.837>>.

NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl0731872>>.

- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>.
- PANG, T. *Introduction to Computational Physics*. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1997. ISBN 0521481430.
- QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, v. 83, p. 1057, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1057>>.
- QUINN, H. R.; WEINSTEIN, M. New formulation for the lattice-fermion derivative: Locality and chirality without spectrum doubling. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 57, p. 2617–2620, Nov 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.2617>>.
- RESENDE, B. Messias de et al. Confinement and fermion doubling problem in dirac-like hamiltonians. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 96, p. 161113, Oct 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/NOdoi/10.1103/PhysRevB.96.161113>>.
- ROLDAN, R. et al. Theory of 2d crystals: graphene and beyond. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 46, p. 4387–4399, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C7CS00210F>>.
- SCHINDLER, F. et al. Higher-order topological insulators. *Science Advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 4, n. 6, 2018. Disponível em: <<http://advances.sciencemag.org/content/4/6/eaat0346>>.
- SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 97, p. 216803, Nov 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/NOdoi/10.1103/PhysRevLett.97.216803>>.
- STACEY, R. Eliminating lattice fermion doubling. *Phys. Rev. D*, American Physical Society, v. 26, p. 468–472, Jul 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevD.26.468>>.
- SUSSKIND, L. Lattice fermions. *Phys. Rev. D*, American Physical Society, v. 16, p. 3031–3039, Nov 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevD.16.3031>>.
- SVETITSKY, B. et al. Dynamical breaking of chiral symmetry in lattice gauge theories. *Phys. Rev. D*, American Physical Society, v. 22, p. 490–504, Jul 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevD.22.490>>.
- TAPASZTÓ, L. et al. Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 7, p. 397, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nnano.2008.149>>.
- TWORZYDLO, J.; GROTH, C. W.; BEENAKKER, C. W. J. Finite difference method for transport properties of massless dirac fermions. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 78, p. 235438, Dec 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.235438>>.
- VARJAS, D.; ROSDAHL, T. O.; AKHMEROV, A. R. Qsymm: algorithmic symmetry finding and symmetric hamiltonian generation. *New Journal of Physics*, v. 20, n. 9, p. 093026, 2018. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1367-2630/20/i=9/a=093026>>.

WAKABAYASHI, K. et al. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 8271–8282, Mar 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/NOdoi/10.1103/PhysRevB.59.8271>>.

WILSON, K. G. Confinement of quarks. *Phys. Rev. D*, v. 10, p. 2445, 1974. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevD.10.2445>>.

WINKLER, R. *Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems*. Springer Science & Business Media, 2003. v. 191. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/b13586>>.

YAZYEV, O. V.; KATSNELSON, M. I. Magnetic correlations at graphene edges: Basis for novel spintronics devices. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 100, p. 047209, Jan 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/NOdoi/10.1103/PhysRevLett.100.047209>>.

ZHOU, Y.-F. et al. Two-dimensional lattice model for the surface states of topological insulators. *Phys. Rev. B*, v. 95, p. 245137, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.245137>>.



# Apêndices



# APÊNDICE A – O método k.p

No Capítulo 2, vimos como utilizar a teoria de grupos e o método dos invariantes para obter Hamiltonianos efetivos. No Capítulo 3 aplicamos este método ao grafeno para estabelecer os Hamiltonianos efetivos e as condições de contorno. Complementarmente, é interessante compreender que o método dos invariantes é equivalente ao método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2007), que é muito mais conhecido na literatura. Assim, neste Apêndice faremos uma breve revisão do método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .

Primeiramente, partimos de um Hamiltoniano genérico de um cristal, definido pelo potencial periódico  $V(\vec{r})$ , tal que

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}, \quad (\text{A.1})$$

onde o primeiro termo é a energia cinética não-relativística, e o último termo o acoplamento spin-órbita. Este Hamiltoniano está definido no domínio da função de onda  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ . Porém, a periodicidade do potencial nos permite usar o teorema de Bloch (discutido na Seção 2.1.1.1), ou seja  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ , sendo  $n$  o índice de bandas,  $\vec{k}$  o quasi-momento, e  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  a função periódica de Bloch. Substituindo-se  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$  na equação de Schrödinger  $H\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ , obtemos a equação que  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  deve satisfazer,

$$H_k u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = [E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}] u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (\text{A.2})$$

$$H_k = \left[ \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \right] + \frac{\hbar \vec{k}}{m} \cdot \left( \vec{p} + \frac{\hbar}{4mc^2} \vec{\sigma} \times \nabla V \right), \quad (\text{A.3})$$

sendo que  $H_k$  é chamado de Hamiltoniano no ponto  $\vec{k}$ .

