



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

GRUPO DE TEORIA DA MATÉRIA CONDENSADA



SOFIA MAGALHÃES CUNHA

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE FIOS QUÂNTICOS DE
SEMICONDUCTORES ANISOTRÓPICOS E DINÂMICA DE PACOTES
DE ONDA EM MONOCAMADA DE FÓSFORO NEGRO**

FORTALEZA

2017

SOFIA MAGALHÃES CUNHA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE FIOS QUÂNTICOS DE SEMICONDUTORES
ANISOTRÓPICOS E DINÂMICA DE PACOTES DE ONDA EM MONOCAMADA DE
FÓSFORO NEGRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. João Milton Pereira Júnior

Coorientador: Dr. Diego Rabelo da Costa

FORTALEZA
2017

SOFIA MAGALHÃES CUNHA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE FIOS QUÂNTICOS DE SEMICONDUTORES
ANISOTRÓPICOS E DINÂMICA DE PACOTES DE ONDA EM MONOCAMADA DE
FÓSFORO NEGRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 13/09/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Milton Pereira Junior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Silvia Helena Roberto de Sena
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia
Afro-Brasileira (UNILAB)

Dr. Diego Rabelo da Costa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

- C98p Cunha, Sofia Magalhães.
Propriedades eletrônicas de fios quânticos de semicondutores anisotrópicos e dinâmica de pacotes de onda em monocamada de fósforo negro / Sofia Magalhães Cunha. – 2017.
68 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Prof. João Milton Pereira Junior.
Coorientação: Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa.
1. fosforeno. 3. fios quânticos anisotrópicos. 4. modelo contínuo. 5. zitterbewegung. I. Título.
CDD 530
-

*A Deus e aos Meus
Pais*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois até aqui Ele tem me ajudado e me abençoado.

Gostaria de agradecer ao meu namorado e melhor amigo Pedro Henrique, que me apoiou durante todo o mestrado, me aconselhou e me ajudou a manter a calma sempre que eu ficava estressada, o que não foi raro e que tem sido e vai continuar sendo minha melhor companhia.

Aos meus pais Almir e Joana por sempre me apoiarem nas minhas decisões, pelo suporte e conselhos. Ao meu irmão Matheus pelo apoio sempre que possível. Pelos momentos de descontração em casa agradeço a minha cadela Laika. Agradeço as minhas tias Regina, Teresinha e ao meu tio Anastacio por sempre se interessarem pela minha caminhada nos estudos desde que eu era criança e contribuíram muito para minha formação.

Agradeço imensamente meu orientador, professor João Milton por ter me acolhido da melhor forma no seu grupo de pesquisa e por confiar na minha capacidade de pesquisa e trabalho. Agradeço ao meu co-orientador e amigo, Dr. Diego Rabelo pela sua indispensável ajuda e apoio desde que eu entrei no grupo, sempre tirando minhas dúvidas, me inserindo nos temas de pesquisa do grupo, pelos conselhos, pelo estímulo e por ter arranjado o computador para trabalhar, apoio que sempre serei grata.

Aos meus amigos desde a graduação Nathan e Michel que sempre me ajudam quando eu fico perdida nos problemas computacionais, Bianca que mesmo distante sempre me apoia e tem interesse em saber como andam os trabalhos, aos meus colegas de turma Emanuel (Nena), Fernando Almeida, Raul Peixoto, Everton Almeida, Débora Gomes, Adailton, Matheus Pinehiro, Leylanne, Nicolás e Lucas Miranda. Aos colegas do GTMC: Danilo, Jorge Luiz (Negão), Jorge Coelho, Davi e André pelos momentos de brincadeira e aos demais colegas do GTMC que mesmo não ficando na mesma sala de trabalho me ajudam tirando dúvidas sobre os assuntos, em especial ao Gabriel que me esclareceu muitas dúvidas.

Também gostaria de agradecer ao professor Raimundo, mesmo muito ocupado, sempre me deu conselhos, me ajudou nos meus dilemas sobre a vida profissional e sempre está disposto a ajudar. Ao professor Carlos Alberto que me orientou na graduação e início de mestrado e me inseriu no meio científico. Aos professores Andrey e Jeanlex pelas sugestões que me ajudaram a melhorar o trabalho. Agradeço ao Departamento de Física pelo apoio e ao CNPq pelo investimento financeiro nesse projeto.

RESUMO

Neste trabalho discutimos algumas propriedades eletrônicas de monocamada de fósforo negro (fosforeno) a partir do modelo tight-binding e da aproximação do contínuo. Fizemos uma descrição analítica sobre fios quânticos anisotrópicos não-alinhados ao eixo de anisotropia do material e determinamos o espectro de energia do sistema. Em seguida, analisamos a dependência do espectro de energia em função do ângulo de rotação do fio e de sua largura. Em relação as propriedades de transporte, apresentamos a técnica *Split-operator* e aplicamos-a para o caso do fosforeno a fim de descrever a propagação do pacote de ondas simulando o transporte eletrônico nessa estrutura. Analisando a dinâmica de pacotes de ondas em fosforeno, verificamos o efeito análogo ao *zitterbewegung* em determinadas direções de propagação e diferentes pseudospins.

Palavras-chave: fosforeno. fios quânticos anisotrópicos. modelo contínuo. *zitterbewegung*

ABSTRACT

In this work we discuss some electronic properties monolayer black phosphorous (phosphorene) within the tight-binding model and the continuum approximation. We did an analytical description of anisotropic quantum wires not aligned to the axis of anisotropy of the material and determined the energy spectrum of the system. Next, we analyze the dependence of the energy spectrum as a function of the rotation angle of the wire and its width. In relation to transport properties, we present the Split-operator technique and apply it to the case of phosphorene in order to describe the propagation of wave packet simulating the electronic transport in this structure. By analyzing the wave packet dynamics in phosphorene, we verified an effect analogous to the *zitterbewegung* in certain directions of propagation and different pseudospins.

Keywords: phosphorene. anisotropic quantum wires. continuum approximation. *zitterbewegung*

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Tabela composta pelos resultados do $\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$ obtidos a partir da representação de Heisenberg para diferentes valores das constantes de c_1 e c_2 que determinam a polarização inicial do pseudospin. O símbolo de diferente (igual) significa dizer que o valor esperado não será (será) nulo. 20
- Tabela 2 – Parâmetros para o fosforeno. 31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Surgimento dos semicondutores bidimensionais	10
1.2	Fósforo negro	12
1.2.1	Obtenção do fosforeno	12
1.2.2	Estrutura eletrônica do fósforo negro	14
1.3	Dinâmica de pacote de onda e efeito <i>zitterbewegung</i>	17
1.4	Escopo do trabalho	21
2	MODELO TEÓRICO	22
2.1	Modelo Tight-binding	22
2.1.1	Modelo Tight-binding para o fosforeno	23
2.2	Modelo contínuo para fosforeno	29
2.2.1	Autoestados para o modelo contínuo	32
2.3	Modelo de Massa Efetiva para o fosforeno	33
2.4	Modelo numérico: técnica Split-operator	34
2.4.1	Técnica <i>Split-operator</i> para sistemas com dependência de spin	38
2.4.2	Técnica <i>Split-operator</i> aplicada ao fosforeno	40
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
3.1	Sistemas Clássicos Anisotrópicos	43
3.1.1	Resultados para o fio quântico anisotrópico	45
3.2	Propagação de pacotes de onda em monocamada de fósforo negro	49
3.2.0.1	<u>Caso $c_1 = 0$ $c_2 = 1$</u>	50
3.2.0.2	<u>Caso $c_1 = 1$ $c_2 = 1$</u>	54
3.2.0.3	<u>Caso $c_1 = 1$ $c_2 = i$</u>	56
4	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	60
	APÊNDICE A - DECOMPOSIÇÃO DO TERMO EXPONENCIAL PARA O OPERADOR EVOLUÇÃO TEMPORAL	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

1.1 Surgimento dos semicondutores bidimensionais

Uma nova classe de materiais surge com a obtenção do grafeno em 2004 quando pesquisadores da universidade de Manchester conseguiram isolar uma folha de carbono da estrutura do grafite por um método denominado de clivagem micromecânica[1]. Essa técnica consiste primeiramente na separação por meio de fitas adesivas das camadas de um cristal de grafite seguida pela fricção dessa amostra sobre um substrato de óxido de silício SiO_2 .

O grafeno é um material estritamente bidimensional constituído de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal, onde cada átomo está ligado a três primeiros vizinhos por meio de ligações σ (fortes), as quais resultam da hibridização do tipo sp^2 entre os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ parcialmente preenchidos com três dos quatro elétrons de valência, enquanto o orbital p_z fica perpendicular ao plano que contém as ligações σ . As importantes propriedades eletrônicas do grafeno devem-se ao fato que cada átomo de carbono possui um orbital parcialmente preenchido o qual se superpõe ao orbital do átomo vizinho, nesse tipo de ligação (ligação fraca ou ligação π) os elétrons são quase livres e são os responsáveis pelas propriedades de transporte de carga desse material[2].

Podemos observar propriedades peculiares em amostras de grafeno como a alta mobilidade eletrônica mesmo quando quimicamente ou eletronicamente dopadas, o que difere de alguns semicondutores que têm sua mobilidade reduzida quando dopados[3]. Também podemos observar: o fenômeno de Zitterbewegung, que consiste na oscilação do centro de massa de um pacote de onda[4, 5], efeito Hall Quântico Anômalo[6] e o tunelamento de Klein, no qual um elétron consegue ultrapassar com probabilidade igual a 1 qualquer barreira de potencial quando sua incidência é normal. Tais fenômenos são possíveis porque os portadores de carga no grafeno, a baixas energias, obedecem à equação de Dirac para partículas relativísticas sem massa e com velocidade 300 vezes menor que a da luz no vácuo (chamada de velocidade de Fermi)[7].

A busca pela obtenção de outros materiais bidimensionais estáveis tem aumentado desde o surgimento do grafeno, como exemplo temos os dicalcogenetos de metais de transição (TMD's)[8, 9][10], o siliceno[11, 12, 13], germaneno[13, 14] e mais recentemente o fosforeno[15, 16].

Os materiais pertencentes à categoria dos TMD's possuem fórmula química MX_2 e são formados pela ligação covalente entre um metal de transição (Mo, W, etc.),

representado por M e um calcogênio (S, Se, Te), representado por X[8], conforme mostrado na figura (1). A partir de 2010 materiais dessa categoria começaram a ser obtidos, como o dissulfeto de molibdênio (MoS_2)[17, 18], monocamadas de dissulfeto de tungstênio (WS_2)[18], disseleneto de molibdênio (MoSe_2)[18] e disseleneto de tungstênio (WSe_2)[18].

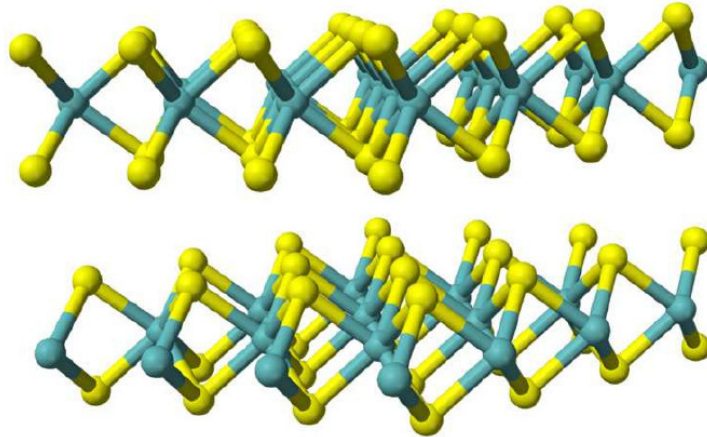


Figura 1 – Fonte:[8].Empilhamento típico de uma rede de átomos de dicalcogeneto de metais de transição (TMD's), onde os átomos amarelos são os calcogênios e os verdes são metais de transição.

O siliceno e germaneno, análogos ao grafeno, consistem de uma única camada formada por átomos de silício e germânio, respectivamente[11, 13]. Diferente do grafeno, essas estruturas possuem redes não-planares, como podemos ver na figura (2).



Figura 2 – Fonte:[12].Vista lateral de uma rede de siliceno com altura h de curvatura da rede.

Mais recentemente, em 2014, um grupo de pesquisadores da universidade da Carolina do Norte conseguiu obter monocamadas de fósforo negro (fosforeno) a partir da técnica de clivagem micromecânica[19], a mesma utilizada para obtenção do grafeno. Diferente do grafeno, o fosforo negro possui gap direto e seu valor de energia é ajustável com o número de camadas[19], além disso apresenta anisotropia[20] e alta mobilidade eletrônica[21, 20], como será discutido nas seções seguintes. Devido a essas e muitas outras propriedades, o fosforeno apresenta-se como um material bastante promissor na área de nanotecnologia, sendo por isso o foco de estudo desta dissertação.

1.2 Fósforo negro

O fósforo é um elemento não-metálico que não é encontrado livremente na natureza por ser altamente reativo, oxidando-se de forma rápida ao entrar em contato com o oxigênio do ar atmosférico. É um componente essencial para o metabolismo, além de ser importante para o desenvolvimento e manutenção da estrutura óssea, estando também presente no RNA e DNA. O fósforo negro é o alótropo mais estável do fósforo e foi primeiramente obtido em 1914 a partir do fósforo branco sob alta pressão e alta temperatura[22, 23]. Similar ao grafite, é uma estrutura disposta em camadas rugosas ligadas por interação de van der Waals[24]. Estudos prévios mostram que esse material apresenta transformações de fase na sua estrutura[25, 26], supercondutividade a altas pressões sob temperatura T_c acima de 10K[27, 28] e a baixas temperaturas a condutividade é dominada por buracos[23, 25, 29].

Assim como o grafeno é uma camada isolada obtida a partir do grafite, podemos isolar uma camada do fósforo negro e obter o fosforeno[16, 30]. Nessa estrutura os átomos de fósforo são ligados de forma covalente aos três átomos vizinhos. Diferentemente do grafeno, o fosforeno tem hibridização sp^3 dos orbitais atômicos 3s e 3p o que explica a superfície rugosa do material¹, conforme mostra a figura (3).

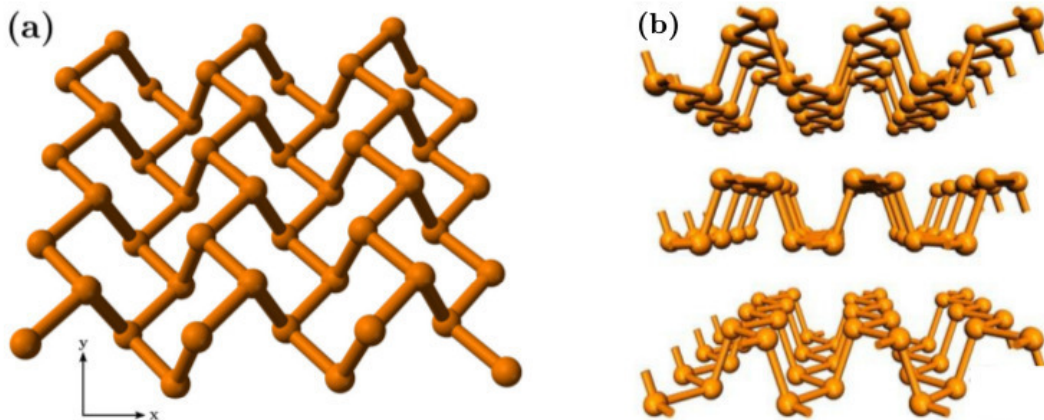


Figura 3 – Fonte:[31].a) Monocamada de fósforo negro; b) vista lateral de três monocamadas de fósforo negro empilhadas.

1.2.1 Obtenção do fosforeno

A técnica utilizada para isolar pela primeira vez uma monocamada de fósforo negro foi a de clivagem micromecânica[19]. Nesse trabalho os pesquisadores usaram uma placa de silício de 300 nm revestida com SiO_2 como substrato[19] como mostrado na figura (4).

¹A configuração eletrônica do fosforeno é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

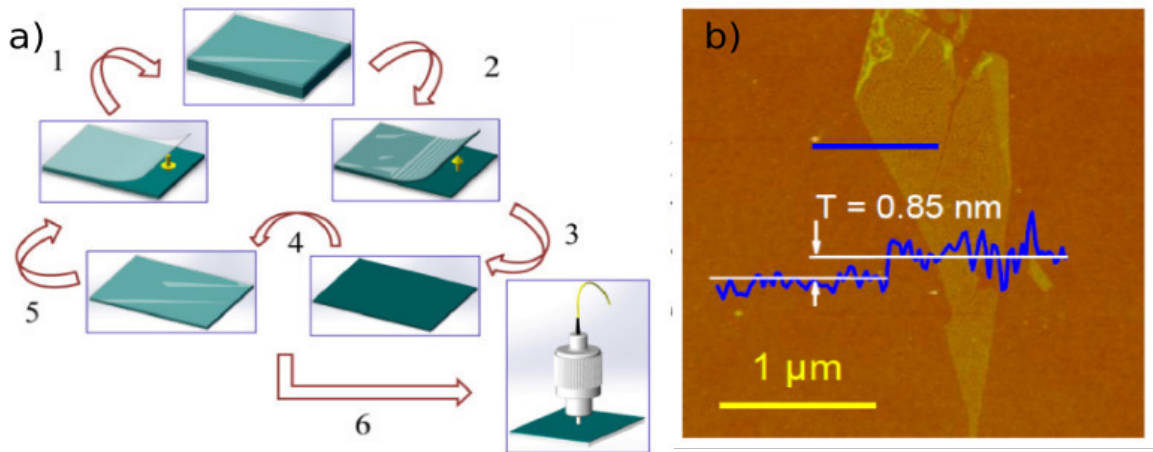


Figura 4 – a) Processo de clivagem micromecânica[16]; b) Imagem microscópica de força atômica de monocamada de fósforo negro de espessura 0.85 nm obtida por clivagem micromecânica[19].

Apesar de ser um método simples esse tipo de clivagem disponibiliza quantidades suficientes apenas para fins acadêmicos[30]. Por essa razão existem também métodos de obtenção de fosforeno em escalas industriais, como *CVD* (*chemical vapor deposition*) e *liquid exfoliation* (esfoliação líquida)[32]. A técnica *CVD* é um método no qual um substrato é exposto a um reagente e sofre decomposição na superfície do substrato. Essa técnica foi aplicada para obtenção do fosforeno por meio da decomposição do fósforo vermelho em uma superfície de silício, conforme mostra a figura (5 a)) originando o filme fino desejado[33]. Já a técnica *Liquid Exfoliation* consiste na imersão de um material de camadas em um solvente o que provoca um enfraquecimento das ligações fora do plano do material, em seguida tais ligações são expostas a frequências ultra-sônicas que deslocam ou esfoliam esses filmes[15, 34, 35]. No trabalho[15] amostras de fósforo negro foram imersas em isopropanol e colocadas em uma placa de silício, conforme mostrado na figura (5 b) e c)). Esses métodos podem ser divididos em *top-down*, onde camadas de amostra são retirados (clivagem micromecânica e *liquid exfoliation*), e *bottom-up* no qual camadas do material são adicionadas a um substrato (*CVD*).

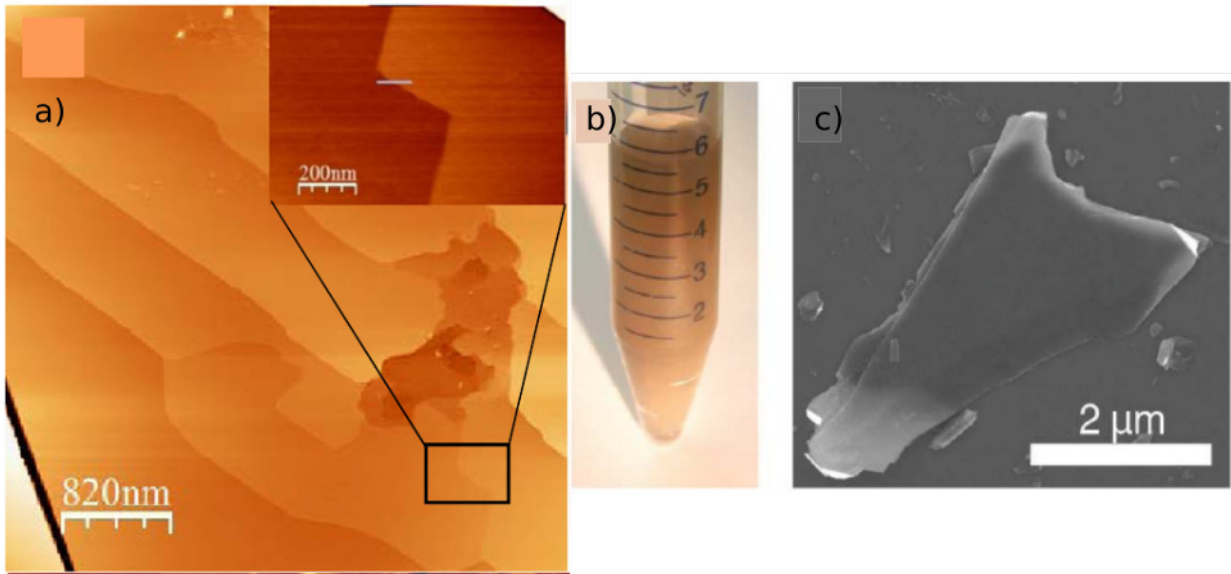


Figura 5 – a) Imagem por microscopia de força atômica pela técnica CVD (*chemical vapor deposition*) de várias camadas de fósforo negro com a indicação de separação entre uma camada e outra[33]; b) Fotografia de suspensão de amostras de fósforo negro em isopropanol para obtenção de filmes finos pela técnica de esfoliação líquida[15]; c) Imagem por microscopia eletrônica de fósforo negro bidimensional obtido pela técnica de esfoliação líquida[15]

1.2.2 Estrutura eletrônica do fósforo negro

O *bulk* de fósforo negro é um semicondutor cujo valor de energia de *gap*, cerca de 0.31-0.35 eV, é considerado moderado, com sua monocamada apresentando valor de energia de *gap* direto[23, 25, 36]. Experimentalmente foi observado que o valor de energia desse *gap* aumenta com o número de camadas do material[30], fenômeno que foi analisado e compreendido em trabalhos teóricos posteriores[19, 37, 38, 39, 21].

O fósforo negro também apresenta particularidades na suas propriedades eletrônicas. Uma característica interessante desse material é a diferença entre o valor de energia de *gap* entre a banda de valência e de condução do seu *bulk*², cerca de 0.33 eV e de sua bicamada que é cerca de 1.88 eV[15]. Essa diferença de energia entre os valores de energia de *gap* do *bulk* e da bicamada é maior que os valores observados em qualquer outro filme fino. No caso do grafeno as propriedades de *bulk* são observadas em amostras que apresentam no mínimo 11 camadas[40], já no fósforo negro observamos características de *bulk* em amostras com no mínimo 10 camadas[41].