A primeira vista, esta equação parece mais complicada que a primeira. Porém nos trás a vantagem de escrever a equação para  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ , sendo que este está restrito ao domínio de uma cela unitária com condições de contorno periódicas. Adicionalmente, esta forma nos permitirá utilizar a teoria de perturbação de Löwdin, que descrevemos a seguir.

Nas próximas seções, usaremos a notação de bra e ket, tal que  $\langle \vec{r} | n, \vec{k} \rangle = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ .

## A.1 Expansão perturbativa de Löwdin

Antes de aplicar o particionamento de Löwdin ao método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , vamos introduzi-lo de forma genérica para um Hamiltoniano  $H = H^0 + H'$ . Neste,  $H^0$  deve ser entendido como o termo não-perturbado, cujos auto-estados são conhecidos e definidos por  $H^0 |m\rangle = \varepsilon_m |m\rangle$ . Assim, consideraremos  $H'$  como uma perturbação.

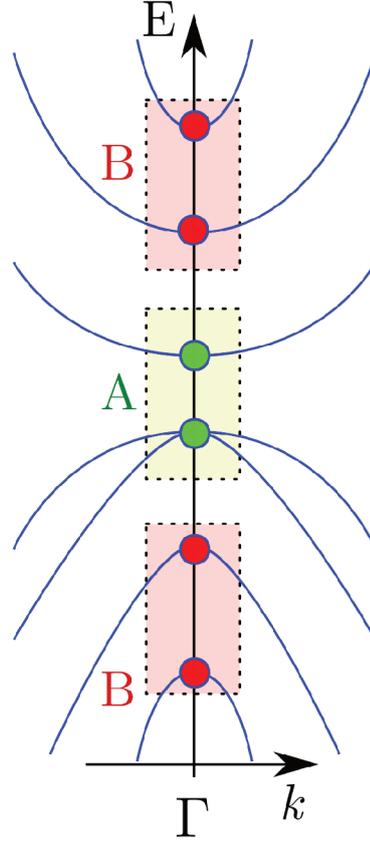


Figura 16 – Ilustração das bandas de energia de um cristal genérico. No ponto  $\Gamma$ , ou  $k = 0$ , destacamos os auto-estados de  $H_0$ , e os subdividimos no conjunto de interesse  $A$ , e no conjunto complementar  $B$ , que está separado de  $A$  por um  $gap$  de energia.

Na Fig. 16 ilustramos as bandas de um material arbitrário. Porém, por hora utilizaremos apenas os estados destacados pelos círculos sob o eixo  $k = 0$  ( $\Gamma$ ). Estes representam as soluções de  $H^0$ . Vamos supor que estejamos interessados em descrever o subespaço próximo aos estado demarcados como  $A$  (e.g., as bandas próximas ao nível de Fermi). Assim definimos o subespaço de interesse em termos dos auto-estados  $A = \{|m\rangle, |n\rangle, \dots\}$ , cujas auto-energias são  $\{\varepsilon_m, \varepsilon_n, \dots\}$ . O conjunto complementar de auto-estados  $B = \{|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots\}$ , com auto-energias  $\{\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta, \dots\}$  estão separados da região  $A$  por um  $gap$ , como ilustrado na Figura 16. Em termos destes conjuntos  $A$  e  $B$ , a expansão perturbativa de Löwdin (WINKLER, 2003) nos dá os elementos de matriz de um Hamiltoniano efetivo no subespaço  $A$ , sendo que o subespaço  $B$  aparece como acoplamentos efetivos<sup>1</sup>. Até segunda ordem na perturbação, os elementos de matriz  $\tilde{H}_{m,n}$ , para  $(m, n) \in A$ , são

$$\tilde{H}_{m,n} = H_{m,n}^0 + H'_{m,n} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in B} H'_{m,\alpha} H'_{\alpha,n} \left[ \frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_\alpha} + \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_\alpha} \right] + \dots, \quad (\text{A.4})$$

<sup>1</sup> Os estados do subespaço  $B$  contribuem de forma semelhante às transições virtuais na teoria de perturbação dependente do tempo.

sendo  $H_{m,n}^0 = \langle m | H^0 | n \rangle$ , e  $H'_{m,\alpha} = \langle m | H' | \alpha \rangle$ .

## A.2 Particionamento de Löwdin no método k.p

Para aplicar o particionamento de Löwdin aos cristais, precisamos identificar em  $H_k$  na Eq. (A.3) quais termos constituem  $H^0$  e  $H'$ . Vamos supor que nosso objetivo é obter um modelo efetivo para as bandas de um cristal em torno de um certo ponto  $\vec{k} = \vec{k}_0$ , então definimos  $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{\kappa}$ . Ou seja,  $\vec{\kappa}$  representa o deslocamento de  $\vec{k}_0$ . Aplicando esta definição na Eq. (A.3), identificaremos  $H^0 = H_{k_0}$  como o Hamiltoniano para  $\vec{\kappa} = 0$ , e a perturbação  $H' = H_k - H_{k_0}$  são os termos complementares, ou seja

$$H^0 = \left[ \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \right] + \frac{\hbar \vec{k}_0}{m} \cdot \left( \vec{p} + \frac{\hbar}{4mc^2} \vec{\sigma} \times \nabla V \right), \quad (\text{A.5})$$

$$H' = \frac{\hbar}{m} \vec{\kappa} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \vec{\kappa} \cdot (\vec{\sigma} \times \nabla V), \quad (\text{A.6})$$

sendo que o primeiro termo em  $H'$  dá origem ao nome do método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , enquanto o segundo é a correção devido ao acoplamento spin-órbita com  $\vec{\kappa} \neq 0$ . Já  $H^0$  possui contribuições da energia cinética, potencial cristalino  $V(\vec{r})$  e as contribuições de spin-órbita para  $\vec{\kappa} = 0$ .

É interessante que não precisamos saber resolver  $H^0$ , basta termos informações sobre seus auto-estados. Por exemplo, identificando qual é o grupo de simetria que mantém  $H^0$  invariante (ou seja, o grupo de simetria do cristal no ponto  $\vec{k}_0$ ), sabemos que os auto-estados pertencerão necessariamente às representações irredutíveis (IRREPS) do grupo (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2007; FAZZIO; WATARI, 2009). Podemos identificar quais destas IRREPS são relevantes conhecendo quais orbitais atômicos contribuem para as bandas que temos interesse<sup>2</sup>. Enfim, no que segue assumimos que conhecemos os auto-estados de  $H^0$ , ou pelo menos temos informações sobre suas simetrias.

## A.3 Exemplo: grafeno

Como vimos no texto principal desta dissertação, a rede cristalina do grafeno é invariante pelas simetrias do grupo  $D_{6h}$ . Porém, as bandas de interesse próximas ao nível de Fermi (cones de Dirac) são concentradas nos pontos  $K$ , que se transforma de acordo com o grupo  $D_{3h}$  (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2007; FAZZIO; WATARI, 2009). Sabemos que os estados destas bandas são constituídos de orbitais  $p_z$ , e são degenerados no ponto  $K$ . Como os orbitais  $p_z$  são ímpares perante uma operação de espelho  $M_z$  que leva  $z \rightarrow -z$ , a única representação irredutível do grupo  $D_{3h}$  que satisfaz estes critérios é

<sup>2</sup> Esta informação pode ser obtida experimentalmente (espectroscopia, ARPES, ...), ou de cálculos DFT. Em nosso grupo, obtemos estas informações dos resultados de DFT de nossos colaboradores do Grupo de Estrutura Eletrônica do INFIS/UFU.

a  $E''$ . Esta representação define as funções de base usadas nesta dissertação e ilustradas na Fig. 5, onde definimos que a função  $|\psi_A\rangle$  é dada por orbitais  $p_z$  centrados nos átomos da subrede<sup>3</sup>  $A$  com as fases de Bloch definidas na figura, e de forma equivalente,  $|\psi_B\rangle$  concentra-se nos átomos da rede  $B$ .