A Figura (6) mostra as estruturas de banda do *bulk* do fósforo negro usando cálculos de primeiros princípios para dois tipos de funcionais: GGA (*generalized gradient*

²Consideramos estado de *bulk* de um material quando os níveis de energia do elétron se propagando nesse material não são quantizados e portanto sua mobilidade eletrônica é maior e sem orientação específica. À medida que esfoliamos esse *bulk* o material vai apresentando suas camadas e o elétron tem seus níveis de energia quantizados.

approximation) e GW (*gradient wave*) também chamado de cálculo explícito das autoenergias. Podemos ver pela figura (6) que existe um pequena energia de *gap* entre a banda de valência e a banda de condução na região próxima ao nível de Fermi(ponto Γ). Apesar de nenhuma dessas técnicas fornecerem resultados de energia de *gap* consistentes com os valores experimentais, os quais são aproximadamente 0.31-0.35eV, a técnica GW é a mais adequada por apresentar resultados qualitativos semelhantes aos resultados experimentais do material.

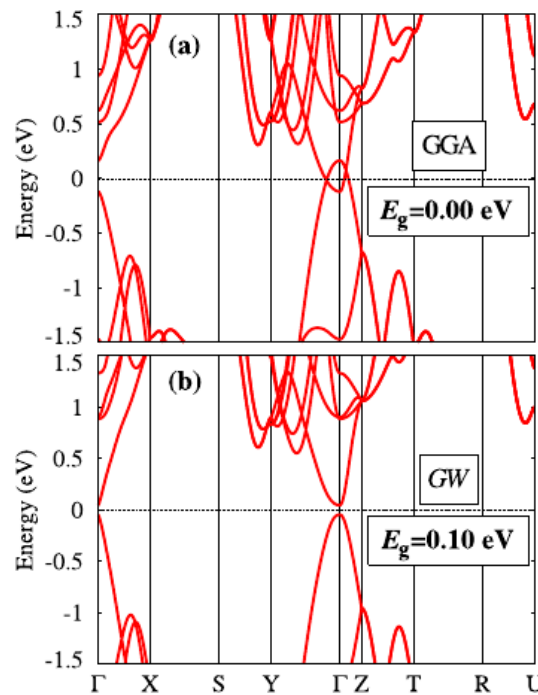


Figura 6 – Fonte:[42].Estruturas de banda para o *bulk* do fósforo negro calculada usando a) DFT-GGA(generalized gradient approximation[43]) b) GW(cálculo explícito das auto energias[44, 45])

A Figura (7) mostra que conforme o número de camadas do material aumenta a banda de valência sofre uma divisão próxima ao nível de Fermi, o que origina uma redução do valor de energia de seu *gap*[42]. Essa divisão ocorre devido à presença de *hoppings* de valor negativo, chamados *hoppings* de repulsão, entre as camadas e entre os vizinhos próximos tanto dentro de uma camada quanto entre os sítios de uma camada e outra[42], sendo essa interação devido à estrutura rugosa do material. A importância da relação entre o número de camadas e a variação de energia de *gap* é mais evidente quando analisa-se a mobilidade de carga nesse material[21, 20], sendo essa maior na direção x indicando anisotropia (propriedades físicas dependentes da direção)[20].

Outro aspecto interessante desse material é que se analisarmos as componentes orbitais da banda de valência e da banda de condução fazendo sua decomposição em torno do ponto Γ encontramos: $|\Psi^{BV}(\Gamma)\rangle = 0.17|s\rangle + 0.40|p_x\rangle + 0.90|p_z\rangle$ e $|\Psi^{BC}(\Gamma)\rangle =$

$0.57 |s\rangle + 0.44 |p_x\rangle + 0.69 |p_z\rangle$, onde $|\Psi^{BV}(\Gamma)\rangle$ representam os estados da banda de valência e $|\Psi^{BC}(\Gamma)\rangle$ os estados da banda de condução[42]. Essa característica de mistura de orbitais s , p_x e p_z para as energias da banda de valência e de condução é mais uma diferença em relação ao grafeno no qual é necessário apenas o orbital p_z para descrever essas bandas de energia.

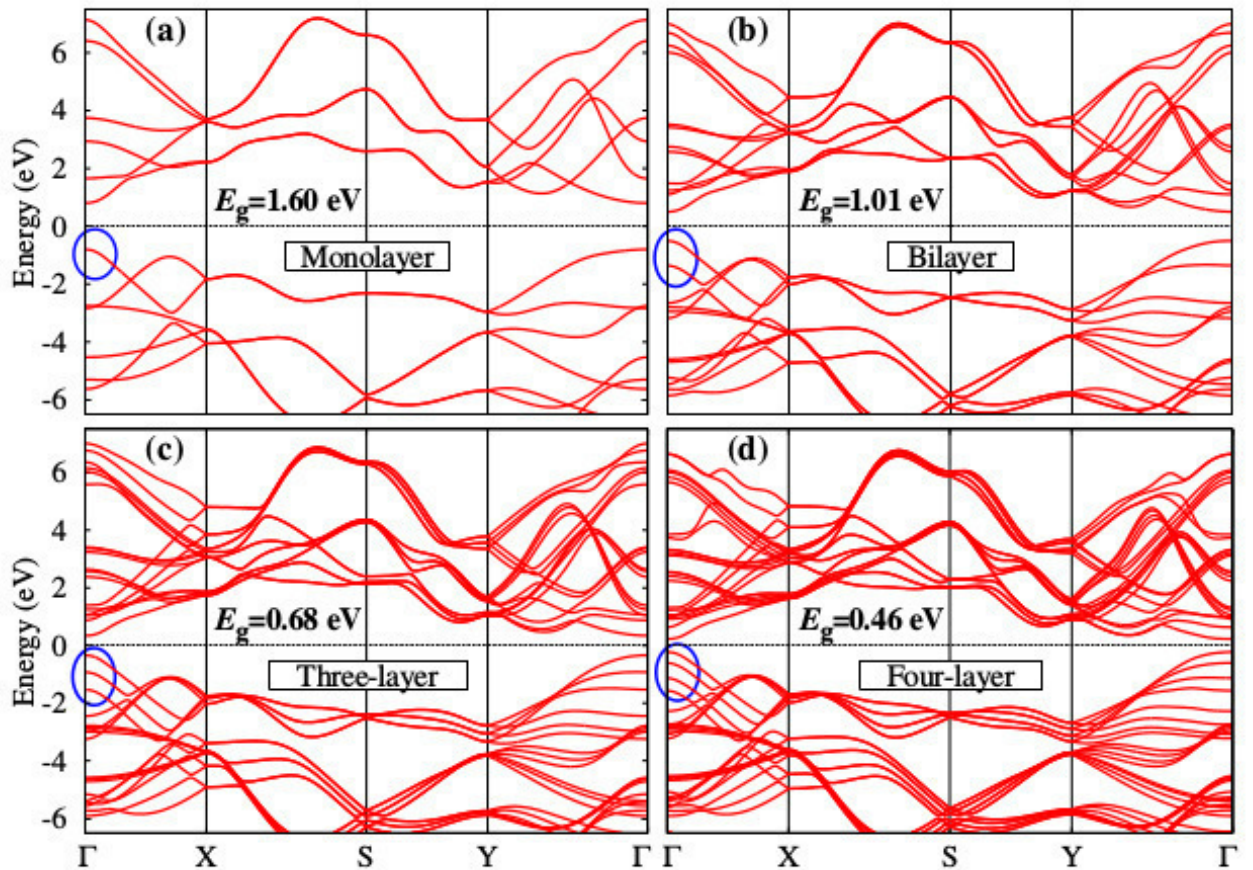


Figura 7 – Fonte:[42]. Estruturas de banda para diferentes números de camadas: a) monocamada, b) bicamada, c) tricamada, d) tetracamada.

Devido às propriedades peculiares do fósforo negro descritas nessa seção e outras mais esse material se mostra muito notável para aplicações tecnológicas, como dispositivos ópticos e eletrônicos, apresentando excelente performance em baterias[32][46] e despertando muito interesse na aplicação em transistores[32, 47, 48, 49, 50].

Na próxima seção iremos fazer uma breve discussão sobre o que é o efeito *zitterbewegung*, como ele é observado na propagação de onda na monocamada de grafeno e como esses resultados serão aplicados na análise que fizemos neste trabalho de dissertação sobre a propagação de onda no fosforeno.

1.3 Dinâmica de pacote de onda e efeito *zitterbewegung*

Usando a equação de Dirac para estudar a propagação de elétrons livres relativísticos no vácuo, Schrödinger observou que os operadores de spin σ , os quais estão relacionados com a velocidade desses elétrons, não comuta com o Hamiltoniano do sistema, chegando a conclusão que a velocidade dessas partículas não é uma grandeza conservada no movimento. Para verificar isso, Schrödinger calculou os valores médios da posição e da velocidade em função do tempo encontrando oscilações muito rápidas, efeito o qual ele denominou de *zitterbewegung* (abreviado por ZBW)[5], termo em alemão para movimento trêmulo. Nesse mesmo trabalho Schrödinger atribuiu a frequência dessas oscilações à interferência entre estados positivos e negativos de energia.

Devido aos elétrons no grafeno se comportarem como partículas relativísticas e obedecerem à equação de Dirac[7], muitas pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de se observar algum efeito trêmulo na dinâmica do seu pacote de onda. O efeito trêmulo em pacotes de onda se propagando em monocamadas de grafeno foi previsto teoricamente por Maksimova [51] em 2008 e por Chaves A. em 2010[52]. Nesses trabalhos os pacotes de onda iniciais foram considerados gaussianos de largura d , momento médio inicial igual a $p_{0y} = \hbar k_0$ e dados por:

$$\Psi(\vec{r}, 0) = \frac{f(\vec{r})}{\sqrt{|c_1|^2 + |c_2|^2}} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \quad (1.1)$$

onde $f(\vec{r})$ é:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{d\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\vec{r}^2}{2d^2} + ik_0y\right). \quad (1.2)$$

Os coeficientes c_1 e c_2 em (1.1) representam a polarização inicial dos pseudospins. Quando representamos a função de onda em um tempo posterior por:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \phi_A(\vec{r}, t) \\ \phi_B(\vec{r}, t) \end{pmatrix}, \quad (1.3)$$

podemos ver que cada termo do pseudospin representa a probabilidade de encontramos o elétron ocupando a sub-rede A (c_1) com sua função de onda sendo representada por ϕ_A ou a sub-rede B (c_2) com sua função de onda dada por ϕ_B . Em [51] são calculados os valores médios da posição em função do tempo para diferentes configurações de pseudospin iniciais dos pacotes de onda tanto na direção *armchair* (direção y) quanto na *zigzag* (direção x).

Inicialmente é analisada a propagação do pacote de onda nos caso: $c_1 = 1$ e $c_2 = 0$. A partir de (1.1) e alguns cálculos adicionais que podem ser conferidos em

[51], o valor médio da posição da componente y é nula e o pacote de onda se propaga apenas na direção x . A figura (8a)) mostra a densidade de probabilidade ao longo das direções *armchair* e *zigzag* em um dado instante, já a figura (8b)) mostra o valor médio da componente x em função do tempo para diferentes parâmetros de momento $a = k_0d$:

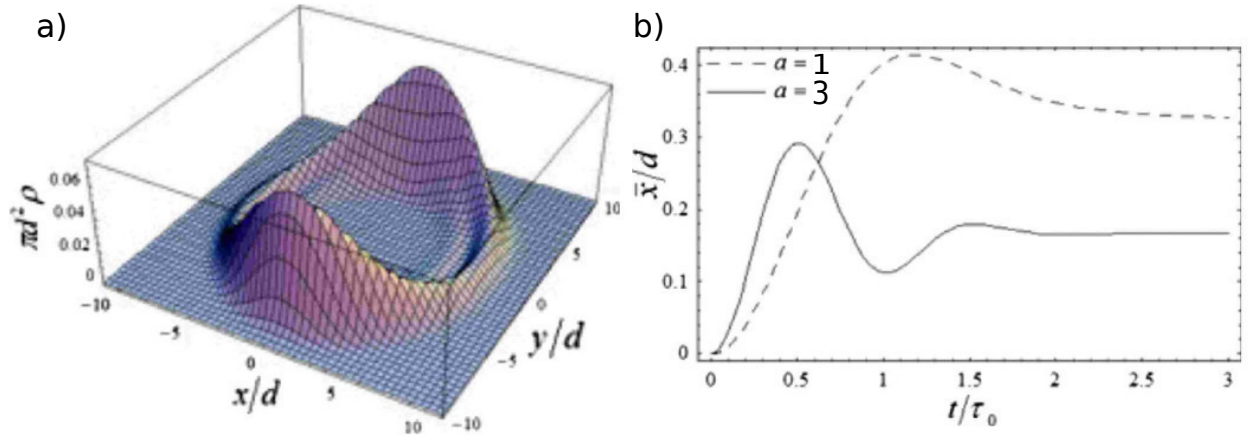


Figura 8 – Fonte:[51]. Propagação do pacote de onda na monocamada de grafeno se propagando inicialmente com pseudospin $c_1 = 1$ e $c_2 = 0$ e para o parâmetro de momento de $a = k_0d = 1.2$. a) densidade de probabilidade ao longo da direção *armchair* e *zigzag* no instante $t=7$; b) média da posição em função do tempo para diferentes parâmetros de momento $a = k_0d$.

Podemos ver pela figura (8a)) que o pacote de onda inicialmente localizado na sub-rede A sofre uma divisão ao longo da direção y e começa a se propagar também na sub-rede B, resultando em dois subpacotes com mesma densidade e sentidos opostos de propagação. A interferência entre as energias desses dois sub-pacotes origina o efeito *zitterbewegung* observado na figura (8b)), na qual podemos ver que para pacotes de onda com momento maior o efeito trêmulo é mais evidente. Nessa configuração, o efeito trêmulo assemelha-se a uma oscilação com efeito *transiente*.

Para o caso do pacote de onda com pseudospin inicial de $c_1 = 1$ e $c_2 = 1$, a propagação é apenas na direção x com a produção em um dado instante de sub-pacotes de densidades iguais e direções opostas de propagação, resultados mostrados na figura (9):

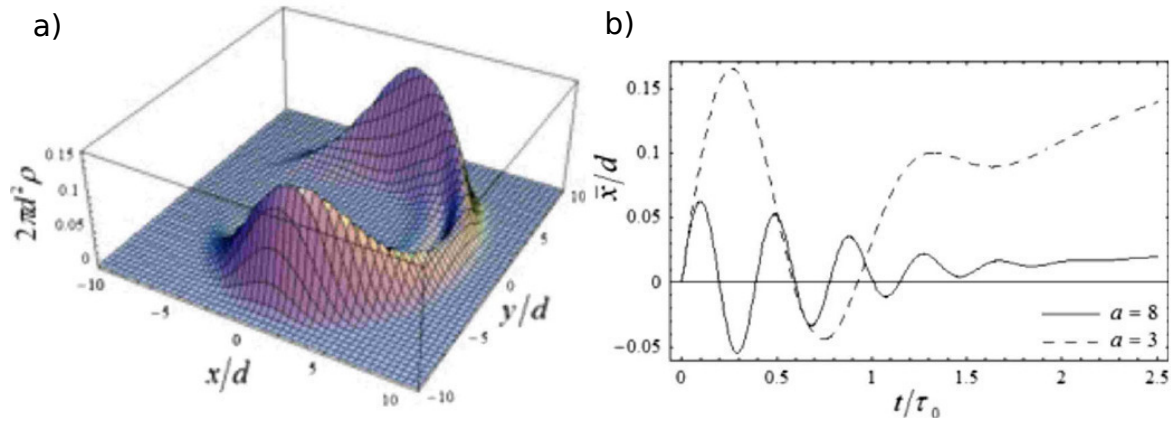


Figura 9 – Fonte:[51]. Propagação do pacote de onda na monocamada de grafeno se propagando inicialmente com pseudospin $c_1 = 1$ e $c_2 = 1$ e para o parâmetro de momento de $a = k_0d = 1.2$. a) densidade de probabilidade ao longo da direção *armchair* e *zigzag* no instante $t=7$; b) Média da posição em função do tempo para diferentes parâmetros de momento $a = k_0d$.

A figura (9b)) mostra, como no caso anterior, que pacotes de onda com momento maior apresentam efeito *zitterbewegung* com frequência maior e semelhante a uma oscilação *amortecida*. Esse efeito de amortecimento deve-se à natureza assimétrica do pacote em $t > 0$.

Por ultimo é analisado o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = i$ que ao contrário dos outros casos apresenta propagação de pacote de onda inicial apenas na direção y , não sofre divisão e os estados de energia são predominantemente positivos. A predominância de estados com energia positiva explica a ausência de efeitos de oscilação, como apresentado na figura (10b)). Esse tipo de oscilação pouco evidente é do tipo *longitudinal*.

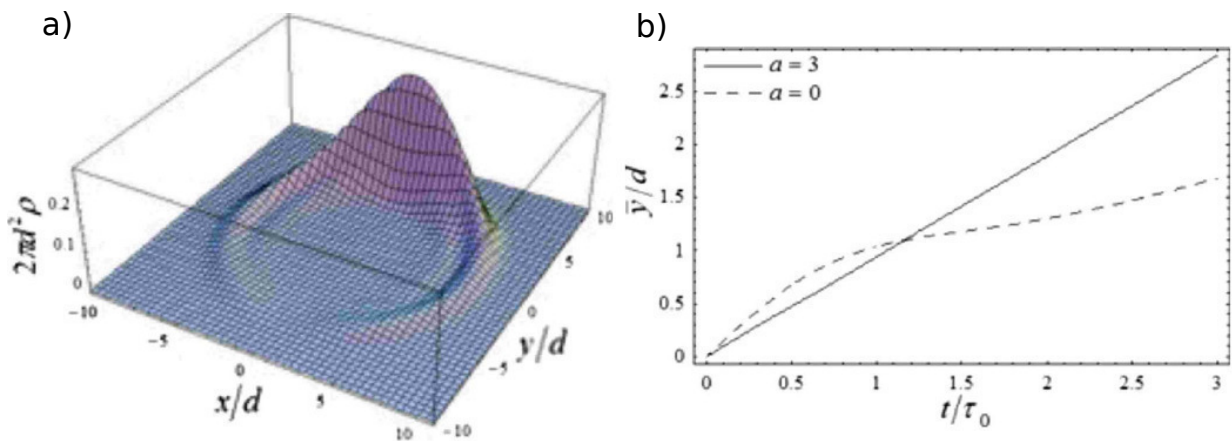


Figura 10 – Fonte:[51]. Propagação do pacote de onda na monocamada de grafeno se propagando inicialmente com pseudospin $c_1 = 1$ e $c_2 = i$ e para o parâmetro de momento de $a = k_0d = 1.2$. a) densidade de probabilidade ao longo da direção *armchair* e *zigzag* no instante $t=7$; b) média da posição em função do tempo para diferentes parâmetros de momento $a = k_0d$.

Quando analisamos a equação de Heisenberg para o grafeno, temos a seguinte

expressão para a velocidade de propagação do pacote de onda nesse material:

$$\vec{v}(t) = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{r}, H] = v_f \vec{\sigma}, \quad (1.4)$$

onde $[\vec{r}, H]$ é o comutador do vetor de posição com o Hamiltoniano a ser escolhido, v_f é a velocidade de fermi e $\vec{\sigma}$ são as matrizes de Pauli $\sigma_{x,y,z}$. Os resultados mostrados nas figuras (8 a 10) podem ser estimados a partir da expressão (1.4) para as médias dos vetores de posição e velocidade. Por exemplo, para caso do pacote de onda inicial com configuração de pseudospin $c_1 = 1, c_2 = 1$ e sabendo que o Hamiltoniano da monocamada de grafeno é dado por:

$$H_{mono} = \hbar v_f (k_x \sigma_x + k_y \sigma_y), \quad (1.5)$$

encontramos, a partir de (1.4), que $\langle \sigma_y \rangle = \langle \sigma_z \rangle = 0$ e $\langle \sigma_x \rangle \neq 0$, ou seja o pacote de onda se propaga apenas na direção x. Isso implica também que $\langle x(t) \rangle$ e $\langle \dot{x}(t) \rangle$ não são grandezas conservadas do movimento, portanto é de se esperar o surgimento de ZBW nos valores de $\langle x(t) \rangle$ ao longo do tempo, o que é verificado na figura (9). Podemos fazer essa mesma análise para os outros dois casos de configuração de pseudospin e estimar qual dessas configurações a dinâmica do pacote de onda apresenta ZBW. A Tabela 1 mostra para diferentes configurações de pseudospin os valores de $\langle x(t) \rangle$ e $\langle y(t) \rangle$.

c_1 e c_2	(1 0)	(1 1)	(1 i)
$\langle x \rangle$	\neq	\neq	$=$
$\langle y \rangle$	$=$	$=$	\neq

Tabela 1: Tabela composta pelos resultados do $\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$ obtidos a partir da representação de Heisenberg para diferentes valores das constantes de c_1 e c_2 que determinam a polarização inicial do pseudospin. O símbolo de diferente (igual) significa dizer que o valor esperado não será (será) nulo.

Essa mesma análise de dinâmica de pacotes de onda com diferentes configurações iniciais de pseudospins pode ser feita para o caso na monocamada de fósforo negro, discussão essa que é feita na segunda parte deste trabalho onde usaremos pacotes de onda com características iniciais semelhantes aos utilizados no caso do grafeno. A motivação para se analisar essa dinâmica é que devido à anisotropia presente no fosforeno, o momento da função de onda em uma das direções é maior que em outra, fazendo com que o pacote de onda possua contribuições diferentes de momento ao longo da sua propagação. Essa contribuição de momentos diferentes pode indicar o surgimento de um efeito *zitterbewegung* para pacotes de onda se propagando em fosforeno.

1.4 Escopo do trabalho

No capítulo 2 desenvolveremos um modelo teórico para o fosforeno a partir da aproximação analítica para o *tight-binding* usando Hamiltoniano proposto com cinco parâmetros de *hopping*, chegando na estrutura de quatro bandas de energia para a região próxima à energia de *gap* na qual as propriedades eletrônicas do material são evidentes. Em seguida, usando as matrizes do *tight-binding*, construímos o modelo analítico para a aproximação do contínuo e conseguimos determinar a estrutura de bandas de energia do fosforeno para região dos vetores de onda $(k_x, k_y) \approx 0$, que verificada pelos nossos cálculos do modelo de massa efetiva, apresentam assimetria em relação ao ponto Γ (nível de fermi). Obtemos também os autoestados para o fosforeno a partir da aproximação do contínuo, chegando a resultados que mostram que o ângulo de fase das funções de onda nesse material, diferente do grafeno, não estão relacionados a sua direção de propagação. Nesse mesmo capítulo faremos a apresentação do modelo numérico *split-operator* geral e de sua adaptação para sistemas com dependência de spin no Hamiltoniano, sendo esta última a técnica que utilizaremos para obtermos as expressões de dinâmica de pacotes de onda no fosforeno.

No capítulo 3 faremos uma revisão sobre sistemas clássicos anisotrópicos obtendo as propriedades eletrônicas de fios quânticos de fosforeno fora de seu eixo de anisotropia, resultados esses que mostram as características peculiares desse material na sua aplicação para fins eletrônicos. Por fim serão mostrados os resultados e discussões sobre a dinâmica de pacotes de onda em fosforeno, considerando diferentes configurações iniciais de pseudospin e direção de propagação, a fim de se observar um possível efeito *zitterbewegung*.

Por fim, no último capítulo serão apresentadas as conclusões deste trabalho juntamente com algumas perspectivas de trabalhos futuros.

2 MODELO TEÓRICO

Neste capítulo iremos calcular os valores de energia das bandas de valência e condução do fosforeno através do método *tight-binding*, obtendo um espectro de energia com quatro bandas. Desenvolveremos também a aproximação do contínuo para as duas bandas de energia mais próximas do nível de fermi (região Γ), as quais verificamos serem anisotrópicas nessa região por meio dos cálculos de aproximação de massa efetiva. Aplicaremos os resultados do modelo contínuo à técnica *split-operator* adaptada para sistemas dependentes de spin no Hamiltoniano para se chegar à expressão de dinâmica de pacotes de onda em fosforeno.

2.1 Modelo Tight-binding

Na introdução deste trabalho vimos que muitas propriedades importantes de um material podem ser inferidas do seu espectro de bandas de energia, sendo o modelo *tight-binding* uma das maneiras de obter os valores de energia. Esse modelo considera o elétron como estando fortemente preso ao seu átomo e dessa forma a sua amplitude de função de onda diminui à medida que se distancia do seu núcleo. Quando analisamos os valores de energia de apenas um átomo podemos ver que sua energia é quantizada. No entanto, quando aproximamos um átomo dos outros para formarem um sólido, a função de onda de um elétron interfere na função do outro originando níveis de energia mais largos, chamados de bandas de energia. Essas bandas tornam-se mais largas à medida que a interação entre os elétrons na rede fica mais forte.

Ao estudarmos o deslocamento de um elétron ao longo da rede cristalina tratamos o sistema como um elétron em uma região de uma série de potenciais periódicos com sua função de onda obedecendo o teorema de Bloch. Apesar de nesse modelo o elétron estar ligado ao átomo em um estado confinado, após um determinado tempo ele consegue tunelar e é capturado por outro átomo da rede onde novamente permanece confinado por um tempo para em seguida tunelar novamente até percorrer toda a rede cristalina[53].

O modelo *tight-binding* pode ser calculado usando o formalismo de primeira ou segunda quantização, sendo este último o formalismo mais adequado para sistemas com muitas partículas. Em sistemas como esse tratamos apenas a quantidade de partículas em cada estado e as consideramos indistinguíveis, diferentemente da primeira quantização onde o sistema é descrito em termos das funções de onda de cada partícula[54, 55]. Na segunda quantização o sistema é descrito em termos de operadores criação (c^\dagger) e destruição

(c) que são usados para descrever o comportamento algébrico de bósons e férmions[54].

2.1.1 Modelo Tight-binding para o fosforeno

No trabalho ref.[42] foi proposto o seguinte Hamiltoniano para o modelo *tight-binding* de fosforeno:

$$H = \sum_i \epsilon_i n_i + \sum_{i \neq j} t_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (2.1)$$

onde ϵ_i é a energia do sítio i , n_i é o operador número, t_{ij} é a integral de *hopping* entre os sítios i e j e os operadores criação e destruição de estados dos elétrons são respectivamente representados por c^\dagger e c . O fosforeno, diferente do grafeno, possui quatro sub-redes: A, B, C e D, explicitando os termos da integral de *hopping* de (2.1) tomando a sub-rede A como origem, temos:

$$H = \sum_i \epsilon_i n_i + \sum_{i \neq j} \left(t_{ij}^b b_i^\dagger a_j + t_{ij}^c c_i^\dagger a_j + t_{ij}^d d_i^\dagger a_j \right) + h \cdot c, \quad (2.2)$$

onde os termos b^\dagger , c^\dagger e d^\dagger são, respectivamente os operadores criação nas subredes B, C e D, a_j o operador destruição na sub-rede A e os termos conjugados representados pelo produto $h \cdot c$. Os termos $b_i^\dagger a_j$, $c_i^\dagger a_j$, $d_i^\dagger a_j$ indicam que estados do elétron estão sendo, respectivamente, destruídos em A e criados em B, C e D. A Figura 11 indica os cinco parâmetros de *hopping* que utilizamos em nosso modelo.

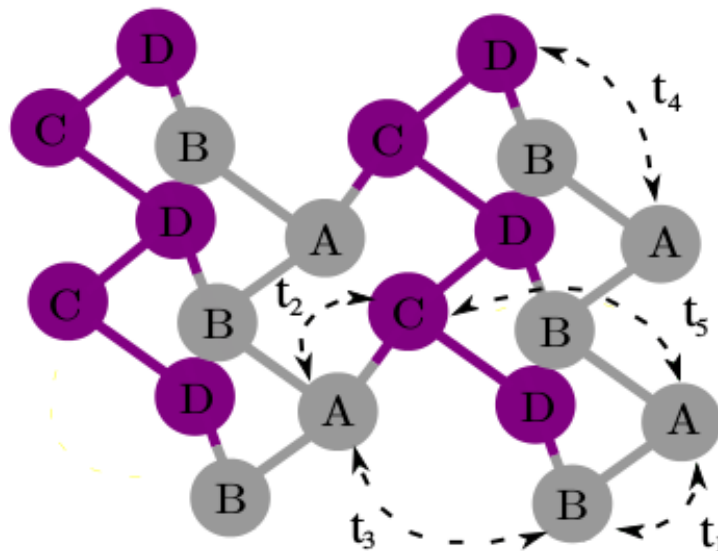


Figura 11 – Fonte:[56]. Figura esquemática para estrutura cristalina do fosforeno e seus parâmetros de *hopping*.

Considerando que a rede cristalina seja periódica e infinita, podemos escrever os termos de criação e destruição de cada sítio como transformadas de Fourier, obtendo então:

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_i} a_k, \quad b_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{r}_i} b_{k'}^\dagger, \quad (2.3)$$

$$c_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\mathbf{K}''\cdot\mathbf{r}_i} c_{k''}^\dagger, \quad d_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'''} e^{-i\mathbf{K}'''\cdot\mathbf{r}_i} d_{k'''}^\dagger. \quad (2.4)$$

Denotando H' como o segundo somatório de (2.2):

$$H' = \sum_{i \neq j} \left(t_{ij}^b b_i^\dagger a_j + t_{ij}^c c_i^\dagger a_j + t_{ij}^d d_i^\dagger a_j \right), \quad (2.5)$$

e substituindo em (2.5) as relações para a_i , b_i^\dagger , c_i^\dagger e d_i^\dagger dados em (2.3) e (2.4) obtemos:

$$\begin{aligned} H' &= \frac{1}{N} \sum_{kk'} \sum_{i,j} t_{ij}^b e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k}'\cdot\delta_{ji}} b_{k'}^\dagger a_k \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{kk''} \sum_{i,j} t_{ij}^c e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'')\cdot\mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k}''\cdot\delta_{ji}} c_{k''}^\dagger a_k \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{kk'''} \sum_{i,j} t_{ij}^d e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}''')\cdot\mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k}'''\cdot\delta_{ji}} d_{k'''}^\dagger a_k. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Usando as seguintes definições para eliminar o somatório em j de (2.6):

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_j} &= \delta(k - k'), \\ \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'')\cdot\mathbf{r}_j} &= \delta(k - k''), \\ \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}''')\cdot\mathbf{r}_j} &= \delta(k - k'''), \end{aligned} \quad (2.7)$$

chegamos a seguinte expressão final para H' em termos dos cinco parâmetros de *hopping* após fazer a substituição de (2.7) em (2.6):

$$H' = \sum_k \sum_i \left(t_i^b e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^b} b_k^\dagger a_k + t_i^c e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^c} c_k^\dagger a_k + t_i^d e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^d} d_k^\dagger a_k \right). \quad (2.8)$$

A Figura 12 mostra a distância e os ângulos entre os primeiros vizinhos do sítio A. A partir desses parâmetros podemos encontrar expressões para t_1 e t_3 que são representados, respectivamente por δ_1^b, δ_2^b e δ_3^b, δ_4^b , os quais consistem nas posições da sub-rede B onde os elétrons são criados em relação à sub-rede A onde os elétrons são destruídos. Os parâmetros t_2 e t_5 são representados por δ_1^c e δ_2^c que são as posições da sub-rede C onde os elétrons são criados em relação à sub-rede A. Temos também t_5 representado por $\delta_1^d, \delta_2^d, \delta_3^d, \delta_4^d$ que indicam a posição da sub-rede D em relação à sub-rede A.

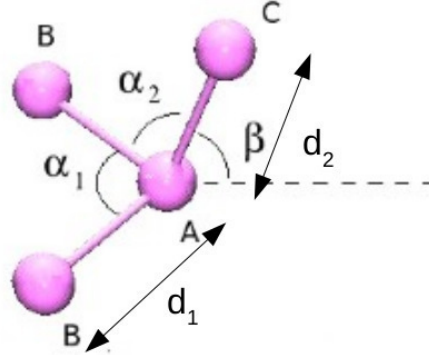


Figura 12 – Fonte:[57].Representação dos primeiros vizinhos juntamente com seus ângulos e distâncias em relação ao sítio A.

Com as considerações feitas acima e baseado na Figura 12, temos então que:

$$\delta_1^b = d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} - d_1 \cos(\alpha_1/2)\hat{y}, \quad (2.9a)$$

$$\delta_2^b = -d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} - d_1 \cos(\alpha_1/2)\hat{y}, \quad (2.9b)$$

$$\delta_3^b = d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} + (2d_2 \cos \beta + d_1 \cos(\alpha_1/2))\hat{y}, \quad (2.9c)$$

$$\delta_4^b = -d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} + (2d_2 \cos \beta + d_1 \cos(\alpha_1/2))\hat{y}, \quad (2.9d)$$

$$\delta_1^c = d_2 \cos \beta \hat{y} + d_2 \sin \beta \hat{z}, \quad (2.9e)$$

$$\delta_2^c = -[d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta] \hat{y} + d_2 \sin \beta \hat{z}, \quad (2.9f)$$

$$\delta_1^d = d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta) \hat{y} + d_2 \sin \beta \hat{z}, \quad (2.9g)$$

$$\delta_2^d = -d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} + (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta) \hat{y} + d_2 \sin \beta \hat{z}, \quad (2.9h)$$

$$\delta_3^d = d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} - (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta) \hat{y} + d_2 \sin \beta \hat{z}, \quad (2.9i)$$

$$\delta_4^d = -d_1 \sin(\alpha_1/2)\hat{x} - (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta) \hat{y} + d_2 \sin \beta \hat{z}. \quad (2.9j)$$

Agora iremos substituir as expressões dadas em (2.9a)-(2.9j) no Hamiltoniano de (2.8). Como explicado anteriormente, para cada termo da integral de *hopping* teremos distâncias

associadas:

$$\begin{cases} t_1 \rightarrow \delta_1^b; \delta_2^b; \\ t_2 \rightarrow \delta_1^c; \\ t_3 \rightarrow \delta_3^b; \delta_4^b; \\ t_4 \rightarrow \delta_1^d; \delta_2^d; \delta_3^d; \delta_4^d; \\ t_5 \rightarrow \delta_2^c; \end{cases} \quad (2.10)$$

Substituímos as relações dadas por (2.10) em (2.8), obtendo:

$$\sum_i t_i^b e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^b} = t_1 \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_1^b} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_2^b} \right) + t_3 \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_3^b} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_4^b} \right) = \mathcal{U}_{AB}, \quad (2.11a)$$

$$\sum_i t_i^c e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^c} = t_2 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_1^c} + t_5 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_2^c} = \mathcal{U}_{AC}, \quad (2.11b)$$

$$\sum_i t_i^d e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i^d} = t_4 \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_1^d} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_2^d} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_3^d} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_4^d} \right) = \mathcal{U}_{AD}. \quad (2.11c)$$

Substituindo (2.9a)-(2.9j) nas expressões acima encontramos que os termos δ_i^j em relação à coordenada z se anulam, devido ao produto escalar com $\vec{k} = \vec{k}(x, y)$. Reproduzindo esses mesmos procedimentos tomando as sub-redes C e D como origem, cálculos que podem ser conferidos em ref.[57], encontramos o Hamiltoniano dado por (2.2) na forma matricial:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_A & \mathcal{U}_{AB} & \mathcal{U}_{AC} & \mathcal{U}_{AD} \\ \mathcal{U}_{AB}^* & \epsilon_B & \mathcal{U}_{AC}^* & \mathcal{U}_{AD}^* \\ \mathcal{U}_{AD} & \mathcal{U}_{AC} & \epsilon_D & \mathcal{U}_{AB} \\ \mathcal{U}_{AC}^* & \mathcal{U}_{AD} & \mathcal{U}_{AB}^* & \epsilon_C \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

onde os termos $\mathcal{U}_{AB}, \mathcal{U}_{AC}$ e \mathcal{U}_{AD} da matriz são dados por:

$$\mathcal{U}_{AB} = \cos(k_x d_1 \sin(\alpha_1/2)) \left[2t_1 e^{-ik_y d_1 \cos(\alpha_1/2)} + 2t_3 e^{ik_y (2d_2 \cos\beta + d_1 \cos(\alpha_1/2))} \right] \quad (2.13a)$$

$$\mathcal{U}_{AC} = t_2 e^{ik_y d_2 \cos\beta} + t_5 e^{-ik_y (2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos\beta)}, \quad (2.13b)$$

$$\mathcal{U}_{AD} = 4t_4 \cos(k_x d_1 \sin(\alpha_1/2)) \left[\cos k_y (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos\beta) \right]. \quad (2.13c)$$

Como todos os átomos da rede são iguais, temos que $\sum_i \epsilon_i = \epsilon$, chegando à matriz do modelo *tight-binding* para fosforeno:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon & \mathcal{U}_{AB} & \mathcal{U}_{AC} & \mathcal{U}_{AD} \\ \mathcal{U}_{AB}^* & \epsilon & \mathcal{U}_{AC}^* & \mathcal{U}_{AD}^* \\ \mathcal{U}_{AD} & \mathcal{U}_{AC} & \epsilon & \mathcal{U}_{AB} \\ \mathcal{U}_{AC}^* & \mathcal{U}_{AD} & \mathcal{U}_{AB}^* & \epsilon \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

Para obtermos os valores de energia para o fosforeno no modelo *tight-binding*, precisamos reduzir a matriz (2.14) em duas matrizes 2 x 2 onde cada uma dessas matrizes fornecem um par de bandas de energia. Para isso vamos usar a simetria das sub-redes A e D que pode ser observada na Figura 13.

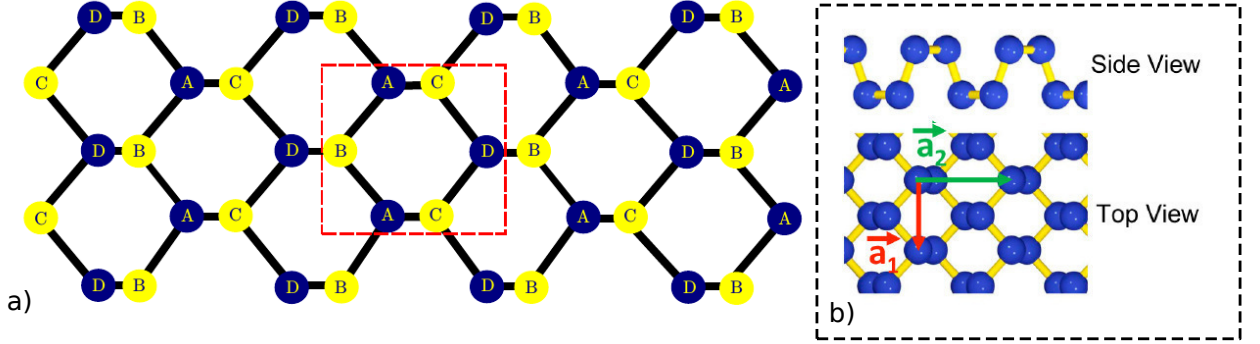


Figura 13 – Fonte:[31, 19].a)Vista superior da estrutura do fosforeno; b)Vista lateral e superior evidenciando superfície rugosa do material com as indicações de parâmetros de rede.

A equação de autovalores para a matriz (2.14), com a função de onda $\psi = (\phi_A, \phi_B, \phi_D, \phi_C)$ fornece:

$$\begin{pmatrix} \epsilon & \mathcal{U}_{AB} & \mathcal{U}_{AC} & \mathcal{U}_{AD} \\ \mathcal{U}_{AB}^* & \epsilon & \mathcal{U}_{AC}^* & \mathcal{U}_{AD}^* \\ \mathcal{U}_{AD} & \mathcal{U}_{AC} & \epsilon & \mathcal{U}_{AB} \\ \mathcal{U}_{AC}^* & \mathcal{U}_{AD} & \mathcal{U}_{AB}^* & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A \\ \phi_B \\ \phi_D \\ \phi_C \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_A \\ \phi_B \\ \phi_D \\ \phi_C \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

onde obtemos o sistema de equações:

$$\begin{aligned} \epsilon\phi_A + \mathcal{U}_{AB}\phi_B + \mathcal{U}_{AD}\phi_D + \mathcal{U}_{AC}\phi_C &= E\phi_A, & (I) \\ \mathcal{U}_{AB}^*\phi_A + \epsilon\phi_B + \mathcal{U}_{AC}^*\phi_D + \mathcal{U}_{AD}\phi_C &= E\phi_B, & (II) \\ \mathcal{U}_{AD}\phi_A + \mathcal{U}_{AC}\phi_B + \epsilon\phi_D + \mathcal{U}_{AB}\phi_C &= E\phi_D, & (III) \\ \mathcal{U}_{AC}^*\phi_A + \mathcal{U}_{AD}\phi_B + \mathcal{U}_{AB}^*\phi_D + \epsilon\phi_C &= E\phi_C. & (IV) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Para podermos separar a matriz (2.14) em duas matrizes, precisamos fazer algumas operações algébricas com o sistema acima. Somando (I) com (III), (II) com (IV), obtemos respectivamente:

$$\begin{aligned} (\epsilon + \mathcal{U}_{AD})(\phi_A + \phi_D) + (\mathcal{U}_{AB} + \mathcal{U}_{AC})(\phi_B + \phi_C) &= E(\phi_A + \phi_D), \\ (\mathcal{U}_{AB}^* + \mathcal{U}_{AC}^*)(\phi_A + \phi_D) + (\epsilon + \mathcal{U}_{AD})(\phi_B + \phi_C) &= E(\phi_B + \phi_C). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Agora fazendo a subtração entre (I) e (III), e entre (II) e (IV) obtemos respectivamente:

$$\begin{aligned} (\epsilon - \mathcal{U}_{AD})(\phi_A - \phi_D) + (\mathcal{U}_{AB} - \mathcal{U}_{AC})(\phi_B - \phi_C) &= E(\phi_A - \phi_D), \\ (\mathcal{U}_{AB}^* - \mathcal{U}_{AC}^*)(\phi_A - \phi_D) + (\epsilon - \mathcal{U}_{AD})(\phi_B - \phi_C) &= E(\phi_B - \phi_C). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Podemos reescrever (2.17) e (2.18) na seguinte forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \epsilon + \mathcal{U}_{AD} & \mathcal{U}_{AB} + \mathcal{U}_{AC} & 0 & 0 \\ \mathcal{U}_{AB}^* + \mathcal{U}_{AC}^* & \epsilon + \mathcal{U}_{AD} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon - \mathcal{U}_{AD} & \mathcal{U}_{AB} - \mathcal{U}_{AC} \\ 0 & 0 & \mathcal{U}_{AB}^* - \mathcal{U}_{AC}^* & \epsilon - \mathcal{U}_{AD} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D \\ \phi_B + \phi_C \\ \phi_A - \phi_C \\ \phi_B + \phi_C \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D \\ \phi_B + \phi_C \\ \phi_A - \phi_C \\ \phi_B + \phi_C \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

A partir de (2.14) obtemos quatro bandas: duas de baixa energia (próximas ao nível de fermi) e duas de energia mais alta. As bandas de maior e menor energia são dadas respectivamente pela matriz superior e inferior de (2.19). Para a matriz superior temos:

$$\begin{pmatrix} \epsilon + \mathcal{U}_{AD} & \mathcal{U}_{AB} + \mathcal{U}_{AC} \\ \mathcal{U}_{AB}^* + \mathcal{U}_{AC}^* & \epsilon + \mathcal{U}_{AD} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D \\ \phi_B + \phi_C \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D \\ \phi_B + \phi_C \end{pmatrix}, \quad (2.20)$$

resolvendo (2.20) para obter os valores de energia é necessário fazer uma diagonalização:

$$\begin{vmatrix} \epsilon + \mathcal{U}_{AD} - \lambda & \mathcal{U}_{AB} + \mathcal{U}_{AC} \\ \mathcal{U}_{AB}^* + \mathcal{U}_{AC}^* & \epsilon + \mathcal{U}_{AD} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (2.21)$$

A partir de (2.21) obtemos os autovalores (dados por λ) para (2.20):

$$E(k_x, k_y) = \epsilon + 4t_4 \cos(k_x a_1) \cos(k_y a_2) \pm \sqrt{(\mathcal{U}_{AB}^* + \mathcal{U}_{AC}^*)(\mathcal{U}_{AB} + \mathcal{U}_{AC})}, \quad (2.22)$$

onde $a_1 = d_1 \sin(\alpha_1/2)$, $a_2 = d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta$ e o sinal positivo (negativo) antes do radical de (2.22) é para o valor de energia da banda de condução (valência). Substituindo os valores de \mathcal{U}_{AB}^* , \mathcal{U}_{AC}^* , \mathcal{U}_{AB} e \mathcal{U}_{AC} na equação acima encontramos:

$$E(k_x, k_y) = 2\epsilon + 8t_4 \cos(k_x a_1) \cos(k_y a_2) \pm [4(z_1 + z_2) \cos(k_x a_1) + 4z_3 \cos(k_y a_2)]^{1/2}, \quad (2.23)$$

onde,

$$\begin{aligned} z_1 &= [t_1^2 + t_3^2 + 2t_1 t_3 \cos(2k_y a_2)], \\ z_2 &= t_3 [t_2 \cos(k_y a_2) + t_5 \cos(3k_y a_2)], \\ z_3 &= t_1 [t_2 + t_5] \cos(k_x a_1). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Diagonalizando a matriz inferior de (2.19) obtemos de maneira análoga que:

$$E(k_x, k_y) = 2\epsilon + 8t_4 \cos(k_x a_1) \cos(k_y a_2) \pm \{4(z_1 - z_2) \cos(k_x a_1) - 4z_3 \cos(k_y a_2)\}^{1/2}, \quad (2.25)$$

onde novamente z_1, z_2, z_3 são dados por (2.24) e o sinal positivo (negativo) antes do radical de (2.25) é para o valor de energia da banda de condução (valência).