Assim, consideramos que  $|\psi_A\rangle$  e  $|\psi_B\rangle$  são soluções de  $H^0$  com energias  $\varepsilon_A = \varepsilon_B = 0$  (escolhendo nível de Fermi como referência). Sabemos que no grafeno o acoplamento spin-órbita é desprezível, então basta considerarmos  $H' = \hbar\vec{\kappa} \cdot \vec{p}/m$ . Por construção, o subespaço de interesse é dado por  $A = \{|\psi_A\rangle \text{ e } |\psi_B\rangle\}$ , e no caso deste exemplo não precisaremos definir o subespaço complementar, pois vamos parar em primeira ordem. Assim, a expansão de Löwdin para  $(m, n) \in A$ , e até primeira ordem em  $H'$ , fica

$$\tilde{H}_{m,n} \approx \frac{\hbar}{m} \vec{\kappa} \cdot \langle m | \vec{p} | n \rangle, \quad (\text{A.7})$$

pois  $\langle m | H^0 | n \rangle = \varepsilon_A \delta_{m,n}$ , e  $\varepsilon_A = 0$  devido a escolha de referência acima. Aqui  $\vec{p} = (p_x, p_y)$ . Agora basta analisar o elemento de matriz<sup>4</sup>  $\langle m | \vec{p} | n \rangle$ . Como o orbital  $p_z$  é par em  $x$  e  $y$ , temos  $\langle \psi_A | \vec{p} | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \vec{p} | \psi_B \rangle = 0$ . E como os auto-estados  $|\psi_A\rangle$  e  $|\psi_B\rangle$  estão relacionados por uma rotação  $C_{3z}$ , temos  $\langle \psi_A | p_x | \psi_B \rangle = i \langle \psi_A | p_y | \psi_B \rangle = mv_F$ , portanto

$$\tilde{H} = \frac{\hbar}{m} \begin{pmatrix} 0 & \vec{\kappa} \cdot \langle \psi_A | \vec{p} | \psi_B \rangle \\ \langle \psi_B | \vec{p} | \psi_A \rangle & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & \kappa_x - i\kappa_y \\ \kappa_x + i\kappa_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{\kappa}, \quad (\text{A.8})$$

sendo que as matrizes de Pauli  $\vec{\sigma}$  atuam no subespaço definido pelos auto-estados  $|\psi_A\rangle$  e  $|\psi_B\rangle$ .

Portanto, conseguimos obter o Hamiltoniano efetivo do grafeno,  $H = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{\kappa}$ , via método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . Enfatizamos que esta abordagem é equivalente ao método dos invariantes utilizado nesta dissertação. Ambos os métodos possuem vantagens e desvantagens. O método dos invariantes é mais fácil de ser aplicado, e fornece o Hamiltoniano efetivo para todas as ordens de perturbação de Löwdin. Em contra-partida, o método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  fornece expressões fechadas, em termos dos elementos de matriz, para os coeficientes do Hamiltoniano. Por exemplo, na dissertação definimos  $v_F$  como uma constante desconhecida que multiplica o termo linear do Hamiltoniano obtido pelo método dos invariantes. Porém, aqui vemos que  $v_F = \langle \psi_A | p_x | \psi_B \rangle / m$ . Assim, os dois métodos se complementam.

<sup>3</sup> Cuidado para não confundir o nome das subredes  $A$  e  $B$  com os subespaços  $A$  e  $B$  de Löwdin.

<sup>4</sup> Em modelos mais gerais, estes elementos de matriz dão origem aos parâmetros de Kane e Luttinger, veja (WINKLER, 2003).

# APÊNDICE B – Códigos-fonte

Neste apêndice listamos os códigos-fontes Python utilizados nesta Dissertação.

## B.1 Metodo dos invariantes via pacote Python QSymm

O pacote Python `QSymm` (VARJAS; ROSDAHL; AKHMEROV, 2018) tem como uma de suas funcionalidades o método dos invariantes. O mecanismo de funcionamento é idêntico ao que apresentamos na Seção 2.1.3 e utilizamos na Seção 3.1 para obter o Hamiltoniano efetivo para a monocamada de grafeno. Posteriormente, uma vez compreendido o funcionamento do método dos invariantes, utilizamos os códigos abaixo para obter os termos quadráticos dos Hamiltonianos da monocamada e das nanofitas de zigzag e armchair.