Por meio dos valores de energia dados em (2.23) e (2.25) podemos então obter a estrutura de bandas do fosforeno para o modelo *tight-binding*, mostrada na Figura 14:

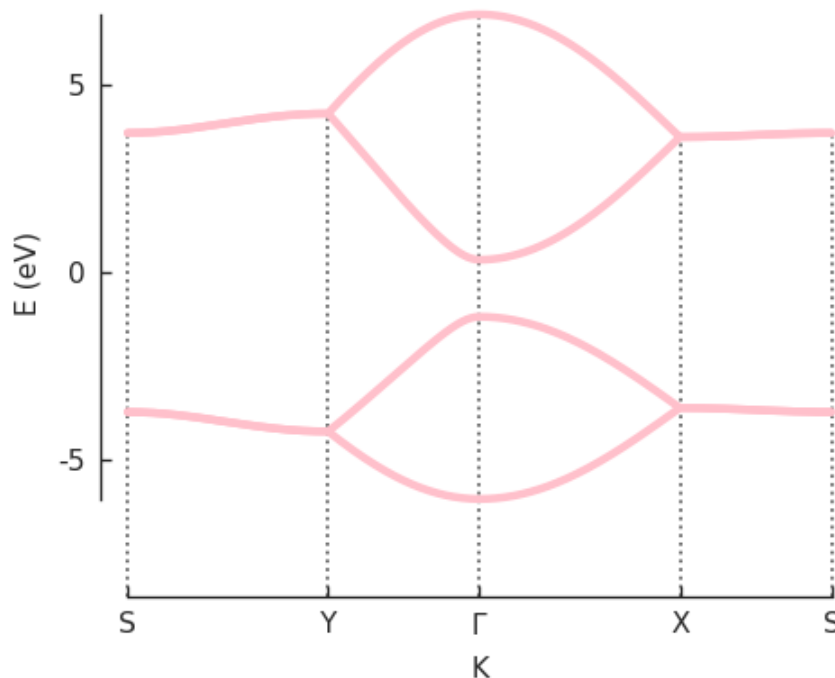


Figura 14 – Fonte: autor. Estrutura de bandas para o fosforeno pelo método *tight-binding*.

2.2 Modelo contínuo para fosforeno

Iremos agora desenvolver o modelo contínuo para fosforeno a partir da matriz superior de (2.19). A aproximação do contínuo em torno do ponto Γ ($k_x = k_y = 0$) é necessária devido ao fato de ser nessa região que observamos as propriedades eletrônicas do material e a presença da energia de *gap* entre as bandas de valência e condução. Fazendo

essa aproximação em série de Taylor nos termos da matriz superior de (2.19) encontramos:

$$\mathcal{U}_{AD} \approx 4t_4 - 2t_4 [d_1 \sin(\alpha_1/2)]^2 k_x^2 - 4t_4 d_1 [\sin(\alpha_1/2) + d_2 \sin \beta]^2 k_y^2, \quad (2.26a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{AB} &\approx 2(t_1 + t_3) - (t_1 + t_3) [d_1 \sin(\alpha_1/2)]^2 k_x^2 \\ &- \{t_1 [d_1 \cos(\alpha_1/2)]^2 + t_3 [d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta]^2\} k_y^2 \\ &+ i[-2t_1 \cos(\alpha_1/2) + 2t_3 (d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta)] k_y, \end{aligned} \quad (2.26b)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{AC} &\approx (t_2 + t_5) - \{t_2 [d_2 \cos \beta]^2 / 2 + t_5 [2d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta]^2 / 2\} k_y^2 \\ &+ i \{t_2 d_2 \cos \beta - t_5 [2d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta]\} k_y. \end{aligned} \quad (2.26c)$$

Substituindo os valores de \mathcal{U}_{AC} , \mathcal{U}_{AB} e \mathcal{U}_{AD} dados pelas equações (2.26a)-(2.26c) na matriz superior de (2.19) e fazendo $\epsilon = 0$, obtemos a matriz do Hamiltoniano pelo modelo contínuo para fosforeno:

$$H = \begin{pmatrix} u_o + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_o + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (2.27)$$

onde as constantes em (2.27) são:

$$\begin{aligned} u_o &= 4t_4; \\ \delta &= 2(t_1 + t_3) + t_2 + t_5; \\ \gamma_x &= -(t_1 + t_3) (d_1 \sin(\alpha_1/2))^2; \\ \gamma_y &= -t_1 (d_1 \cos(\alpha_1/2))^2 - t_2 (d_2 \cos \beta)^2 / 2 - t_3 (d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta)^2 \\ &- t_5 (2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta)^2 / 2; \\ \chi &= -2t_1 d_1 \cos(\alpha_1/2) + t_2 d_2 \cos \beta + 2t_3 (d_1 \cos(\alpha_1/2) + 2d_2 \cos \beta) \\ &- t_5 (2d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta); \\ \eta_x &= -2t_4 (d_1 \sin(\alpha_1/2))^2; \\ \eta_y &= -2t_4 (d_1 \cos(\alpha_1/2) + d_2 \cos \beta). \end{aligned}$$

Diagonalizando a matriz 2.27 podemos obter os autovalores de energia do fosforeno na aproximação do contínuo:

$$E = u_o + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \pm \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}; \quad (2.28)$$

onde o sinal de + é para a energia da banda de condução e - para energia da banda de

valência. Os valores de *hopping*, parâmetros de rede e parâmetros do contínuo encontram-se na Tabela 2[57]. Com esses valores e a expressão da energia dada em (2.28) conseguimos determinar o espectro da estrutura de bandas do fosforeno para o modelo contínuo, a qual está representada na figura (15).

Hoppings	Parâmetros do contínuo	Parâmetros de rede
$t_1 = -1.220$	$u_0 = -0.42 \text{ eV}$	$\alpha_1 = 96.5^\circ$
$t_2 = 3.665$	$\eta_x = 0.58 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^2$	$\alpha_2 = 101.9^\circ$
$t_3 = -0.205$	$\eta_y = 1.01 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^2$	$d_1 = 2.22\text{\AA}$
$t_4 = -0.105$	$\delta = 0.76 \text{ eV}\cdot\text{\AA}$	$d_2 = 2.24\text{\AA}$
$t_5 = -0.055$	$\chi = 5.25 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^2$	$\cos \beta = -\cos(\alpha_2) / \cos(\alpha_1)$
	$\gamma_x = 3.93 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^2$	
	$\gamma_y = 3.788 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^2$	

Tabela 2: Parâmetros para o fosforeno.

Pela Figura 15 podemos observar que o modelo *tight-binding* concorda muito bem com o modelo contínuo para o fosforeno no intervalo de valores de energia entre -2.0 a 1.5 eV, sendo essa exatamente a região próxima a energia de *gap* do material, o que nos leva a conclusão de que o modelo contínuo é um modelo eficiente para descrever as propriedades eletrônicas do fosforeno. Observamos também pela estrutura de bandas que a banda de valência e de condução são assimétricas em relação ao ponto Γ , fato explicado pela anisotropia do material.

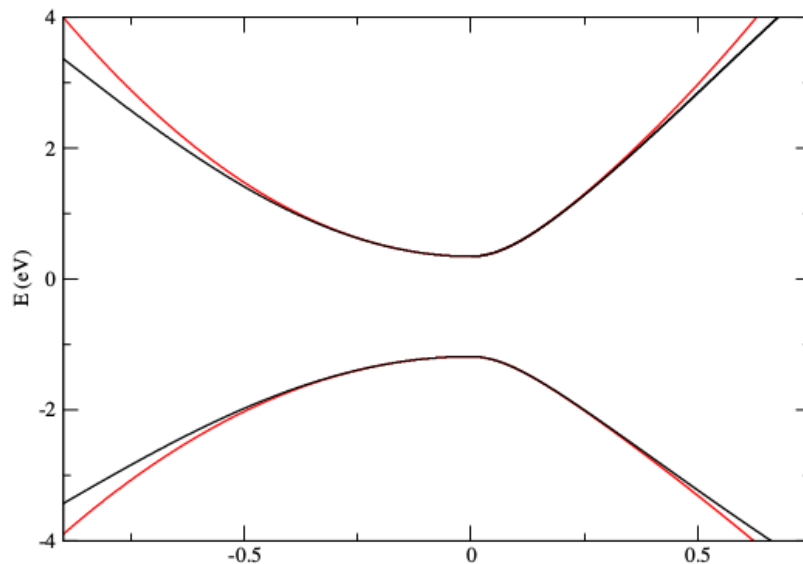


Figura 15 – Fonte:[57]. Comparação entre o modelo Tight-binding(linha preta) e o modelo contínuo(linha vermelha).

2.2.1 Autoestados para o modelo contínuo

Para determinarmos os valores dos autoestados do Hamiltoniano do modelo contínuo, escrevemos as suas funções de onda da seguinte forma:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}, \quad (2.29)$$

onde ϕ_1 e ϕ_2 são sobreposições das funções de onda nas quatro sub-redes e dadas por $(\phi_A + \phi_D)/2$ e $(\phi_B + \phi_C)/2$, respectivamente. Podemos então escrever a seguinte equação de autovetores para a matriz do modelo contínuo dada em (2.27):

$$\begin{pmatrix} u_o + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_o + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}. \quad (2.30)$$

Reescrevendo os termos da diagonal não-principal, obtemos:

$$\begin{aligned} \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 \pm i\chi k_y &= \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + (\chi k_y)^2} e^{\pm i\theta_k}, \\ \theta_k &= \arctan \left[\frac{2\chi k_y}{f_+ - f_-} \right], \end{aligned} \quad (2.31)$$

onde f_+ e f_- são dados por:

$$f_{\pm} = (u_o \pm \delta) + (\eta_x \pm \gamma_x) k_x^2 + (\eta_y \pm \gamma_y) k_y^2. \quad (2.32)$$

Podemos então reescrever (2.27) em termos de f_+ e f_- encontrando:

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 e^{i\theta_k} \\ \varepsilon_2 e^{-i\theta_k} & \varepsilon_1 \end{pmatrix}, \quad (2.33)$$

onde ε_1 e ε_2 são dados por:

$$\varepsilon_1 = \frac{f_+ + f_-}{2}, \quad \varepsilon_2 = \sqrt{\left(\frac{f_- - f_+}{2}\right)^2 + (\chi k_y)^2}. \quad (2.34)$$

Aplicando (2.33) em (2.29) encontramos finalmente os autoestados do Hamiltoniano do modelo contínuo:

$$\Psi_{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda e^{i\theta_k} \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

com λ representando cada banda de energia do sistema, $\lambda = 1(-1)$ para elétrons (buracos) e θ indicando apenas o ângulo de fase das funções de onda. Diferente do caso no grafeno, esse ângulo não representa a direção de propagação da função de onda no material.

2.3 Modelo de Massa Efetiva para o fosforeno

Para verificarmos a anisotropia do fosforeno por meio da assimetria das suas bandas de valência e condução em relação ao ponto Γ iremos desenvolver o modelo de massa efetiva para esse material. O modelo de massa efetiva assume que o elétron em uma rede cristalina sob a ação de uma força externa (um campo elétrico, por exemplo) comporta-se como um elétron livre com massa dada por m^* a qual é inversamente proporcional à derivada segunda da energia em relação ao vetor de onda \vec{k} [58]:

$$\vec{m}^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}, \quad (2.36)$$

a partir de (2.28) podemos obter a derivada segunda da energia na direção x do vetor de onda:

$$\frac{\partial^2 E_{e(h)}}{\partial k_x^2} = 2\eta_x \pm \left(\frac{2\gamma_x (\delta + 3\gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2) k_x}{\sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}} + \dots \right), \quad (2.37)$$

mas como estamos analisando a região Γ temos que para pequenos valores de k_x e k_y a massa efetiva na direção x é dada por:

$$m_x^{e(h)} = \frac{\hbar^2}{2(\eta_x \pm \gamma_x)}, \quad (2.38)$$

onde o sinal positivo representa a massa efetiva para elétrons e o sinal negativo para buracos.

Temos a partir de (2.28) a seguinte expressão para derivada segunda da energia na direção y do vetor de onda:

$$\frac{\partial^2 E_{e(h)}}{\partial k_y^2} = 2\eta_y k_y \pm \left(\frac{2\gamma_y (\delta + 3\gamma_y k_y^2) k_y + \chi^2 k_y}{\sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}} + \dots \right). \quad (2.39)$$

Para pequenos valores de k_x e k_y a massa efetiva na direção y é dada por:

$$m_y^{e(h)} = \frac{\hbar^2}{2(\eta_y \pm \gamma_y \pm \chi^2/2\delta)}, \quad (2.40)$$

onde novamente o sinal positivo é para elétrons e o negativo para buracos. Reescrevendo a expressão de energia dada em (2.28) em termo das massas efetivas na direção x e y dadas

por (2.38) e (2.40) obtemos:

$$E = (u_o \pm \delta) + \frac{\hbar^2}{2m_x^{e(h)}}k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^{e(h)}}k_y^2. \quad (2.41)$$

A partir de (2.41) podemos ver que os níveis de energia no espaço de momentos são elipses com seus semi-eixos dados pelas massas efetivas na direção x e y com o termo $(u_o \pm \delta)$ em (2.41) representando um deslocamento da energia em uma dessas direções. Essas duas características do espectro de energias do fosforeno evidenciam seu caráter anisotrópico, apresentando propriedades eletrônicas dependentes da direção.

2.4 Modelo numérico: técnica Split-operator

Nesta seção, apresentamos os conceitos básicos da técnica utilizada para estudar a dinâmica de pacotes de onda em uma dada direção com a presença de potenciais chamada de *split-operator* e em seguida adaptamos para sistemas que envolvem spin em seu Hamiltoniano.

Frequentemente, a análise da propagação do pacote de onda em um dado sistema é de suma importância para se obter informações sobre seu espectro de energia[59] e condutividade elétrica [60], por exemplo.

Muitas técnicas computacionais para análise da propagação de pacotes de onda foram desenvolvidas, porém algumas delas tornam-se complicadas devido ao fato de que para se obter uma descrição completa dessa propagação é necessário escrever a função de onda inicial do sistema na base de todos os autoestados e autoenergias correspondentes e para alguns sistemas é extremamente complicado ter todas essas informações. Para contornar esse problema, algumas técnicas alternativas foram desenvolvidas sendo a técnica chamada *split-operator* uma delas[59, 61].

A grande vantagem dessa técnica é que ela usa a expansão do operador evolução temporal e separa esse operador em termos cinético e potencial, evitando escrever o operador momento¹ em termos de derivada.

A técnica foi inicialmente proposta por M. D. Feit, J. A. Fleck e A. Steiger[62] e aplicada ao estudo de níveis de energia de moléculas triatômicas[63]. Métodos de dinâmica de pacotes de onda também podem ser usados no estudo do efeito Aharonov-Bohm [64], na análise de condutância de um anel quântico assimétrico[65], na explicação do efeito observado na quebra de simetria de Osanger em um fio quântico semiconductor acoplado a

¹como iremos ver mais à frente nessa seção e que pode ser verificado em qualquer livro-texto de mecânica quântica, o operador momento é escrito em termos do Hamiltoniano $H = \frac{p^2}{2m} + V$

um metal [66] entre outros.

A técnica *split-operator* também pode ser estendida a sistemas que envolvem spin [67] sendo nesse caso aplicada no estudo do grafeno [68]. O que faremos nas sub-seções posteriores é desenvolver essa extensão da técnica e aplicá-la no estudo de dinâmica de pacotes de onda em monocamada de fósforo-negro.

Consideramos uma função de onda inicial $\Psi(\vec{r}, t_0)$ e fazemos a expansão em série de Taylor dessa função de onda em tempos posteriores em torno do tempo inicial t_0 fazendo $\Delta t = t - t_0$, obtendo:

$$\Psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = \Psi(\vec{r}, t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n \Psi}{\partial t^n} \right)_{t=t_0} \Delta t^n. \quad (2.42)$$

Sabendo que a equação de Schrödinger dependente do tempo é:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H \Psi, \quad (2.43)$$

e colocando (2.43) em (2.42) obtemos para $\Psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t)$:

$$\Psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} H \Delta t \right)^n \right] \Psi(\vec{r}, t_0). \quad (2.44)$$

O somatório na equação acima pode ser facilmente identificado como a expansão em série de uma função exponencial. Temos portanto que a função de onda em um tempo posterior Δt é dado pela aplicação do operador evolução temporal na função de onda no tempo anterior:

$$\Psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = \left[\frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} H \Delta t \right)^n \right] \Psi(\vec{r}, t). \quad (2.45)$$

Essa mesma formulação pode ser aplicada para a equação de Dirac apenas escrevendo a função de onda na forma de espinor e considerando o Hamiltoniano no formalismo de Dirac.

O próximo passo é encontrar uma forma de implementar esse operador de evolução temporal em rotinas computacionais. Para isso, recorre-se a fórmula de Cayley para a equação anterior [69], obtendo:

$$\exp \left[-\frac{i}{\hbar} H \Delta t \right] \Psi(\vec{r}, t) \simeq \frac{1 + \frac{i}{2\hbar} H \Delta t}{1 - \frac{i}{2\hbar} H \Delta t} \Psi(\vec{r}, t), \quad (2.46)$$

tal que:

$$\left(1 - \frac{i}{2\hbar} H \Delta t \right) \Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \left(1 + \frac{i}{2\hbar} H \Delta t \right) \Psi(\vec{r}, t). \quad (2.47)$$

As derivadas do operador momento presentes no Hamiltoniano são geralmente escritas na forma de diferenças finitas. A resolução da equação acima para o caso unidimensional pode ser feita facilmente, mas para problemas em dimensões maiores essa técnica apresenta algumas dificuldades, por isso a necessidade de uma técnica que contorne esse problema. Nesse contexto o *split-operator* apresenta-se como um método alternativo e facilitador, pois por meio dele podemos transformar um operador com qualquer número de variáveis em uma sequência de operadores unidimensionais e reduzir a resolução da equação acima em um sistema matricial.

Precisamos agora escrever o operador evolução temporal de forma a evitar escrever derivadas, para isso separamos os termos cinético e potencial do Hamiltoniano. Mas sabemos que não podemos simplesmente dizer que $\exp(T + V) = \exp(T) \cdot \exp(V)$, pois T(energia cinética) e V(energia potencial) são operadores que não comutam. Masuo Suzuki propôs uma solução aproximada para esse problema[70]:

$$\exp \left[\varepsilon \sum_{j=1}^q \hat{A}_j \right] = f_m \left(\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_q \right) + \mathcal{O}(\varepsilon^{m+1}), \quad (2.48)$$

onde $f_m \left(\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_q \right)$ é um termo de aproximação e $\mathcal{O}(\varepsilon^{m+1})$ é um erro da ordem de (ε^{m+1}) . Usaremos as expressões para $f_m \left(\hat{A}_1, \hat{A}_2 \right)$ e $m = 2$ com a finalidade de manter em todas as aproximações um erro máximo da ordem de Δt^3 . As aproximações são dadas por:

$$f_2(\hat{A}_1, \hat{A}_2) = \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp[\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right]. \quad (2.49)$$

A demonstração dos termos com outros valores de m podem ser vistos em ref.[71] e para o caso m=2 a demonstração encontra-se no Apêndice A desta dissertação. Feita a aproximação podemos separar o operador evolução temporal da seguinte forma:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} H \Delta t} = e^{-\frac{i}{2\hbar} V \Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar} T \Delta t} e^{-\frac{i}{2\hbar} V \Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^3), \quad (2.50)$$

onde os termos de ordem maior que Δt^3 podem ser negligenciados se considerarmos um intervalo de tempo Δt pequeno.

Consideramos agora uma função de onda arbitrária $\Psi(\vec{r}, t)$ e aplicamos nela o operador evolução temporal dado pela aproximação de (2.50), assim temos que:

$$\Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{2\hbar} V \Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar} T \Delta t} e^{-\frac{i}{2\hbar} V \Delta t} \Psi(\vec{r}, t). \quad (2.51)$$

Para calcularmos a função de onda em um tempo posterior $t + \Delta t$ é necessário discretizarmos o tempo, o potencial V e a função de onda. Definimos, então ξ como:

$$\xi_i = \exp \left[-\frac{i}{2\hbar} V_i \Delta t \right] |\Psi_i\rangle_t, \quad (2.52)$$

onde $V_i, \Delta t, |\Psi_i\rangle_t$ são as formas discretizadas do potencial, do tempo e da função de onda respectivamente. O próximo passo consiste em multiplicar ξ_i da equação (2.52) pelo termo cinético, sendo tal produto representado por η_i ,² e usando a fórmula de Cayley. Obtemos que:

$$\eta_i = \left[-\frac{i}{\hbar} T \Delta t \right] \xi_i = \left(\frac{1 + \frac{i}{2\hbar} T \Delta t}{1 - \frac{i}{2\hbar} T \Delta t} \right) \xi_i, \quad (2.53)$$

$$\left(1 - \frac{i}{2\hbar} T \Delta t \right) \eta_i = \left(1 + \frac{i}{2\hbar} T \Delta t \right) \xi_i, \quad (2.54)$$

o termo cinético na ausência de campo magnético é:

$$T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_n^2}, \quad (2.55)$$

onde m é a massa da partícula e x_n é qualquer variável espacial. Substituindo T na equação diferencial (2.54) e fazendo $\kappa = \frac{i\hbar}{4m} \Delta t$ obtemos uma equação diferencial para o problema do operador evolução temporal:

$$\eta_i - \kappa \frac{d^2}{dx_n^2} \eta_i = \xi_i + \kappa \frac{d^2}{dx_n^2} \xi_i. \quad (2.56)$$

Para resolver a equação (2.56) precisamos usar o método das diferenças finitas. Podemos definir a derivada de uma função contínua como:

$$\frac{df}{dx_n} = \lim_{\Delta x_n \rightarrow 0} \frac{f(x_n + \Delta x_n) - f(x_n)}{\Delta x_n}, \quad (2.57)$$

mas se discretizarmos o espaço podemos escrever a derivada de uma função como:

$$\frac{\partial f}{\partial x_n} \approx \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{\Delta x_n}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \approx \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{2\Delta x_n^2}. \quad (2.58)$$

Aplicando essa definição na equação (2.56) obtemos:

$$\eta_i - \kappa \left(\frac{\kappa_{i+1} - 2\kappa_i + \kappa_{i-1}}{\Delta x_n^2} \right) = \xi_i + \kappa \left(\frac{\xi_{i+1} - 2\xi_i + \xi_{i-1}}{\Delta x_n^2} \right) \quad (2.59)$$

²Esta multiplicação pode ser feita tomando a transformada de Fourier de ξ_i e reescrevendo no espaço recíproco e tomando o exponencial da parte cinética também no espaço recíproco. Mas por motivos de simplificação evitamos as transformadas de Fourier e trabalhamos apenas com o espaço real.

reorganizando os termos acima e fazendo $\lambda_{x_n} = \frac{\kappa}{\Delta x_n^2} = \frac{i\hbar\Delta t}{4m\Delta x_n^2}$, temos:

$$-\lambda_{x_n}\kappa_{i-1} + \kappa_i(1 + 2\lambda_{x_n}) - \lambda_{x_n}\kappa_{i+1} = \lambda_{x_n}\xi_{i-1} + \xi_i(1 - 2\lambda_{x_n}) + \lambda_{x_n}\xi_{i+1}, \quad (2.60)$$

onde $\lambda_{x_n} = \left(\frac{\kappa}{\Delta x_n^2}\right) = \frac{i\hbar\Delta t}{4m\Delta x_n^2}$. A partir da equação acima podemos chegar em um sistema de equações matricial [71]:

$$\begin{pmatrix} D_1 & D_2 & 0 & 0 & \cdots \\ D_2 & D_1 & D_2 & 0 & \cdots \\ 0 & D_2 & D_1 & D_2 & \cdots \\ 0 & 0 & D_2 & D_1 & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \eta_{i-1} \\ \eta_i \\ \eta_{i+1} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D'_1 & D'_2 & 0 & 0 & \cdots \\ D'_2 & D'_1 & D'_2 & 0 & \cdots \\ 0 & D'_2 & D'_1 & D'_2 & \cdots \\ 0 & 0 & D'_2 & D'_1 & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \xi_{i-1} \\ \xi_i \\ \xi_{i+1} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (2.61)$$

onde os elementos da matriz são dados por:

$$D_2 = -\lambda_{x_n} \quad , \quad D_1 = 1 + 2\lambda_{x_n} \quad (2.62)$$

e

$$D'_2 = \lambda_{x_n} \quad , \quad D'_1 = 1 - 2\lambda_{x_n}. \quad (2.63)$$

Por meio da equação matricial (2.61) podemos determinar os valores de η_i já que conhecemos os valores de ξ_i . Finalmente, temos que o pacote de onda tem sua evolução dada por:

$$|\Psi_i\rangle_{t+\Delta t} = \exp\left[-\frac{i}{2\hbar}V_i\Delta t\right]\eta_i. \quad (2.64)$$

2.4.1 Técnica *Split-operator* para sistemas com dependência de spin

Agora iremos estender esse formalismo para Hamiltonianos com dependência de spin [67] que são aqueles que podem ser escritos em função das matrizes de Pauli dadas por:

$$\vec{\sigma} = \sigma_x\vec{i} + \sigma_y\vec{j} + \sigma_z\vec{k}, \quad (2.65)$$

com $\vec{\sigma}$ sendo as matrizes Pauli dadas por:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.66)$$

Alguns exemplos de Hamiltonianos que podem ser escritos dessa forma são os do efeito Zeeman e o do modelo contínuo para o grafeno[52].