O pacote `QSymm` funciona com base em duas funções elementares. Primeiro, nos códigos abaixo o comando `qsymm.PointGroupElement` recebe como entrada as matrizes  $pU = D^\psi(R)$  e  $pR = D^k(R)$  para cada elemento de simetria. Adicionalmente, o segundo parâmetro (True/False) diz se a operação de simetria é unitária (False) ou anti-unitária (True), sendo que neste último caso a operação também incluirá uma conjugação complexa (e.g. simetria de reversão temporal). Por fim, o terceiro parâmetro (True/False) diz se a operação de simetria deve comutar (False) ou anticomutar (True) com o Hamiltoniano. Assim, usamos o comando `PointGroupElement` para inicializar todas as operações de simetria do grupo em questão. Na sequência, o comando `qsymm.continuum_hamiltonian` busca as formas matriciais para cada potência de  $k_x$  e  $k_y$  que comutem com as operações listadas. Para mais informações sobre o pacote, podemos acessar a referência (VARJAS; ROSDAHL; AKHMEROV, 2018) ou a página web com a documentação<sup>1</sup>.

A saída do programa é gerada pelo comando `qsymm.display_family`, que imprime na tela as matrizes permitidas por simetria para cada potência de  $k_x$  e  $k_y$ . Assim, por exemplo, para a monocamada obtemos

$$\begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.1})$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -ik_x^2 + 2k_x k_y + ik_y^2 \\ +ik_x^2 + 2k_x k_y - ik_y^2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.2})$$

tal que o Hamiltoniano da monocamada, Equação (3.44), é obtido considerando uma combinação linear destas matrizes em termos das constantes indefinidas  $\hbar v_F$  e  $m$ , res-

<sup>1</sup> <https://gitlab.kwant-project.org/qt/qsymm>

pectivamente. Lembrando que o método dos invariantes não nos fornece o valor destas constantes. Para obter estes valores, devemos comparar as relações de dispersão com dados experimentais, resultados DFT, ou complementar o desenvolvimento com o método k.p.

### B.1.1 Código QSymm para monocamada de grafeno

O código abaixo foi utilizado para gerar o Hamiltoniano dado na equação (3.44).

```
import numpy as np
import sympy as sp
sp.init_printing(print_builtin=True)
import tinyarray as ta
import qsymm

# matrizes de Pauli
s0 = np.array([[1, 0],[0, 1]])
sx = np.array([[0, 1],[1, 0]])
sy = np.array([[0, -1j],[1j, 0]])
sz = np.array([[1, 0],[0, -1]])

# Mz
pU = -s0 # representacao D^psi
pR = s0 # representacao D^k
Mz = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# Mx
pU = -sy # representacao D^psi
pR = -sz # representacao D^k
Mx = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# C2y
pU = sy # representacao D^psi
pR = -sz # representacao D^k
C2y = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# C3z
sphi = 2*sp.pi/3 # sympy requer phi algebrico
phi = 2*np.pi/3 # numpy requer phi numerico
pU = np.array([[np.exp(1j*phi), 0], [0, np.exp(-1j*phi)]]) # representacao D^psi
pR = sp.Matrix([[sp.cos(sphi), -sp.sin(sphi)], [sp.sin(sphi), sp.cos(sphi)
]]) # representacao D^k
C3z = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# S3z
sphi = 2*sp.pi/3 # representacao D^psi
phi = 2*np.pi/3 # representacao D^k
```

```

pU = -np.array([[np.exp(1j*phi), 0], [0, np.exp(-1j*phi)]]) # wave-function
      basis
pR = sp.Matrix([[sp.cos(sphi), -sp.sin(sphi)], [sp.sin(sphi), sp.cos(sphi)
      ]]) # k-basis
S3z = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# quiralidade
pU = sz # representacao D^psi
pR = s0 # representacao D^k
chi = qsymm.PointGroupElement(pR, False, True, pU)

# lista de simetrias a serem consideradas
symmetries = [Mz, Mx, C2y, C3z, S3z, chi]

dim = 2 # dimensoes = 2 = (kx, ky)
total_power = 2 # maior potencia de k a ser considerada

Hamiltonian_family = qsymm.continuum_hamiltonian(symmetries, dim,
      total_power, prettify=True)

qsymm.display_family(Hamiltonian_family)