Vamos considerar um Hamiltoniano geral com dependência de spin:

$$H = \vec{\Sigma} \cdot \vec{\sigma}. \quad (2.67)$$

O operador evolução temporal pode ser escrito como:

$$\exp\left[-\frac{i}{\hbar}H\Delta t\right] = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\Delta t\vec{\Sigma} \cdot \vec{\sigma}\right] = \exp\left[-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma}\right], \quad (2.68)$$

onde $\vec{S} = \frac{\Delta t\vec{\Sigma}}{\hbar}$.

Podemos escrever $\exp\left[-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma}\right]$ na forma de uma série de potências:

$$\exp[-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma}] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma})^n}{n!}. \quad (2.69)$$

Vamos agora desenvolver os quatro primeiros termos dessa série. Para $\underline{n=0}$ a série adquire valor 1. Para $\underline{n=1}$ temos:

$$\exp[-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma}] = -i\vec{S} \cdot \vec{\sigma} = -i(S_x\sigma_x + S_y\sigma_y + S_z\sigma_z) = -i \begin{pmatrix} S_z & S_x - iS_y \\ S_x + iS_y & -S_z \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

Para $\underline{n=2}$:

$$\exp[-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma}] = \frac{(-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma})^2}{2} \quad (2.71)$$

$$= -\frac{1}{2!} \left[\begin{pmatrix} S_z & S_x - iS_y \\ S_x + iS_y & -S_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_z & S_x - iS_y \\ S_x + iS_y & -S_z \end{pmatrix} \right] = -\frac{1}{2!}S^2I, \quad (2.72)$$

com I sendo a matriz identidade $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$. Para $\underline{n=3}$:

$$\exp[-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma}] = \frac{(-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma})^3}{3!} = \frac{i}{3!}(\vec{S} \cdot \vec{\sigma})^2(\vec{S} \cdot \vec{\sigma}) \quad (2.73)$$

$$= \frac{i}{3!} \left[\begin{pmatrix} S^2 & 0 \\ 0 & S^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_z & S_x - iS_y \\ S_x + iS_y & -S_z \end{pmatrix} \right] = \frac{i}{3!}S^2(\vec{S} \cdot \vec{\sigma}). \quad (2.74)$$

Finalmente desenvolvendo para $\underline{n=4}$:

$$\exp[-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma}] = \frac{(-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma})^4}{4!} = \frac{1}{4!}S^4I. \quad (2.75)$$

Observando os quatro primeiros valores da série (2.69) podemos reescrevê-la em termos de valores de n pares e ímpares, temos que:

$$\sum_{n=0,2,4,\dots}^{\infty} \left[1 - \frac{1}{2!}S^2I + \frac{1}{4!}S^4I + \dots \right] - i \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \left[S^0 \left(\frac{\vec{S} \cdot \vec{\sigma}}{1} \right) - S^2 \frac{\vec{S} \cdot \vec{\sigma}}{3!} + \dots \right]. \quad (2.76)$$

Fazendo $2k = n$, podemos chegar a uma fórmula de recorrência para os termos pares e ímpares. A série acima pode ser reescrita como:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\vec{S} \cdot \vec{\sigma})^{2k}}{2k!} - i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (\vec{S} \cdot \vec{\sigma})^{2k+1}}{(2k+1)!} \quad (2.77)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k S^{2k} I}{2k!} - i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k S^{2k} (\vec{S} \cdot \vec{\sigma})}{(2k+1)!}. \quad (2.78)$$

Observando novamente o somatório (2.76) podemos reescrevê-la em termos das funções seno e cosseno:

$$\left[1 - \frac{(S^2I)}{2!} + \frac{(S^2I)^2}{4!} + \dots \right] - i \left[S^0 (\vec{S} \cdot \vec{\sigma}) - \frac{S^2 (\vec{S} \cdot \vec{\sigma})}{3!} + \dots \right]. \quad (2.79)$$

Temos então que o operador evolução temporal para sistemas com dependência de spin no Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\exp \left[-i\vec{S} \cdot \vec{\sigma} \right] = \cos(SI) - \frac{i}{S} \sin(S) (\vec{S} \cdot \vec{\sigma}). \quad (2.80)$$

Nosso próximo passo é aplicar o formalismo desenvolvido nesta seção ao Hamiltoniano do fósforo negro no modelo contínuo.

2.4.2 Técnica *Split-operator* aplicada ao fosforeno

Nesta seção iremos aplicar a técnica *split-operator* para sistemas dependentes de spin à matriz do Hamiltoniano do fosforeno obtida no modelo contínuo, a qual encontra-se em (2.27).

Temos que o Hamiltoniano do modelo contínuo para o fosforeno é dado por:

$$H = \begin{pmatrix} u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (2.81)$$

fazendo $H_0 = u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2$, $\alpha_x = \delta + \gamma_x k_x^2$ e $\alpha_y = -i\chi k_y$ podemos reescrever (2.81):

$$H = \begin{pmatrix} H_0 & \alpha_x - i\alpha_y \\ \alpha_x + i\alpha_y & H_0 \end{pmatrix} = H_0 I + \alpha_x \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \alpha_y \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.82)$$

Identificando $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ e $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ como as matrizes de Pauli na direções x e y, respectivamente, obtemos o Hamiltoniano do modelo contínuo do fosforeno na fórmula dependente de spin:

$$H = H_0 I + \vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}. \quad (2.83)$$

Agora já podemos reescrever o operador evolução temporal para esse material:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} H \Delta t\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 I \Delta t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (\vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}) \Delta t\right). \quad (2.84)$$

Fazendo $\left(\frac{\vec{\alpha} \Delta t}{\hbar}\right) = \vec{S}$ na equação (2.80) obtemos para o operador evolução temporal de (2.84):

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} H \Delta t\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 I \Delta t\right) M_\alpha, \quad (2.85)$$

onde:

$$M_\alpha = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\alpha \Delta t}{\hbar}\right) & 0 \\ 0 & \cos\left(\frac{\alpha \Delta t}{\hbar}\right) \end{pmatrix} - \frac{i \sin(\alpha \Delta t / \hbar)}{\alpha} \begin{pmatrix} 0 & \alpha_x - i \alpha_y \\ \alpha_x + i \alpha_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.86)$$

Conhecendo o operador evolução temporal para o Hamiltoniano do fosforeno, podemos finalmente obter a dinâmica do pacote de onda nesse material. Suponha que temos uma função de onda inicial no tempo t dada por $\Psi(\vec{r}, t)$, a função de onda em um tempo posterior $t + \Delta t$ é obtida por meio da aplicação do operador evolução temporal dado por (2.85) na função de onda inicial:

$$\Psi(\vec{r}, t) = (\psi_{r_1}, \psi_{r_2}) \quad \Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = (\psi_{r'_1}, \psi_{r'_2}), \quad (2.87)$$

$$\Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{-iH\Delta t/\hbar} \Psi(\vec{r}, t), \quad (2.88)$$

$$\begin{pmatrix} \psi_{r'_1} \\ \psi_{r'_2} \end{pmatrix} = M_\alpha e^{-iH_0 I \Delta t / \hbar} \begin{pmatrix} \psi_{r_1} \\ \psi_{r_2} \end{pmatrix} \quad (2.89)$$

Expandindo o termo exponencial $e^{-iH_0 I \Delta t / \hbar}$ temos:

$$e^{-iH_0 I \Delta t / \hbar} = I \left[1 - \frac{iH_0 \Delta t}{\hbar} + \frac{1}{2} \left(\frac{-iH_0 \Delta t}{\hbar} \right)^2 + \dots \right], \quad (2.90)$$

temos então:

$$\begin{pmatrix} \psi_{r'_1} \\ \psi_{r'_2} \end{pmatrix} = M_\alpha I \begin{pmatrix} e^{-iH_0\Delta t/\hbar}\psi_{r_1} \\ e^{-iH_0\Delta t/\hbar}\psi_{r_2} \end{pmatrix}. \quad (2.91)$$

Finalmente obtemos a dinâmica do pacote de ondas no fosforeno:

$$\psi_{r'_1} = \cos(\alpha\Delta t/\hbar)e^{-iH_0\Delta t/\hbar}\psi_{r_1} - \frac{i}{\alpha} \sin(\alpha\Delta t/\hbar)(\alpha_x - i\alpha_y)e^{-iH_0\Delta t/\hbar}\psi_{r_2}; \quad (2.92a)$$

$$\psi_{r'_2} = \cos(\alpha\Delta t/\hbar)e^{-iH_0\Delta t/\hbar}\psi_{r_2} - \frac{i}{\alpha} \sin(\alpha\Delta t/\hbar)(\alpha_x + i\alpha_y)e^{-iH_0\Delta t/\hbar}\psi_{r_1}. \quad (2.92b)$$

Para analisarmos a dinâmica do pacote de onda no fosforeno, consideramos que esse pacote inicialmente é uma gaussiana centrada em $(x_0, y_0) = \vec{r}_0$ no espaço real, $\vec{q} = (q_x^0, q_y^0)$ no espaço recíproco e com largura d . Temos então que a função de onda inicial é dada por:

$$\begin{pmatrix} \psi_{r_1}(t=0) \\ \psi_{r_2}(t=0) \end{pmatrix} = N \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2}{2d^2} + i\vec{q} \cdot \vec{r}\right), \quad (2.93)$$

onde N é o fator de normalização. Temos também, segundo 2.29:

$$\begin{pmatrix} \psi_{r_1}(t=0) \\ \psi_{r_2}(t=0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D \\ \phi_B + \phi_C \end{pmatrix}. \quad (2.94)$$

A partir de (2.93) e (2.94) podemos ver que o pseudospin $[c_1, c_2]^T$ representa o conjunto de polarização da função de onda, onde c_1 e c_2 é a probabilidade de encontrar o elétron nas sub-redes A e D e nas sub-redes B e C, respectivamente. No capítulo seguinte, semelhante ao feito em ref.[51], analisamos a propagação do pacote de onda para diferentes pseudospins iniciais e verificamos se, semelhante ao grafeno, um efeito análogo ao *zitterbewegung* também pode ser observado no fosforeno.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo analisaremos as propriedades eletrônicas do caso de um fio quântico formado por duas barreiras de potencial infinito bidimensionais rotacionadas com relação ao eixo de anisotropia de forma que o elétron está confinado em uma direção e livre na outra. Por eixo de anisotropia, entende-se massas diferentes para cada direção, como mostra a Figura 16 e, portanto, propriedades eletrônicas diferentes.

Primeiramente determinaremos o Hamiltoniano do fio quântico anisotrópico rotacionado, obtendo as autoenergias e a função de onda do elétron se propagando nesse fio e em seguida plotamos o espectro de energia em função dos seus ângulos de rotação e do seu comprimento. Posteriormente, analisaremos numericamente a propagação de pacotes de onda com diferentes configurações iniciais de pseudospins em monocamada de fósforo negro e obtemos os valores médios de posição em relação ao tempo afim de observar algum efeito trêmulo (efeito ZBW) nessa propagação.

3.1 Sistemas Clássicos Anisotrópicos

Vamos considerar agora um sistema clássico com anisotropia, ou seja, com massas diferentes nas direções x e y . Supomos que o Hamiltoniano desse sistema, no qual as massas estão alinhadas com seus respectivos eixos é dado por:

$$H = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y}. \quad (3.1)$$

Podemos notar que no espaço de momentos esse Hamiltoniano é representado por uma elipse (algo semelhante ao obtido em (2.41)). Escrevendo as coordenadas p_x e p_y em função do ângulo polar θ encontramos:

$$E = \left(\frac{\cos^2 \theta}{2m_x} + \frac{\sin^2 \theta}{2m_y} \right) p^2. \quad (3.2)$$

Supomos agora que o sistema de coordenadas é rotacionado por um ângulo α , como mostra a Figura 17. Dessa forma os eixos de momento podem ser escritos em função dos novos eixos:

$$p_x = p'_x \cos \alpha - p'_y \sin \alpha \quad , \quad p_y = p'_x \sin \alpha + p'_y \cos \alpha \quad (3.3)$$

. O Hamiltoniano dado em (3.1) para o sistema rotacionado é dado por:

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{m_x} + \frac{\sin^2 \alpha}{m_y} \right) p_x'^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{m_y} + \frac{\sin^2 \alpha}{m_x} \right) p_y'^2 + \left(\frac{1}{m_y} - \frac{1}{m_x} \right) \sin \alpha \cos \alpha p_x' p_y'. \quad (3.4)$$

Para simplificarmos o Hamiltoniano acima podemos definir:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_1} &= \frac{\cos^2 \alpha}{m_x} + \frac{\sin^2 \alpha}{m_y}, \\ \frac{1}{\mu_2} &= \frac{\sin^2 \alpha}{m_x} + \frac{\cos^2 \alpha}{m_y}, \\ \frac{1}{\mu_3} &= \left(\frac{m_x - m_y}{m_x m_y} \right) \sin \alpha \cos \alpha, \end{aligned} \quad (3.5)$$

tal que chegamos finalmente ao Hamiltoniano do sistema fora do eixo de anisotropia, dado por:

$$H = \frac{p_x'^2}{2\mu_1} + \frac{p_y'^2}{2\mu_2} + \frac{p_x' p_y'}{\mu_3}. \quad (3.6)$$

Podemos obter as componentes do vetor velocidade usando $\vec{v}' = \frac{\partial E}{\partial \vec{p}'}$ em (3.6), assim:

$$v_x' = \frac{p_x'}{\mu_1} + \frac{p_y'}{\mu_3}, \quad v_y' = \frac{p_y'}{\mu_2} + \frac{p_x'}{\mu_3}. \quad (3.7)$$

Agora podemos representar as componentes da velocidade no espaço de momento. Para isso, vamos achar p_y' em função da energia por meio de (3.6):

$$p_y' = \pm \sqrt{2\mu_2 E - \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} - \frac{\mu_2^2}{\mu_3^2} \right) p_x'^2 - \frac{\mu_2}{\mu_3} p_x'}, \quad (3.8)$$

temos então que p_y' pode assumir dois valores, no entanto se o termo dentro do radical de (3.8) for nulo encontramos que:

$$p_y' = -\frac{\mu_2}{\mu_3} p_x', \quad (3.9)$$

mas esse é o mesmo resultado que encontramos se fizermos $v_y' = 0$ na relação do lado direito de (3.7), ou seja, o eixo $v_y' = 0$ (que corresponde ao eixo v_x') será uma reta definida por (3.9). Semelhantemente, fazendo $v_x' = 0$ em (3.7) obtemos o eixo v_y' como sendo uma reta dada por:

$$p_x' = -\frac{\mu_1}{\mu_3} p_y'. \quad (3.10)$$

Podemos concluir então que os eixos v_x' e v_y' cruzam o espaço de momentos através de retas dadas por (3.10) e (3.9), respectivamente e essas retas tocam as linhas horizontais e

verticais que definem o espaço de momentos. Tal representação pode ser vista na Figura :

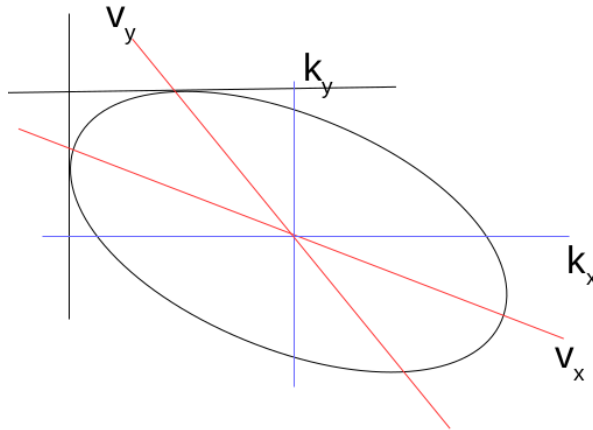


Figura 16 – Espaço de momentos para energia constante de um sistema anisotrópico rotacionado, com os eixos que o segmentam.

3.1.1 Resultados para o fio quântico anisotrópico

Vamos considerar agora um fio quântico com suas interfaces sendo barreiras de potencial infinito e, sem perda de generalidade, paralelas aos eixo rotacionado y' , conforme mostrado na Figura 17.

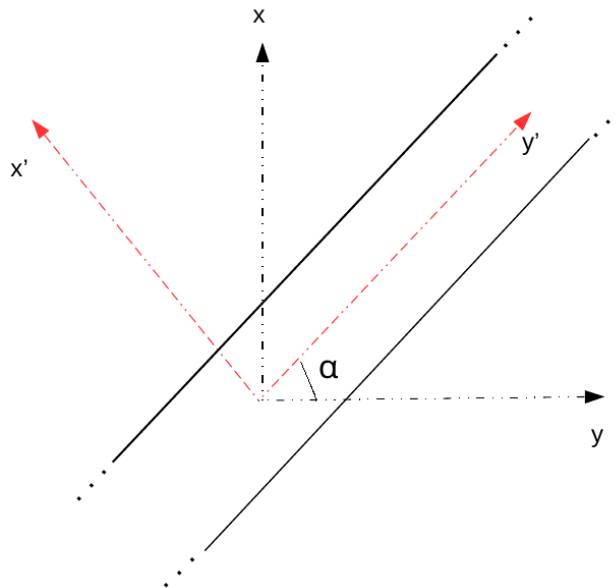


Figura 17 – Fio quântico rotacionado por um ângulo α e com paredes de potencial infinito.

Temos então que a equação de Schrödinger independente do tempo $H\Psi = E\Psi$ escrita para energia dada em (3.6) e considerando $\Psi = \phi(x')e^{ik'_y y'}$, onde escolhemos escrever a função em y' na forma de exponencial devido ao elétron ser livre nessa direção, é dada

por:

$$\begin{aligned} H\Psi &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial y'^2} - \frac{\hbar^2}{\mu_3} \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial y'} \right] \phi(x') e^{ik'_y y'} \\ E\Psi &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{d^2 \phi}{dx'^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{k_y'^2}{2\mu_2} \phi - i \frac{\hbar^2 k_y'}{\mu_3} \frac{d\phi}{dx'}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Podemos escrever Ψ também como sendo uma combinação linear entre as ondas que incidem e refletem nas paredes do fio:

$$\Psi(x', y') = A \exp i(k_x'^+ x') \exp i(k_y' y') + B \exp i(k_x'^- x') \exp i(k_y' y'), \quad (3.12)$$

onde a função $\exp i(k_x'^+ x')$ e $\exp i(k_x'^- x')$ correspondem respectivamente às funções de onda incidente e refletida. A partir de (3.8) temos que:

$$k_x'^{\pm} = \pm \theta_1 - \theta'_1, \quad (3.13)$$

onde o sinal + é para ondas incidentes, - para ondas refletidas e os parâmetros θ_1 e θ'_1 são:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \sqrt{\frac{2\mu_1 E}{\hbar^2} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} - \frac{\mu_1^2}{\mu_3^2} \right) k_y'^2}, \\ \theta'_1 &= \frac{\mu_1}{\mu_3} k_y'. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Precisamos agora resolver a equação diferencial (3.11) usando as condições de contorno para o fio quântico:

$$\Psi(0, y') = \Psi(L, y') = 0.$$

A partir de (3.12) a função de onda no fio quântico pode ser escrita como:

$$\Psi(x', y') = \left(A e^{i(\theta_1 - \theta'_1)x'} + B e^{-i(\theta_1 + \theta'_1)x'} \right) e^{ik_y' y'}. \quad (3.15)$$

Aplicando as condições de contorno à função de onda dada por (3.15) obtemos:

$$\Psi(x', y') = A \sin \left(\frac{n\pi}{L} x' \right) e^{i \left(y' - \frac{\mu_1}{\mu_3} x' \right) k_y'}. \quad (3.16)$$

Substituindo (3.14) em (3.13) obtemos a seguinte expressão para θ_1 :

$$\theta_1 = \sqrt{\frac{2\mu_1 E}{\hbar^2} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} - \frac{\mu_1^2}{\mu_3^2} \right) k_y'^2}. \quad (3.17)$$

Usando as condições de contorno dadas em (3.15), obtemos que $\theta_1 = \frac{n\pi}{L}$ e dessa forma

encontramos a seguinte expressão para a energia do sistema:

$$E = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2\mu_1 L^2} + \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} - \frac{\mu_1^2}{\mu_3^2} \right) \frac{\hbar^2 k_y'^2}{2\mu_1}. \quad (3.18)$$

Fazendo o fio paralelo ao eixo x' , o procedimento para se obter a energia do sistema é semelhante ao do caso que fizemos no qual o fio está paralelo ao eixo y' e chegamos a um resultado semelhante com exceção das posições das massas:

$$E = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2\mu_2 L^2} + \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} - \frac{\mu_2^2}{\mu_3^2} \right) \frac{\hbar^2 k_x'^2}{2\mu_2}. \quad (3.19)$$

É interessante notar que os níveis de energia do fio, dados em (3.18) e (3.19), quando sua espessura é fixa dependem dos seus ângulos de rotação com relação ao eixo de anisotropia. Na Figura 18 podemos ver essa dependência para os três primeiros níveis de energia para a expressão dada em (3.18).

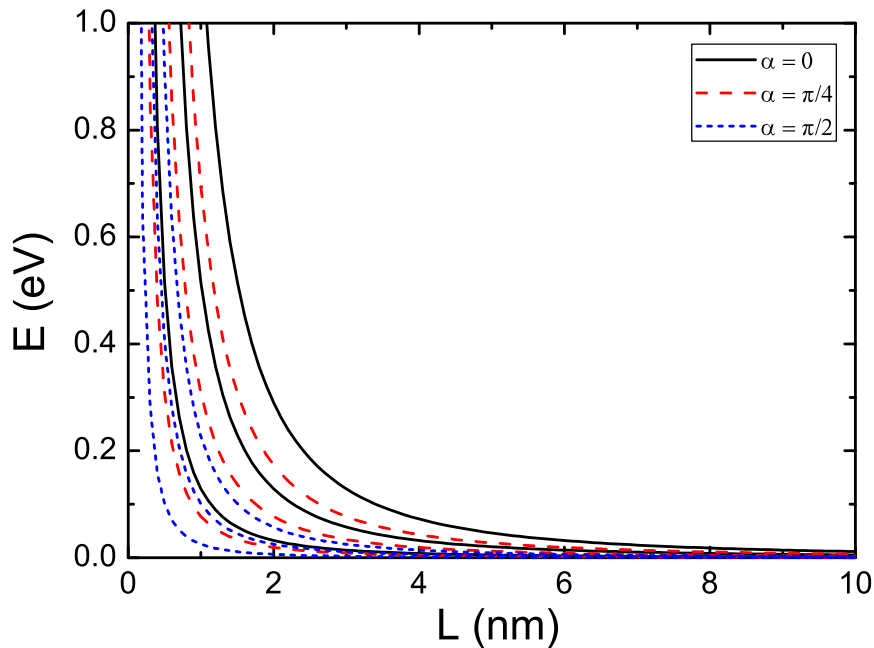


Figura 18 – Os três primeiros níveis de energia ($n = 1, 2, 3$) em relação à espessura de um fio quântico de fosforeno para diferentes ângulos α de alinhamento com os eixos de anisotropia. Utilizamos $k_y' = 0$.

Pela Figura 18 verificamos que o valor de energia cai quadraticamente com o aumento da espessura do fio, algo já esperado quando fazemos $k_y' = 0$ na expressão (3.18). Um resultado interessante que podemos observar por meio da Figura 18 é que com o aumento do ângulo de rotação do fio, o valor dos níveis de energia diminui e consequentemente os níveis tornam-se mais próximos, o que significa uma taxa de transição de energia menor

entre eles e um maior número de estados acessíveis ao elétron, algo muito importante em aplicações optoeletrônicas. Outro resultado observado é que os valores de energia podem tanto diminuir com o aumento do ângulo de rotação α quanto devido ao aumento de espessura do fio. Quando analisamos a expressão (3.18) com $k'_x = 0$ e o L fixo verificamos a partir de (3.5) que os valores de energia diminuem para ângulos de rotação maiores, o que explica os níveis de energia da Figura 18 se aproximarem à medida que o fio rotaciona.

Como resultado dessa diminuição dos valores de energia em função do ângulo de rotação, os níveis de energia no espaço de momento quando L é fixo, são hipérbolas cada vez mais achatadas para valores de α maiores, conforme mostra a Figura 19.

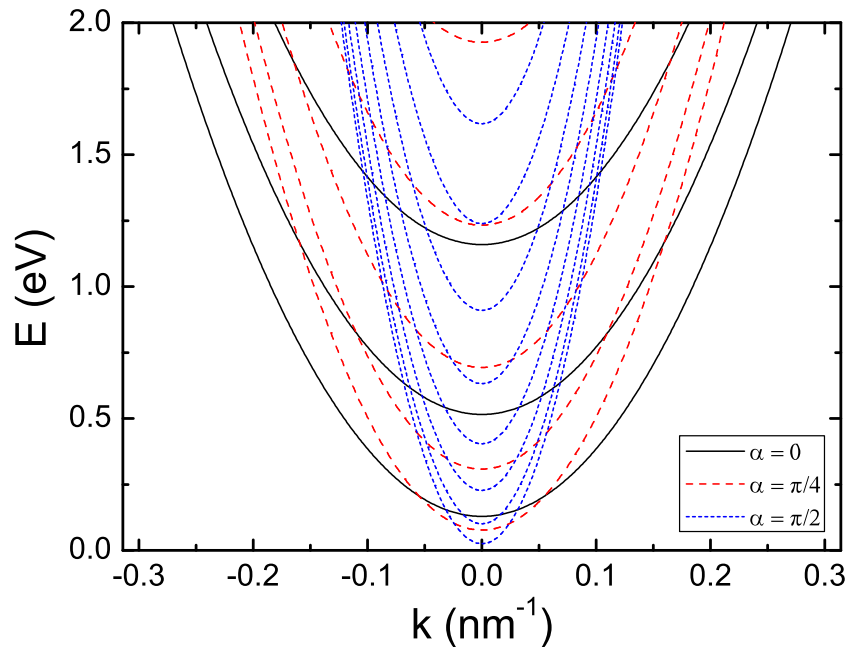


Figura 19 – Níveis de energia de um fio quântico de fosforeno com $L=1\text{nm}$ no espaço de momento para diferentes ângulos α de rotação.

Quando observamos os pontos $L = 1$ nm e $k'_y = 0$ da Figura 19 para ângulos de rotação diferentes, verificamos mais claramente porque o aumento da rotação origina níveis de energia mais próximos, conforme mostra a Figura 20.

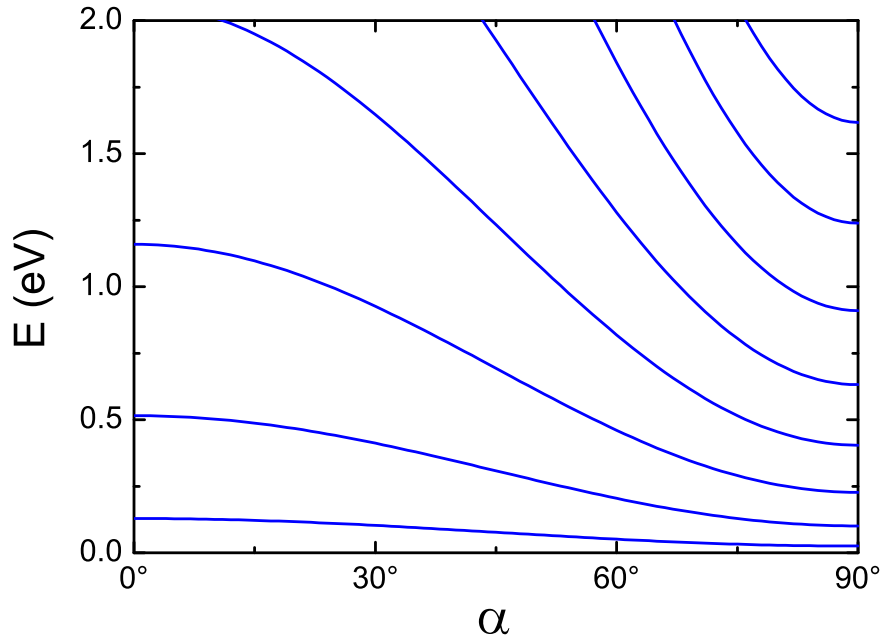


Figura 20 – Níveis de energia de um fio quântico de fosforeno com $L=1$ nm e $k'_y=0$ para diferentes ângulos α de rotação.

Vemos então, pelas Figuras 18, 19, 20 e pelos níveis de energia encontrados em (3.18), que materiais anisotrópicos apresentam não apenas massas diferentes para cada direção mas também exibem propriedades eletrônicas fortemente dependentes do seu eixo de orientação.

Na próxima seção iremos obter numericamente os resultados de propagação de pacotes de onda em monocamada de fósforo negro afim de se verificar o possível surgimento de efeito ZBW.

3.2 Propagação de pacotes de onda em monocamada de fósforo negro

Nesta seção iremos fazer uma análise da dinâmica de pacote gaussiano em monocamada de fósforo negro usando, para isso, a técnica numérica *split-operator* já explicada no Capítulo 2.

Podemos ver a partir da relação (2.31) que o θ_k obtido no modelo contínuo, diferente do caso do grafeno, não está associado à direção de propagação, pois depende da razão entre termos quadráticos do vetor de onda k_x e k_y . No entanto podemos fazer

uma analogia com o trabalho de propagação de pacote de onda no grafeno em ref.[51], escolhendo as direções de propagação apenas escrevendo $k_x = k \sin \theta$ e $k_y = k \cos \theta$, de forma que teremos propagação na direção x escolhendo $\theta = \pi/2$ e propagação na direção y quando $\theta = 0$. Resumimos as direções de propagação com os valores de θ na Figura 21.

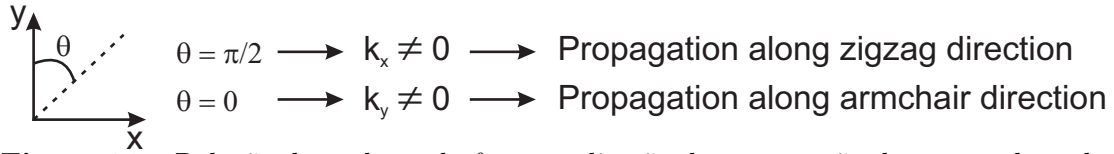


Figura 21 – Relação dos valores de θ com a direção de propagação do pacote de onda.

Ainda em analogia com o trabalho ref.[51], fizemos a análise da evolução temporal dos valores médios de posição e velocidade nas direções x e y do pacote de onda em fosforeno a partir de diferentes configurações iniciais de pseudospin e fornecemos a esse pacote um momento na direção *zigzag*, escolhendo $\theta = \pi/2$, ou na direção *armchair*, escolhendo $\theta = 0$. O pacote de onda inicial que usamos é do tipo gaussiano dado por (2.93) com largura de 100\AA e centrado na origem ($x_0 = 0, y_0 = 0$).

Embora a matriz que utilizamos para obter a expressão dos pacotes de onda em um tempo posterior, dada em eq.(2.91), tenha sido encontrada através do modelo contínuo de 5 *hoppings*, nas nossas simulações computacionais o Hamiltoniano utilizado foi o do modelo de 10 *hoppings* na aproximação do contínuo. Isso não ocasionará erros nos resultados obtidos já que os dois modelos fornecem resultados qualitativos semelhantes, sendo a diferença entre eles, basicamente, a maior precisão nos valores dos parâmetros de rede quando o modelo de 10 *hoppings* é considerado.

3.2.0.1 Caso $c_1 = 0, c_2 = 1$

Como já discutido no Capítulo 2 deste trabalho, os pseudospins estão associados às probabilidades de encontrar o elétron nas sub-redes do filme fino. Inicialmente fizemos o caso $c_1 = 0, c_2 = 1$, que equivale à situação inicial onde o elétron encontra-se na superposição das sub-redes B e C e analisamos os valores médios das componentes do operador posição para três diferentes valores de vetor de onda quando fornecemos momento inicial ou na direção *zigzag* ($\theta = \pi/2$) ou na direção *armchair* ($\theta = 0$), conforme mostrado na Figura 22.

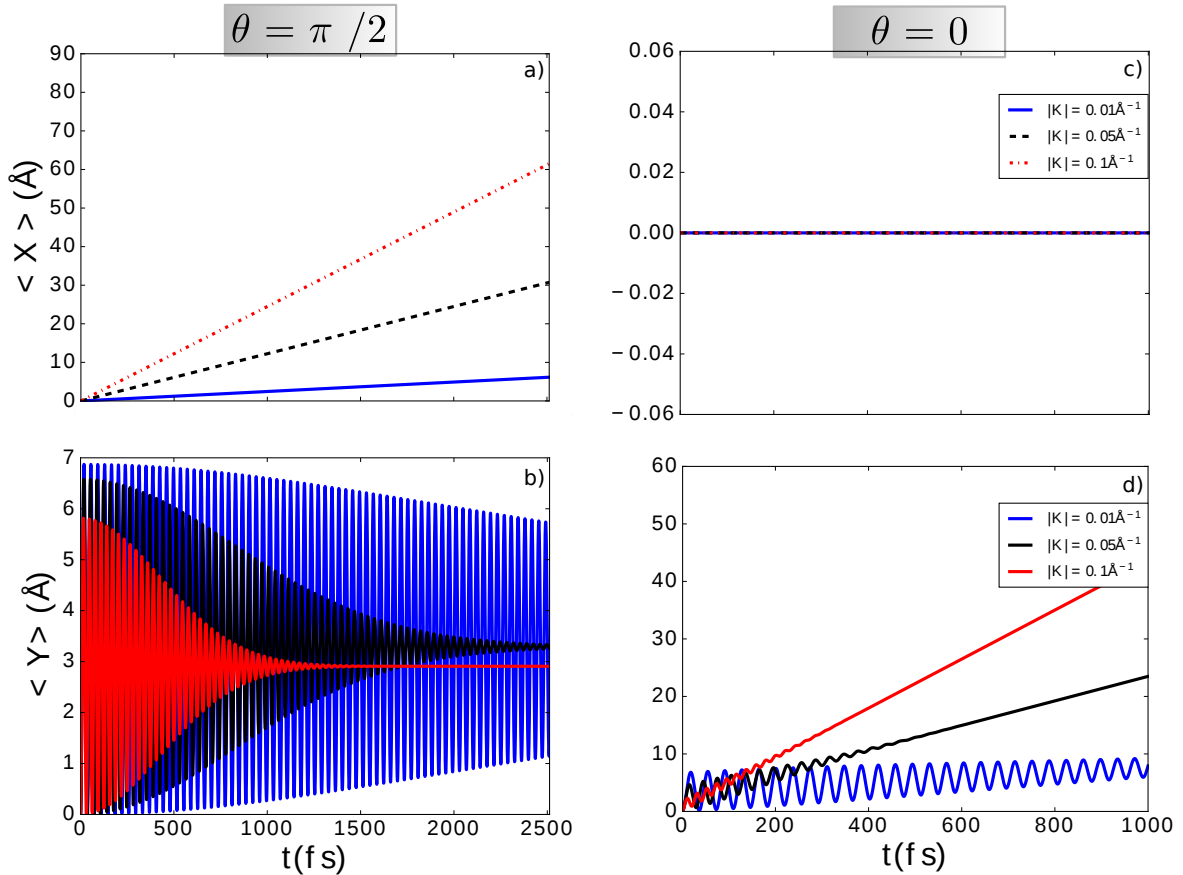


Figura 22 – Média da posição para o caso $c_1 = 0$ e $c_2 = 1$ quando o momento inicial é na direção *zigzag* (a, b) e na direção *armchair* (c, d).

Podemos ver pela Figuras 22(a) e (b) que o pacote de onda inicialmente se propagando apenas na direção *zigzag* irá ao longo do tempo também apresentar propagação na direção y . Enquanto sua média de posição na direção x apresenta velocidade constante, conforme mostra a Figura 23(a), na direção y a média do seu operador posição apresenta um comportamento oscilatório rápido nos instantes de tempo inicial até desaparecer, sendo esse tipo de oscilação chamado de efeito *zitterbewegung transiente*. Consequentemente o valor médio do operador velocidade da componente y também oscila, conforme vemos na Figura 22(b).

Já quando o pacote se propaga inicialmente na direção *armchair* vemos que a componente x da média do operador posição permanece constante, como mostra a Figura 22(c) significando que o pacote se propaga apenas na direção y e também apresentando oscilações no seu valor médio de posição e velocidade, como mostram as Figuras 22(d) e 23(d). As oscilações que aparecem ao longo da propagação desse pacote são resultado das contribuições de valores diferentes dos seus momentos nas direções x e y , sendo essa diferença de momento devido à anisotropia do material.

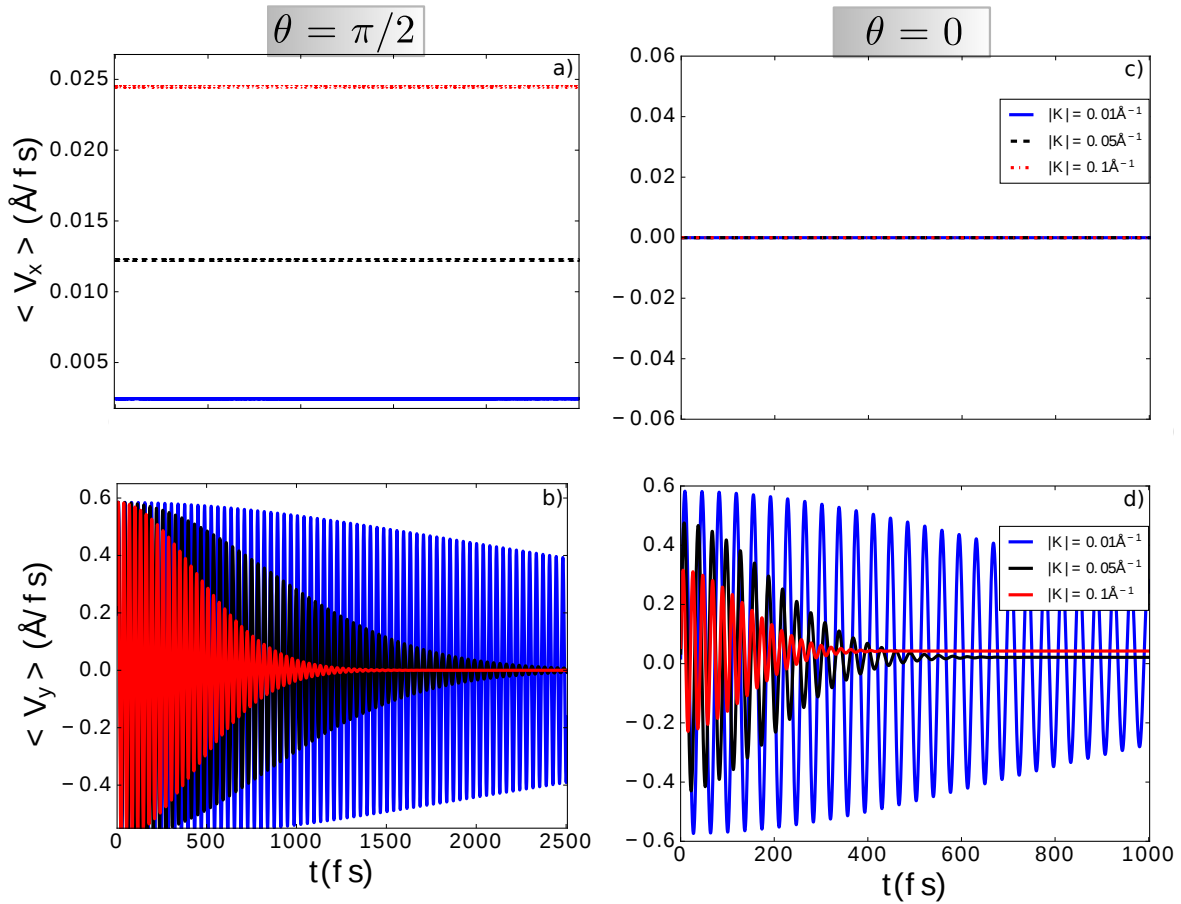


Figura 23 – Média da velocidade para o caso $c_1 = 0$ e $c_2 = 1$ quando o momento inicial é na direção *zigzag* (a, b) e na direção *armchair* (c, d).

Analisamos a evolução temporal de pacotes de onda com $|k| = 0.05 \text{\AA}^{-1}$ com propagação na direção *zigzag*, mostrada na Figura 24, e na direção *armchair*, mostrada na Figura 25.

A partir da Figura 24, caso onde $\theta = \pi/2$, podemos ver que a função de onda continua se propagando na direção x com velocidade constante mas sofrendo achatamentos ao longo dessa evolução até o instante $t = 2000 \text{fs}$ quando ela começa a sofrer um *split* ao longo da direção x, produzindo dois sub-pacotes com larguras diferentes e sentidos opostos de propagação. Essas deformações no pacote de onda acontecem porque o fosforeno, por apresentar anisotropia, possui momentos diferentes nas direções x e y, originando uma certa "competição" entre qual direção o pacote irá se propagar, culminando na produção de sub-pacotes com larguras diferentes. Na direção *armchair* a divisão acontece mais rapidamente, no instante $t = 300 \text{fs}$, como mostra a Figura 25, resultando na produção de sub-pacotes com larguras iguais e propagação em sentidos opostos. O fato dos sub-pacotes na direção *armchair* serem produzidos em intervalo de tempo menor explica porque o efeito ZBW nessa direção é menos persistente que na direção *zigzag*, como mostram as Figuras 23(b) e (d). Concluimos que a mobilidade na direção y é maior, o que justifica a

presença de achatamentos menos evidentes quando o pacote de onda evolui ao longo dessa direção, indicando-a como direção privilegiada do sistema.

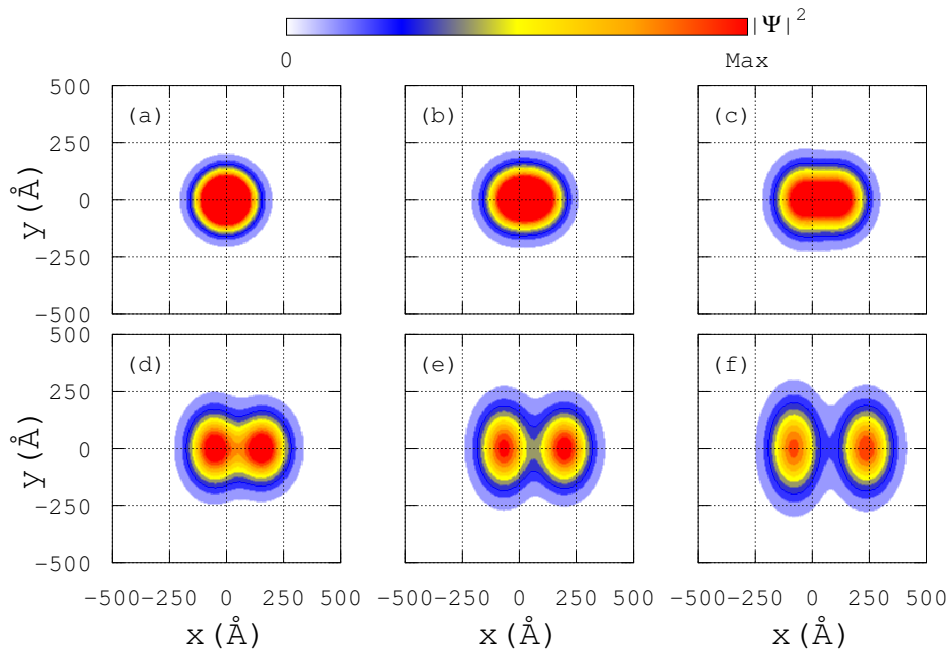


Figura 24 – Evolução temporal do pacote de onda para o caso $c_1 = 0$ e $c_2 = 1$ com $\theta = \pi/2$ e $|k| = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Imagens dos instantes em (a) $t = 0$, (b) $t = 1000$ fs, (c) $t = 1500$ fs, (d) $t = 2000$ fs, (e) $t = 2500$ fs e (f) $t = 3000$ fs

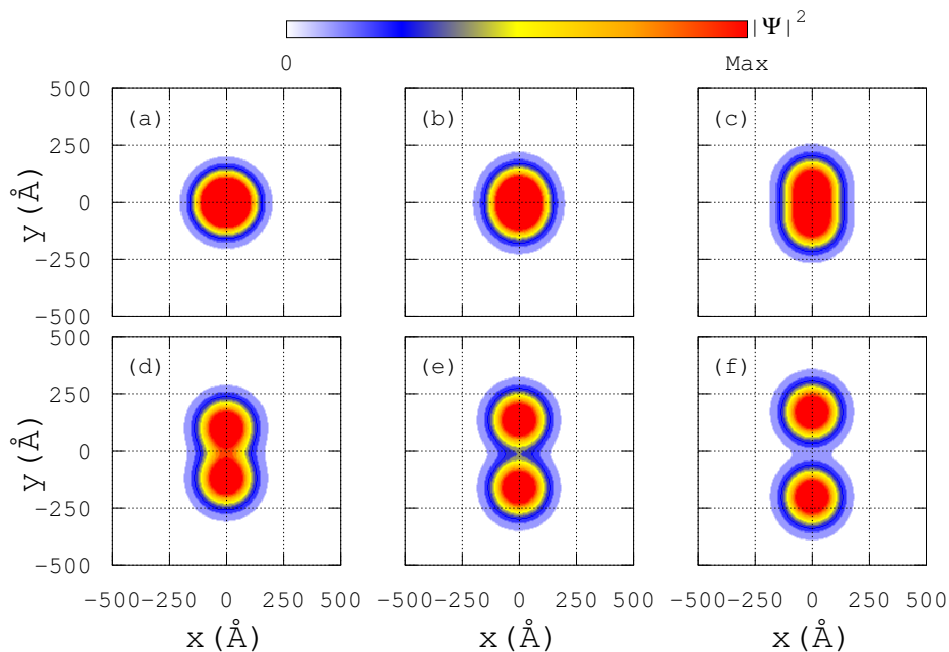


Figura 25 – Evolução temporal do pacote de onda para o caso $c_1 = 0$ e $c_2 = 1$ com $\theta = 0$ e $|k| = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Imagens dos instantes (a) $t = 0$, (b) $t = 100$ fs, (c) $t = 200$ fs, (d) $t = 300$ fs, (e) $t = 400$ fs e (f) $t = 500$ fs.