```

## B.1.2 Código QSymm para nanofita tipo zigzag

O código abaixo foi utilizado para gerar o Hamiltoniano dado na equação (3.90).

```

import numpy as np
import sympy as sp
sp.init_printing(print_builtin=True)
import tinyarray as ta
import qsymm

# matrizes de Pauli
s0 = np.array([[1, 0],[0, 1]])
sx = np.array([[0, 1],[1, 0]])
sy = np.array([[0, -1j],[1j, 0]])
sz = np.array([[1, 0],[0, -1]])

# Mz
pU = -s0 # representacao D^psi
pR = s0 # representacao D^k
Mz = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# Mx
pU = -sy # representacao D^psi
pR = -sz # representacao D^k
Mx = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

```

```

# C2y
pU = sy # representacao D^psi
pR = -sz # representacao D^k
C2y = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# quiralidade
pU = sz # representacao D^psi
pR = s0 # representacao D^k
chi = qsymm.PointGroupElement(pR, False, True, pU)

# lista de simetrias a serem consideradas
symmetries = [Mz, Mx, C2y, chi]

dim = 2 # dimensoes = 2 = (kx, ky)
total_power = 2 # maior potencia de k a ser considerada

Hamiltonian_family = qsymm.continuum_hamiltonian(symmetries, dim,
    total_power, prettify=True)

qsymm.display_family(Hamiltonian_family)

```

### B.1.3 Código QSymm para nanofita tipo armchair

O código abaixo foi utilizado para gerar o Hamiltoniano dado nas equações (3.94) e (3.95).

```

import numpy as np
import sympy as sp
sp.init_printing(print_builtin=True)
import tinyarray as ta
import qsymm

# matrizes de Pauli
s0 = np.array([[1, 0],[0, 1]])
sx = np.array([[0, 1],[1, 0]])
sy = np.array([[0, -1j],[1j, 0]])
sz = np.array([[1, 0],[0, -1]])
zr = 0*s0

# Mz
pU = np.block([[ -s0, zr ],[ zr, -s0 ]]) # representacao D^psi
pR = s0 # representacao D^k
Mz = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# Mx
pU = np.block([[ -sy, zr ],[ zr, -sy ]]) # representacao D^psi

```

```

pR = -sz # representacao D^k
Mx = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# C2y
pU = np.block([[sy, zr],[zr, sy]]) # representacao D^psi
pR = -sz # representacao D^k
C2y = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# My
pU = np.block([[zr, s0],[s0, zr]]) # representacao D^psi
pR = sz # representacao D^k
My = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# i
pU = np.block([[zr, sy],[sy, zr]]) # representacao D^psi
pR = -s0 # representacao D^k
inv = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# C2x
pU = np.block([[zr, -s0],[-s0, zr]]) # representacao D^psi
pR = sz # representacao D^k
C2x = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# C2z
pU = np.block([[zr, -sy],[-sy, zr]]) # representacao D^psi
pR = -s0 # representacao D^k
C2z = qsymm.PointGroupElement(pR, False, False, pU)

# simetria de reversao temporal
pU = np.block([[zr, sz],[sz, zr]]) # representacao D^psi
pR = s0 # representacao D^k
TRS = qsymm.PointGroupElement(pR, True, False, pU)

# quiralidade
pU = np.block([[sz, zr],[zr, sz]]) # representacao D^psi
pR = s0 # representacao D^k
chi = qsymm.PointGroupElement(pR, False, True, pU)

# lista de simetrias a serem consideradas
symmetries = [Mz, Mx, C2y, My, inv, C2x, C2z, TRS, chi]

dim = 2 # dimensoes = 2 = (kx, ky)
total_power = 2 # maior potencia de k a ser considerada

Hamiltonian_family = qsymm.continuum_hamiltonian(symmetries, dim,
    total_power, prettify=True)

```

```
qsymm.display_family(Hamiltonian_family)
```

## B.2 Diagonalização numérica via diferenças finitas

Nos códigos abaixo utilizamos o método de diferenças finitas para escrever os Hamiltonianos quadráticos das nanofitas zigzag e armchair na base formada pelo produto tensorial dos orbitais ( $\psi_A, \psi_B$ ) e das coordenadas discretas. Então, a forma matricial dos Hamiltonianos é diagonalizada utilizando o pacote `numpy`, e a figura final gerada pelo pacote `matplotlib`.

### B.2.1 Código para modelo zigzag k-quadrático

Abaixo listamos o código Python utilizado para diagonalizar o modelo quadrático da nanofita tipo zigzag, Figura 13.

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

# Constantes
a0 = 0.142 # [nm] distancia entre primeiros vizinhos
hbar = 0.6582119514 # [meV.ps] constante de Planck/2pi
vf = 1e3 # [nm/ps] velocidade de Fermi
Dk = (2*np.pi)/(3*np.sqrt(3)*a0) # [1/nm] Delta K = distancia K e K'

L = (35)*a0 # [nm] largura W da nanofita zigzag

# Discretizacao espacial - eixo x
Nx = 200 # numero de pontos no eixo x
x = np.linspace(0, L, Nx) # vetor de pontos x
dx = x[1]-x[0] # passo de discretizacao

# Discretizacao do eixo ky [1/nm]
Nky = 101 # numero de pontos no eixo ky
q0 = 4 # calcular banda no interval -q0 < ky < Dk+q0
ky = np.linspace(-q0, Dk+q0, Nky) # vetor de pontos ky

# massa de Wilson
dE = 6*(1e3) # [meV] intervalo de energia de interesse
Mx1 = ((hbar*vf)**2)/dE; # limite superior
Mx2 = 0.5*dE*dx**2; # limite inferior
Mx = -(Mx1+Mx2)/2; # usar media dos limites

# Definicao das matrizes
Ix = np.eye(Nx) # identidade no espaco x discretizado
```

```

# matrizes auxiliares na construcao de kx e kx^2 via diferencas finitas
Diag = np.diag(np.ones(Nx))
UpperDiag = np.diag(np.ones(Nx-1), k = 1 )
LowerDiag = np.diag(np.ones(Nx-1), k =-1 )

# operadores kx e kx^2 via diferencas finitas
kx = (-1j/(2*dx))*(UpperDiag - LowerDiag)
kx2 = -(UpperDiag -2*Diag + LowerDiag)/(dx**2)

# matrizes de Pauli
sigx = np.array([[0,1],[1,0]])
sigy = np.array([[0, -1j], [1j, 0]])
sigz = np.array([[1, 0], [0, -1]])

#####
## Funcao evals
##     ky : escalar, valor de ky a ser usado
##     vecs : True/False,
##           se True, calcula autovalores e autovetores
##           se False (padrao), calcula apenas autovalores
#####
def evals(ky, vecs=False):
    # Nesta dissertacao consideramos o caso mais simples
    Delta = 0
    hvx = hbar*vf
    hvy = hbar*vf

    H = Delta*np.kron(sigy, Ix) # termo Delta*sigma_y
    H += hvy*(ky-(ky**2)/Dk)*np.kron(sigy, Ix) # termos ky linear e
        quadratico
    H += hvx*np.kron(sigx, kx) # termo linear em kx
    H += 0.5*Mx*np.kron(sigy, kx2) # termo de Wilson, quadratico em kx

    # retorna autovalores e autovetores de acordo com opcao em vecs
    if vecs==False:
        return( np.linalg.eigvalsh(H) )
    else:
        return( np.linalg.eigh(H) )

#####
# Final da funcao evals
#####

# calcula autovalores para cada ky no vetor qy
autoval = np.array([]) # inicializa vetor para armazenar resultados
for ky in qy: # loop
    eigval = evals(ky) # calcula autovalores para um dado ky
    # e anexa resultados no vetor autoval

```

```

    autoval = np.append(autoval, eigval)
# reconstrói autoval na forma de matrix compatível com Matplotlib
autoval = autoval.reshape((Nqy, 2*Nx))

# plota figura com estrutura de bandas
# e salva no arquivo zigzag.png
plt.figure(figsize=(8,8))
plt.plot(qy, (autoval/1000), color='black');
plt.ylim([-2.5,2.5]);
plt.xlabel(R"$k_y$ [nm-1]");
plt.ylabel(R"$E(k_y)$ [eV]");
plt.tight_layout();
plt.savefig("zigzag.png")
plt.show()

```

## B.2.2 Código para modelo armchair k-quadrático

Abaixo listamos o código Python utilizado para diagonalizar o modelo quadrático da nanofita tipo armchair, Figura 14.