3.2.0.2 Caso $c_1 = 1$ e $c_2 = 1$

Para esse caso temos que o elétron tem propabilidade de ser encontrado nas quatro sub-redes. Fizemos o pacote de onda desse elétron se propagar nas direções *zigzag* e *armchair* e obtemos a evolução temporal da média tanto das velocidades, Figura 27, quanto das posições, Figura 26, para as componentes x e y.

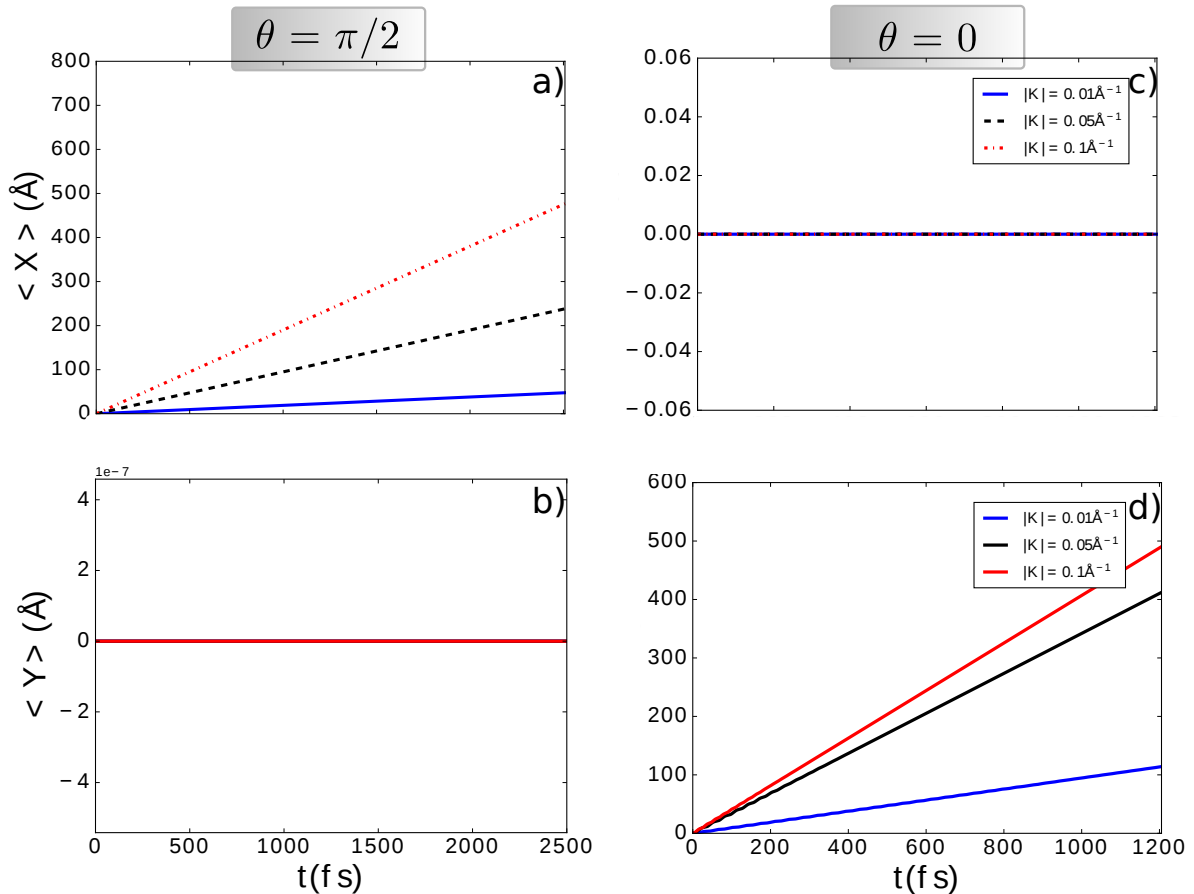


Figura 26 – Média da posição para o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = 1$ quando o momento inicial é na direção *zigzag* (a, b) e na direção *armchair* (c, d).

A partir das Figuras 26(a) e 26(b) vemos que quando fornecemos ao pacote de onda momento inicial na direção *zigzag* ele se propaga com velocidade constante na direção x, como mostra a Figura 27(a). Diferente do caso $c_1 = 0, c_2 = 1$, observamos que o pacote de onda agora apresenta média do operador posição da componente y igual a zero. Para o caso onde fornecemos momento na direção *armchair*, Figuras 26(c) e 26(d), o pacote apresenta apenas propagação na direção y. Observamos pela Figura 27(d) que as oscilações nessa direção são menos persistentes que as observadas nas Figuras 23(d).

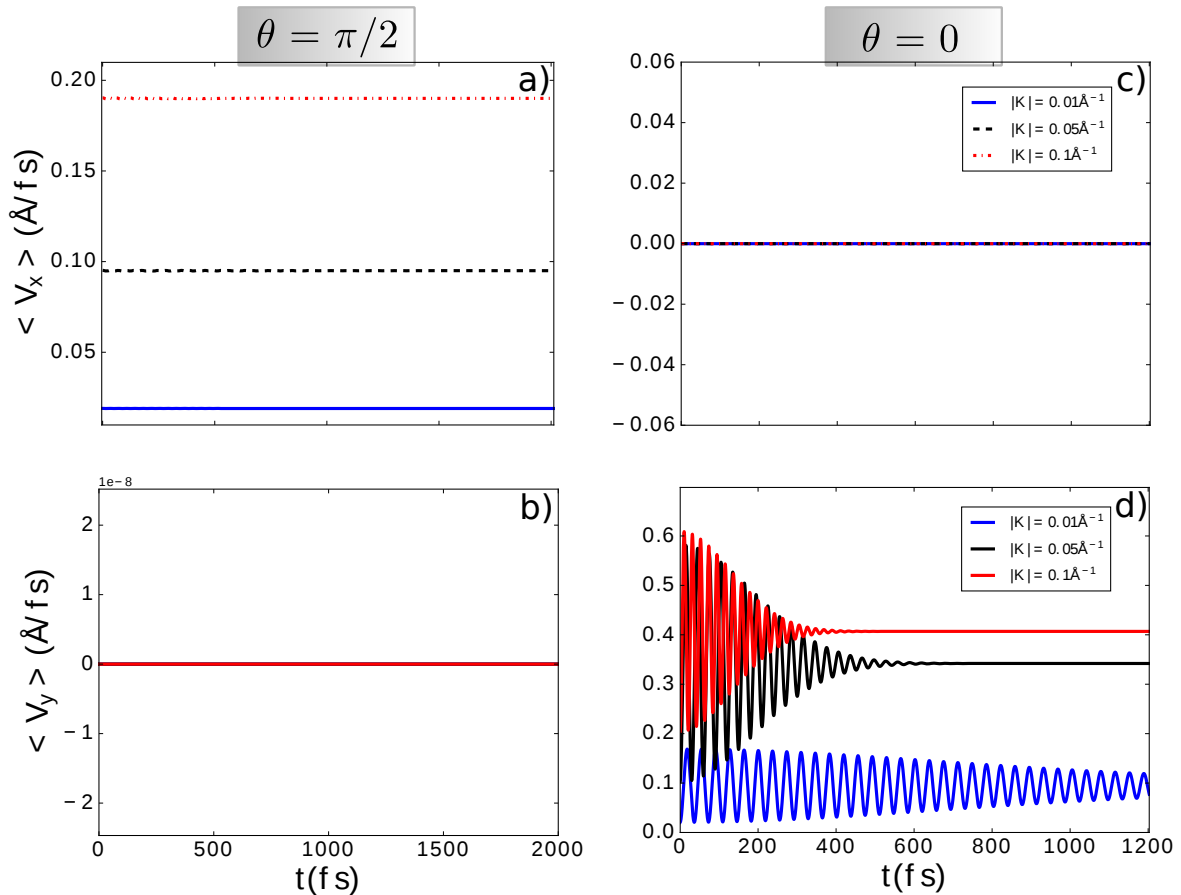


Figura 27 – Média da velocidade para o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = 1$ quando o momento inicial é na direção *zigzag* (a, b) e na direção *armchair* (c, d).

Para compreender o porquê da ausência do efeito ZBW na direção *zigzag* e o surgimento de oscilações menos persistentes na direção *armchair*, analisamos a evolução temporal do pacote de onda com $|k| = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ para esses dois casos, conforme mostram as Figuras 28 e 29. Podemos ver pela Figura 28 que o pacote de onda se propagando na direção *zigzag* evolui apenas na direção x e não sofre achatamentos tão evidentes, de forma que não sofre *split* até o instante de tempo analisado. Isso explica porque para o caso *zigzag* o pacote de onda não apresenta oscilações, como observamos nas Figuras 26(b) e 27(b). Já no caso de propagação na direção *armchair* o pacote também não apresenta achatamentos evidentes, como mostra a Figura 29 mas começa a sofrer um *split* no instante $t = 400 \text{ fs}$, produzindo dois sub-pacotes com larguras diferentes, sendo um deles de baixa densidade de probabilidade. O fato de o pacote apresentar divisão apenas na direção *armchair* explica o surgimento do efeito ZBW observado apenas nessa direção, como observamos nas Figuras 26(d) e 27(d).

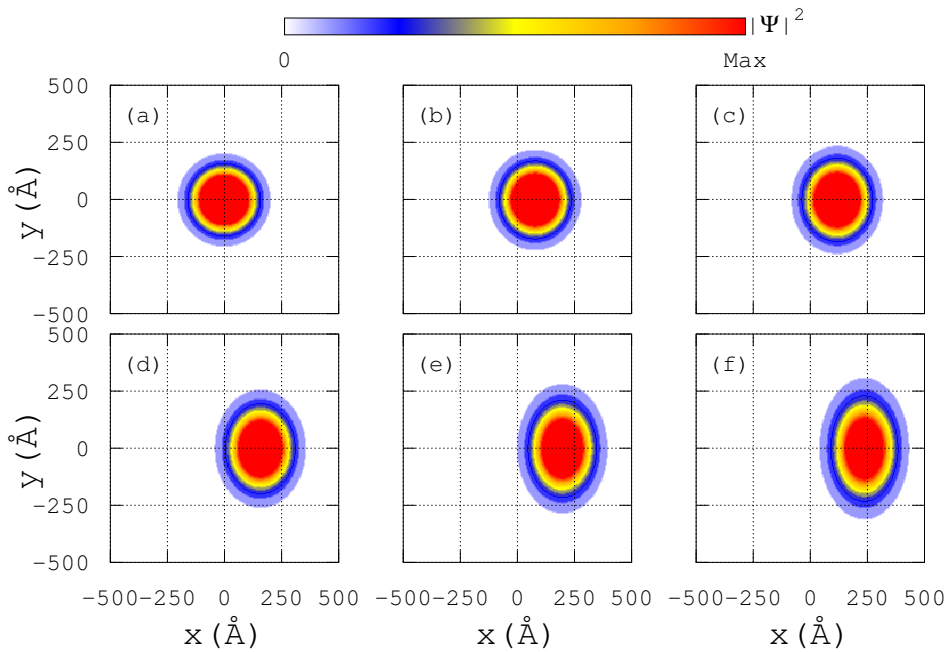


Figura 28 – Evolução temporal do pacote de onda para o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = 1$ com $\theta = \pi/2$ e $|k| = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Imagens dos instantes em (a) $t = 0$, (b) $t = 1000$ fs, (c) $t = 1500$ fs, (d) $t = 2000$ fs, (e) $t = 2500$ fs e (f) $t = 3000$ fs

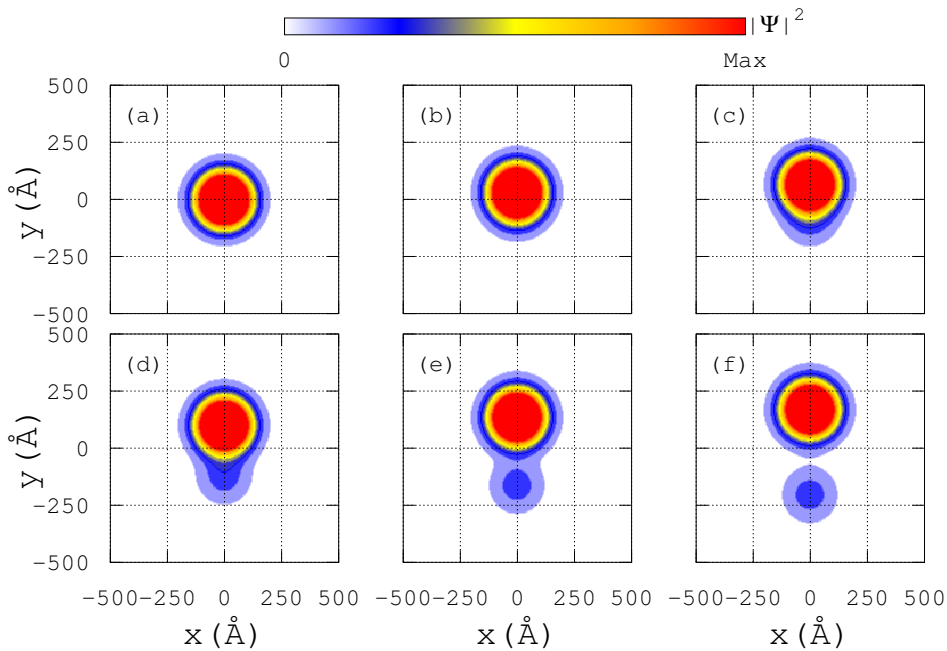


Figura 29 – Evolução temporal do pacote de onda para o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = 1$ com $\theta = 0$ e $|k| = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Imagens dos instantes (a) $t = 0$, (b) $t = 100$ fs, (c) $t = 200$ fs, (d) $t = 300$ fs, (e) $t = 400$ fs e (f) $t = 500$ fs.

3.2.0.3 Caso $c_1 = 1$ e $c_2 = i$

Também fizemos nesse caso a análise da média de posição para o pacote de onda se propagando com momento inicial na direção *zigzag* e *armchair*, mostrados na figura 30.

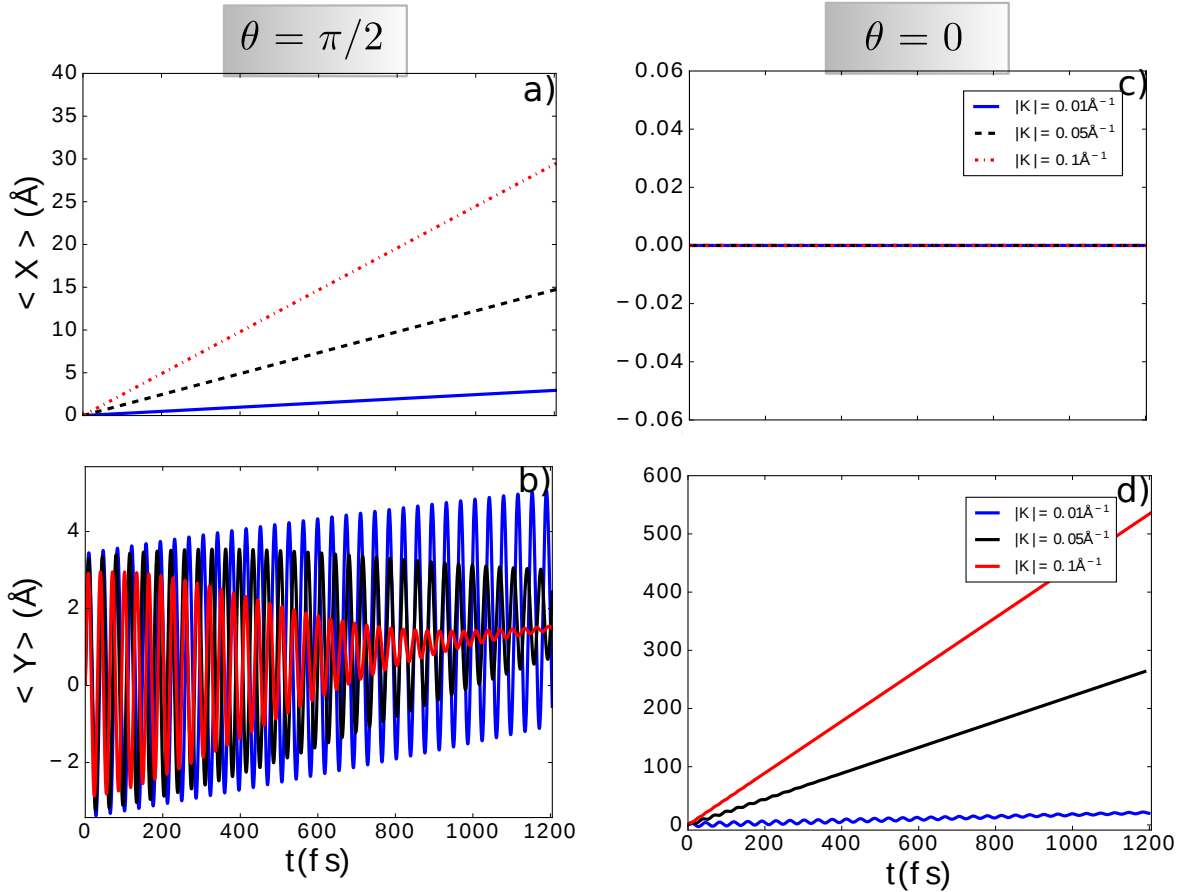


Figura 30 – Média da posição para o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = i$ quando o momento inicial é na direção *zigzag* (a, b) e na direção *armchair* (c, d).

Quando o momento inicial é na direção *zigzag*, vemos que o pacote de onda apresenta na sua componente x velocidade constante, como mostra a Figura 31(a). Já a sua componente y apresenta oscilações bem persistentes, como observamos na Figura 30(b) e Figura 31(b). Quando o momento inicial é na direção *armchair*, Figuras 30(c) e (d), o pacote se propaga apenas na componente y com oscilações menos persistentes, como mostra a Figura 31(d). Analisamos a evolução do pacote com $|k| = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ tanto na direção *zigzag*, Figura 32, quanto na direção *armchair*, Figura 33.

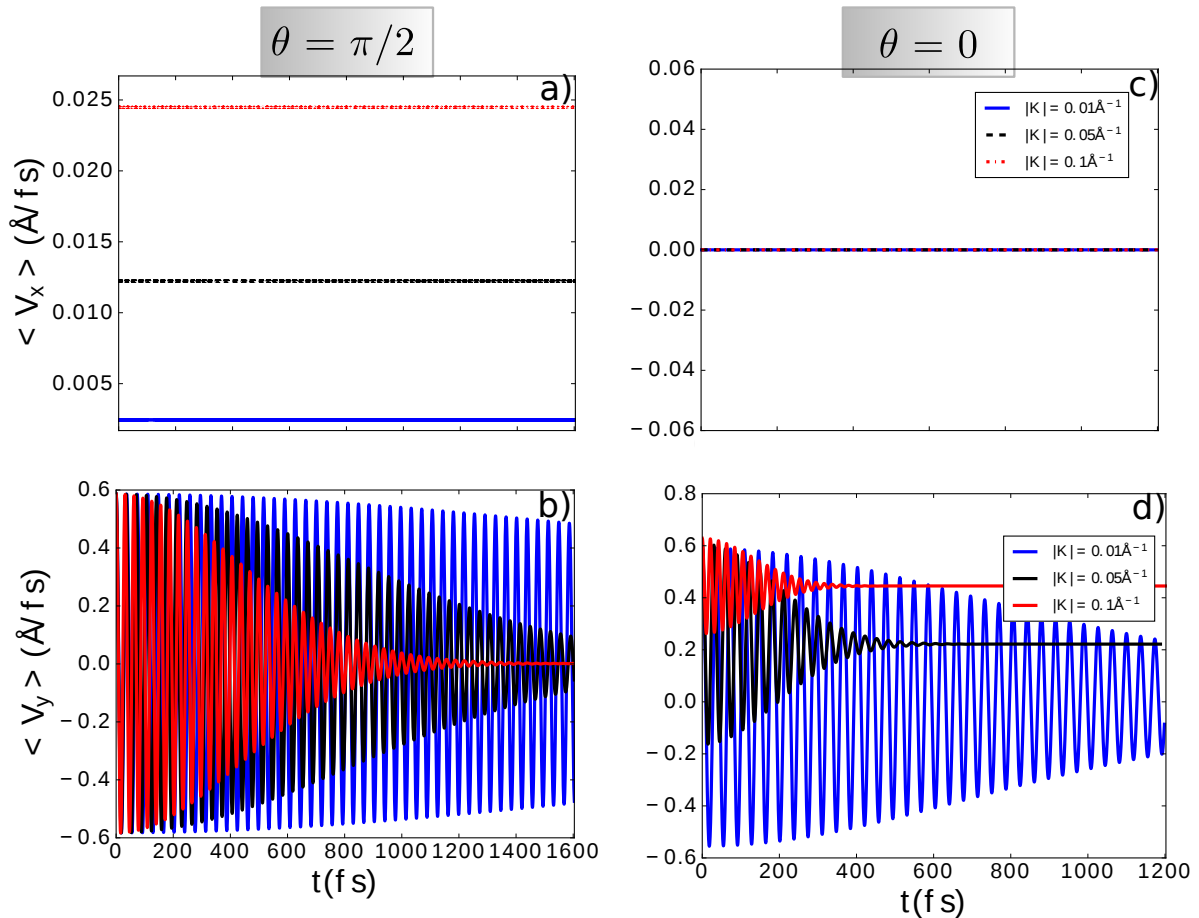


Figura 31 – Média da velocidade para o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = i$ quando o momento inicial é na direção *zigzag* (a, b) e na direção *armchair* figuras (c, d).