```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

# Constantes
a0 = 0.142 # [nm] distancia entre primeiros vizinhos
hbar = 0.658211951 # [meV.ps] constante de Planck/2pi
vf = 1e3 # [nm/ps] velocidade de Fermi

L = 39*np.sqrt(3.0)*a0/2 # [nm] largura L da nanofita armchair

# constante lambda da condicao de Brey-Fertig
lbd = 1.0/np.tan(2*np.pi*np.sqrt(3.0)*L/(9.0*a0))
# possiveis valores lbd = 1/tan(n*pi/3) = 0.577, -0.577, infinity
if np.abs(lbd) > 100:
    lbd = 5 # caso infinito, usar valor alto, mas finito

# Discretizacao espacial - eixo x
Ny = 201 # numero de pontos no eixo y
y = np.linspace(0, L, Ny) # vetor de pontos x
dy = y[1]-y[0] # passo de discretizacao

# Discretizacao do eixo kx [1/nm]
Nqx = 101 # numero de pontos no eixo kx
q0 = 4 # calcular banda no interval -q0 < kx < +q0
qx = np.linspace(-q0, q0, Nqx) # vetor de pontos kx

```

```

# massa de Wilson
dE = 6*(1e3) # [meV] intervalo de energia de interesse
My1 = ((hbar*vf)**2)/dE; # limite superior
My2 = 0.5*dE*dy**2; # limite inferior
Mw = -(My1+My2)/2; # usar media dos limites

# Definicao das Matrizes
Iy = np.eye(Ny) # identidade no espaco y discretizado

# matrizes auxiliares na construcao de ky e ky^2 via diferencas finitas
Diag = np.diag(np.ones(Ny))
UpperDiag = np.diag(np.ones(Ny-1), k = 1 )
LowerDiag = np.diag(np.ones(Ny-1), k =-1 )

# operadores ky e ky^2 via diferencas finitas
ky = (-1j/(2*dy))*(UpperDiag - LowerDiag)
ky2 = -(UpperDiag -2*Diag + LowerDiag)/(dy**2)

# matrizes de Pauli
sigx = np.array([[0,1],[1,0]])
sigy = np.array([[0, -1j], [1j, 0]])
sigz = np.array([[1, 0], [0, -1]])

#####
## Funcao evals
##      kx : escalar , valor de kx a ser usado
##      vecs : True/False ,
##            se True, calcula autovalores e autovetores
##            se False (padrao), calcula apenas autovalores
#####
def evals(kx, vecs=False):

    # Termo linear do Hamiltoniano, usando vx=vy=vf
    zero = np.zeros([2*Ny, 2*Ny])
    Hk = hbar*vf*(np.kron(sigx, kx*Iy) + np.kron(sigy, ky))
    Hk1 = hbar*vf*(np.kron(sigx, kx*Iy) - np.kron(sigy, ky))
    Hline = np.block([[Hk, zero],[zero, Hk1]])

    # Termo Quadratico do Hamiltoniano
    s = +1
    Mc = np.block([[lbd*sigy, s*np.sqrt(1+lbd*lbd)*sigy],[s*np.sqrt(1+lbd*
        lbd)*sigy, lbd*sigy]])
    Hquad = (0.5)*Mw*np.kron(Mc, ky2) # termo de Wilson

    # Hamiltonian completo

```

```

H = Hline + Hquad

# retorna autovalores e autovetores de acordo com opcao em vecs
if vecs==False:
    return( np.linalg.eigvalsh(H) )
else:
    return( np.linalg.eigh(H) )
#####
# Final da funcao evals
#####

# calcula autovalores para cada kx no vetor qx
autoval = np.array([]) # inicializa vetor para armazena resultados
for kx in qx: # loop
    eigval = evals(kx) # calcula autovalores para um dado ky
    # e anexa resultados no vetor autoval
    autoval = np.append(autoval, eigval)
# reconstoi autoval na forma de matrix compativel com Matplotlib
autoval = autoval.reshape((Nqx, 4*Ny))

# plota figura com estrutura de bandas
# e salva no arquivo armchair.png
plt.figure(figsize=(8,8))
plt.plot(qx, (autoval/1000), color='black');
plt.ylim([-2.5,2.5]);
plt.xlabel(R"$k_y$ [nm-1]");
plt.ylabel(R"$E(k_y)$ [eV]");
plt.tight_layout();
plt.savefig("armchair.png")
plt.show()

```