Pela Figura 32 observamos que o pacote se propagando na direção *zigzag* apresenta achatamentos mais uma vez evidentes ao longo da sua evolução até começar a sofrer uma divisão no instante $t = 2000 \text{fs}$, originando dois sub-pacotes com larguras diferentes mas densidades de probabilidade iguais. Essa divisão, mais uma vez, origina o efeito ZBW observado nas Figuras 30(b) e 31(b). Quando a propagação é na direção *armchair* o pacote evolui sem sofrer muitos achatamentos até que começa a sofrer um *split* em $t = 300 \text{fs}$, originando sub-pacotes com larguras ligeiramente diferentes e densidades de probabilidade diferentes. O fato da divisão do pacote de onda acontecer mais rapidamente na direção *armchair* explica porque o efeito ZBW nessa direção, mostrado na Figura 31(d) é menos persistente que o observado na direção *armchair*, Figura 31(d). A diferença de mobilidade na direção x e y explica a "competição" na contribuição de momento dessas duas componentes ao longo da evolução do pacote, forçando-o a se achatar até sofrer divisão e originar os efeitos ZBW observados.

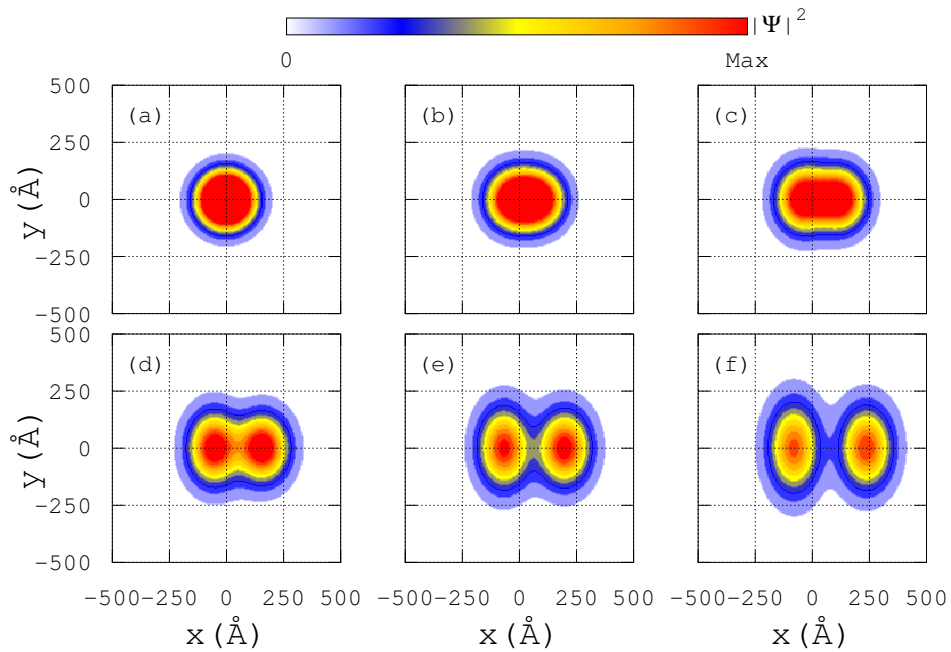


Figura 32 – Evolução temporal do pacote de onda para o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = i$ com $\theta = \pi/2$ e $|k| = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Imagens dos instantes em (a) $t = 0$, (b) $t = 1000 \text{ fs}$, (c) $t = 1500 \text{ fs}$, (d) $t = 2000 \text{ fs}$, (e) $t = 2500 \text{ fs}$ e (f) $t = 3000 \text{ fs}$

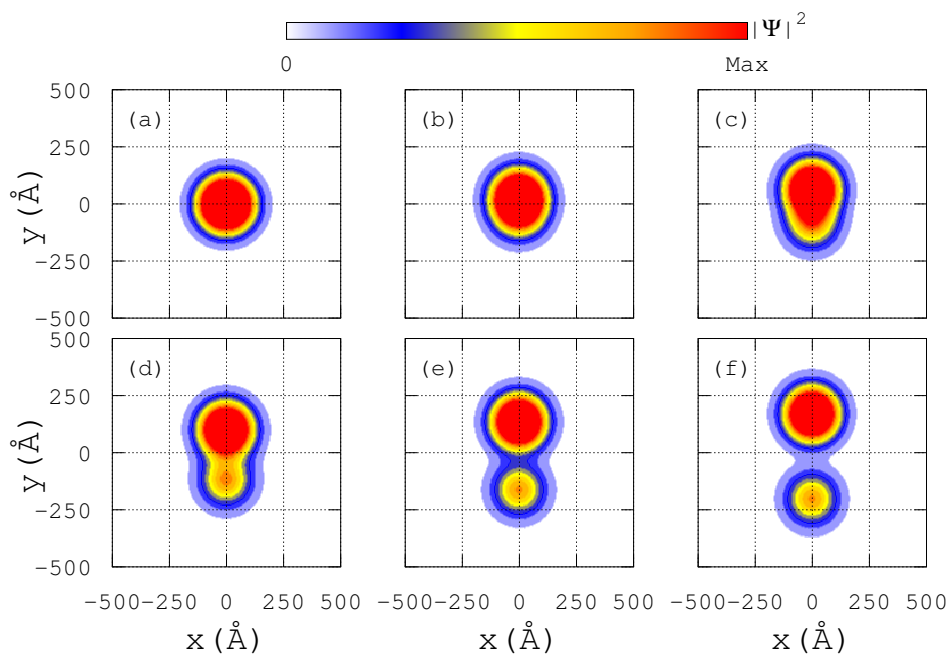


Figura 33 – Evolução temporal do pacote de onda para o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = i$ com $\theta = 0$ e $|k| = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Imagens dos instantes (a) $t = 0$, (b) $t = 100 \text{ fs}$, (c) $t = 200 \text{ fs}$, (d) $t = 300 \text{ fs}$, (e) $t = 400 \text{ fs}$ e (f) $t = 500 \text{ fs}$.

4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho apresentamos a técnica *split-operator* que utilizamos para desenvolver o modelo teórico da dinâmica do pacote de onda, e adaptamos-na para Hamiltonianos dependentes de spin, como o grafeno e o fosforeno. A partir dessa técnica adaptada e aplicada à matriz do modelo contínuo do fosforeno obtida a partir do modelo de 5 *hoppings*, conseguimos obter as expressões das funções de onda para $t > 0$ que estão expressas em eq.(2.93). Como analogia ao trabalho feito em ref.[51] por Maksimova, consideramos a função de onda inicial como um pacote de onda gaussiano centrado na origem com seus pseudospins fornecendo a polarização de sub-rede.

Fizemos um pequeno resumo sobre sistemas clássicos anisotrópicos e em seguida observamos as propriedades eletrônicas do fio quântico anisotrópico rotacionado. Vimos que quanto maior seu ângulo de rotação, o valor dos seus níveis de energia diminui resultando em níveis mais próximos. Essa probabilidade de ocupar mais estados eletrônicos torna esse sistema anisotrópico bastante promissor em pesquisas opto-eletrônicas e a partir dos resultados que obtivemos podemos esperar que se associarmos vários fios quânticos anisotrópicos com ângulos de rotação diferentes em relação ao seus eixos de anisotropia podemos controlar a taxa de transmissão do elétron ao longo desse sistema de fios apenas ajustando seus ângulos de rotação.

Na parte final do trabalho estudamos a dinâmica de pacotes de onda em fosforeno nas direções *zigzag*, com $\theta = \pi/2$ e *armchair*, com $\theta = 0$, para diferentes configurações iniciais de pseudospin, sendo θ o ângulo de propagação do vetor de onda. Como pacote de onda inicial usamos um pacote gaussiano centrado em $(x_0 = 0, y_0 = 0)$ e largura de 100Å .

Para o caso $c_1 = 0$ e $c_2 = 1$ verificamos que na direção *zigzag* a função de onda se propaga tanto ao longo da direção x , com velocidade constante, quanto na direção y onde apresenta efeito ZBW *transiente*. Concluimos que o efeito ZBW ocorre apenas quando o pacote de onda sofre divisão à medida que evolui no tempo. Nossos resultados mostraram que essa divisão ocorre quando o pacote sofre fortes achatamentos na sua propagação, os quais se devem à anisotropia do fosforeno, resultando em uma "competição" de contribuição das componentes x e y do momento na propagação desse pacote. Verificamos também que o *split* do pacote ocorre em intervalo de tempo menor na direção *armchair* o que explica o efeito ZBW menos persistente nessa direção do que na direção *zigzag*. A maior mobilidade na direção y indica que essa direção é a privilegiada do sistema, por isso efeitos ZBW são observados apenas nessa componente.

Quando $c_1 = 1$ e $c_2 = 1$, o pacote se propagando na direção *zigzag* apresenta velocidade constante da componente x , porém a componente y permanece zero. Quando observamos a evolução temporal do pacote ao longo dessa direção verificamos que ele só começa a se achatar nos instantes finais que observamos, não sofrendo divisão, o que explica a ausência de efeito ZBW na direção *zigzag*. Porém na direção *armchair* o pacote sofre pequenos achatamentos até se dividir em sub-pacotes com larguras e densidade de probabilidade diferente. Os pequenos achatamentos explicam porque nessa configuração o efeito ZBW é menos persistente que no caso $c_1 = 0$ e $c_2 = 1$.

Quando analisamos o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = i$, a propagação do pacote de onda apresenta oscilação mais persistente na direção *zigzag* que na direção *armchair*. Explicamos isso após verificarmos que ao longo da evolução temporal do pacote na direção *armchair* os achatamentos desse pacote são bem menos evidentes.

Concluimos então que o efeito *zitterbewegung* no fosforeno está associado a divisão do pacote de onda, a qual é consequência da anisotropia do material nas contribuições de momento p_x e p_y na propagação desse pacote, sendo o efeito ZBW mais evidente para pacotes de onda com momento menor, pois estes sofrem menos achatamentos demorando a sofrer divisão, o que prolonga as oscilações nos valores médios das suas posição e velocidade. Concluimos também que por a mobilidade em y ser maior e, portanto, ser a direção privilegiada do fosforeno, o pacote na direção *armchair* apresenta efeito ZBW menos persistente que na direção *zigzag*. Entre todas as configurações de polarização de pseudospin que analisamos o mais adequado quando se quer estudar outras propriedades de dinâmica em que o efeito ZBW deve ser ignorado é o caso $c_1 = 1$ e $c_2 = 1$.

Para futuros trabalhos pretendemos:

- Desenvolver os resultados analíticos para propagação de pacote de onda em monocamada de fósforo negro e comparar com os resultados numéricos apresentados neste trabalho;
- fazer esse mesmo estudo de dinâmica de pacote de onda em fosforeno com a presença de campo magnético;
- analisar as propriedades eletrônicas de fio quântico anisotrópico em forma de "Z" e investigar os estados de transmissão do elétron ao longo desse fio.

APÊNDICE A - DECOMPOSIÇÃO DO TERMO EXPONENCIAL PARA O OPERADOR EVOLUÇÃO TEMPORAL

No capítulo 2, usamos a aproximação proposta por Suzuki em [70] para separarmos os termos cinético e potencial do Hamiltoniano que aparece no operador evolução temporal com o objetivo de evitar escrever o momento em termos de derivada. Para isso, usamos a seguinte aproximação:

$$\exp \left[\varepsilon \sum_{j=1}^q \hat{A}_j \right] = f_m \left(\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_q \right) + \mathcal{O}(\varepsilon^{m+1}). \quad (\text{A.1})$$

Então fizemos o uso do caso $m=2$ para dois operadores \hat{A}_1 e \hat{A}_2 , chegando à seguinte expressão para A.1:

$$\exp \left[\varepsilon \left(\hat{A}_1 + \hat{A}_2 \right) \right] = f_2(\hat{A}_1, \hat{A}_2) = \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp[\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right]. \quad (\text{A.2})$$

Nosso objetivo neste Apêndice é demonstrar como se chega em A.2. Sabemos que:

$$\exp \left[\varepsilon \left(\hat{A}_1 + \hat{A}_2 \right) \right] = 1 + \varepsilon \left(\hat{A}_1 + \hat{A}_2 \right) + \frac{\varepsilon^2}{2!} \left(\hat{A}_1 + \hat{A}_2 \right)^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \quad (\text{A.3})$$

Já a expressão da direita de A.2 pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp[\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] &= \left(1 + \frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 + \frac{\varepsilon^2}{8} \hat{A}_1^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \right) \left(1 + \varepsilon \hat{A}_2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_2^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \right) \\ &\quad \left(1 + \frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 + \frac{\varepsilon^2}{8} \hat{A}_1^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \right) \quad (\text{A.4}) \\ &= 1 + \varepsilon \hat{A}_1 + \varepsilon \hat{A}_2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_2 \hat{A}_1 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_1 \hat{A}_2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_1^2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_2^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \end{aligned}$$

Concluimos então que A.4 é idêntico a A.3 e portanto verificamos a relação A.2.

REFERÊNCIAS

- [1] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, D Jiang, Y. Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [2] Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.
- [3] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [4] Tomasz M Rusin and Wlodek Zawadzki. Zitterbewegung of electrons in graphene in a magnetic field. *Physical Review B*, 78(12):125419, 2008.
- [5] Wlodek Zawadzki and Tomasz M Rusin. Zitterbewegung (trembling motion) of electrons in semiconductors: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(14):143201, 2011.
- [6] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L Stormer, and Philip Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry’s phase in graphene. *Nature*, 438(7065):201–204, 2005.
- [7] AH Castro Neto, F Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [8] Matteo Bosi. Growth and synthesis of mono and few-layers transition metal dichalcogenides by vapour techniques: a review. *RSC Advances*, 5(92):75500–75518, 2015.
- [9] Yumeng Shi, Henan Li, and Lain-Jong Li. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. *Chemical Society Reviews*, 44(9):2744–2756, 2015.
- [10] Sang A Han, Ravi Bhatia, and Sang-Woo Kim. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano Convergence*, 2(1):17, 2015.
- [11] P Vogt, P Capiod, M Berthe, A Resta, P De Padova, T Bruhn, G Le Lay, and B Grandidier. Synthesis and electrical conductivity of multilayer silicene. *Applied Physics Letters*, 104(2):021602, 2014.
- [12] Jijun Zhao, Hongsheng Liu, Zhiming Yu, Ruge Quhe, Si Zhou, Yangyang Wang, Cheng Cheng Liu, Hongxia Zhong, Nannan Han, Jing Lu, et al. Rise of silicene: A competitive 2d material. *Progress in Materials Science*, 83:24–151, 2016.
- [13] Kyozauro Takeda and Kenji Shiraishi. Theoretical possibility of stage corrugation in si and ge analogs of graphite. *Phys. Rev. B*, 50:14916–14922, Nov 1994.

- [14] ME Dávila, Lede Xian, S Cahangirov, Angel Rubio, and G Le Lay. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, 16(9):095002, 2014.
- [15] Adam H Woomer, Tyler W Farnsworth, Jun Hu, Rebekah A Wells, Carrie L Donley, and Scott C Warren. Phosphorene: synthesis, scale-up, and quantitative optical spectroscopy. *arXiv preprint arXiv:1505.04663*, 2015.
- [16] Yu Chen, Guobao Jiang, Shuqing Chen, Zhinan Guo, Xuefeng Yu, Chujun Zhao, Han Zhang, Qiaoliang Bao, Shuangchun Wen, Dingyuan Tang, et al. Mechanically exfoliated black phosphorus as a new saturable absorber for both q-switching and mode-locking laser operation. *Optics express*, 23(10):12823–12833, 2015.
- [17] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin mos_2 : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105:136805, Sep 2010.
- [18] Carmen C Mayorga-Martinez, Adriano Ambrosi, Alex Yong Sheng Eng, Zdeněk Sofer, and Martin Pumera. Transition metal dichalcogenides (mos_2 , mose_2 , ws_2 and wse_2) exfoliation technique has strong influence upon their capacitance. *Electrochemistry Communications*, 56:24–28, 2015.
- [19] Han Liu, Adam T Neal, Zhen Zhu, Xianfan Xu, David Tomanek, Peide D Ye, and Zhe Luo. Phosphorene: an unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS nano*, 2014.
- [20] Fengnian Xia, Han Wang, and Yichen Jia. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature communications*, 5, 2014.
- [21] Jingsi Qiao, Xianghua Kong, Zhi-Xin Hu, Feng Yang, and Wei Ji. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature communications*, 5, 2014.
- [22] PW Bridgman. Two new modifications of phosphorus. *Journal of the American Chemical Society*, 36(7):1344–1363, 1914.
- [23] Robert W Keyes. The electrical properties of black phosphorus. *Physical Review*, 92(3):580, 1953.
- [24] A Morita. Semiconducting black phosphorus. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 39(4):227–242, 1986.
- [25] Douglas Warschauer. Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus. *Journal of Applied Physics*, 34(7):1853–1860, 1963.
- [26] Y Maruyama, S Suzuki, K Kobayashi, and S Tanuma. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+ c*, 105(1-3):99–102, 1981.
- [27] John C Jamieson. Crystal structures adopted by black phosphorus at high pressures. *Science*, 139(3561):1291–1292, 1963.
- [28] Haruki Kawamura, Ichimin Shirotnani, and Kyoji Tachikawa. Anomalous superconductivity in black phosphorus under high pressures. *Solid state communications*, 49(9):879–881, 1984.

- [29] CA Vanderborgh and D Schiferl. Raman studies of black phosphorus from 0.25 to 7.7 gpa at 15 k. *Physical Review B*, 40(14):9595, 1989.
- [30] Andres Castellanos-Gomez, Leonardo Vicarelli, Elsa Prada, Joshua O Island, KL Narasimha-Acharya, Sofya I Blanter, Dirk J Groenendijk, Michele Buscema, Gary A Steele, JV Alvarez, et al. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Materials*, 1(2):025001, 2014.
- [31] Gabriel Oliveira de Sousa. *Anéis e pontos quânticos de fósforo negro investigadas por modelo contínuo*. PhD thesis, 2016.
- [32] Liangzhi Kou, Changfeng Chen, and Sean C Smith. Phosphorene: Fabrication, properties and applications. *arXiv preprint arXiv:1506.05550*, 2015.
- [33] Joshua B Smith, Daniel Hagaman, and Hai-Feng Ji. Growth of 2d black phosphorus film from chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, 27(21):215602, 2016.
- [34] Jack R Brent, Nicky Savjani, Edward A Lewis, Sarah J Haigh, David J Lewis, and Paul O'Brien. Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chemical Communications*, 50(87):13338–13341, 2014.
- [35] Joohoon Kang, Joshua D Wood, Spencer A Wells, Jae-Hyeok Lee, Xiaolong Liu, Kan-Sheng Chen, and Mark C Hersam. Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus. *arXiv preprint arXiv:1505.00878*, 2015.
- [36] Steven P Koenig, Rostislav A Doganov, Henrik Schmidt, AH Castro Neto, and Barbaros Özyilmaz. Electric field effect in ultrathin black phosphorus. *Applied Physics Letters*, 104(10):103106, 2014.
- [37] AS Rodin, A Carvalho, and AH Castro Neto. Strain-induced gap modification in black phosphorus. *Physical review letters*, 112(17):176801, 2014.
- [38] Hideo Asahina and Akira Morita. Band structure and optical properties of black phosphorus. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 17(11):1839, 1984.
- [39] Yanlan Du, Chuying Ouyang, Siqi Shi, and Minsheng Lei. Ab initio studies on atomic and electronic structures of black phosphorus. *Journal of Applied Physics*, 107(9):093718, 2010.
- [40] Bart Partoens and FM Peeters. From graphene to graphite: Electronic structure around the k point. *Physical Review B*, 74(7):075404, 2006.
- [41] DJP de Souza, LV de Castro, DR da Costa, J Milton Pereira Jr, and Tony Low. Multilayers black phosphorus: from tight-binding to continuum description. *arXiv preprint arXiv:1708.01801*, 2017.
- [42] Alexander N Rudenko and Mikhail I Katsnelson. Quasiparticle band structure and tight-binding model for single-and bilayer black phosphorus. *Physical Review B*, 89(20):201408, 2014.
- [43] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.

- [44] Lars Hedin. New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem. *Physical Review*, 139(3A):A796, 1965.
- [45] M Shishkin and G Kresse. Implementation and performance of the frequency-dependent g w method within the paw framework. *Physical Review B*, 74(3):035101, 2006.
- [46] Jie Sun, Guangyuan Zheng, Hyun-Wook Lee, Nian Liu, Haotian Wang, Hongbin Yao, Wensheng Yang, and Yi Cui. Formation of stable phosphorus-carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle-graphite composite battery anodes. *Nano letters*, 14(8):4573-4580, 2014.
- [47] Likai Li, Yijun Yu, Guo Jun Ye, Qingqin Ge, Xuedong Ou, Hua Wu, Donglai Feng, Xian Hui Chen, and Yuanbo Zhang. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, 9(5):372-377, 2014.
- [48] Saptarshi Das, Wei Zhang, Marcel Demarteau, Axel Hoffmann, Madan Dubey, and Andreas Roelofs. Tunable transport gap in phosphorene. *Nano letters*, 14(10):5733-5739, 2014.
- [49] Yuchen Du, Han Liu, Yexin Deng, and Peide D Ye. Device perspective for black phosphorus field-effect transistors: contact resistance, ambipolar and scaling. *arXiv preprint arXiv:1408.4206*, 2014.
- [50] Haiwei Du, Xi Lin, Zhemi Xu, and Dewei Chu. Recent developments in black phosphorus transistors. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(34):8760-8775, 2015.
- [51] GM Maksimova, V Ya Demikhovskii, and EV Frolova. Wave packet dynamics in a monolayer graphene. *Physical Review B*, 78(23):235321, 2008.
- [52] Andrey Chaves, L Covaci, Kh Yu Rakhimov, GA Farias, and FM Peeters. Wave-packet dynamics and valley filter in strained graphene. *Physical Review B*, 82(20):205430, 2010.
- [53] N. David Mermin Neil W.(Neil W. Ashcroft) Ashcroft. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1 edition, 1976.
- [54] Karsten Flensberg Henrik Bruus. *Many-body quantum theory in condensed matter physics*. Oxford Graduate Texts. Oxford University Press, USA, illustrated edition edition, 2004.
- [55] Simons B.D. Altland A. *Condensed Matter Field Theory*. CUP, 2ed edition, 2010.
- [56] Esmaeil Taghizadeh Sisakht, Mohammad H Zare, and Farhad Fazileh. Scaling laws of band gaps of phosphorene nanoribbons: A tight-binding calculation. *Physical Review B*, 91(8):085409, 2015.
- [57] JM Pereira Jr and MI Katsnelson. Landau levels of single-layer and bilayer phosphorene. *Physical Review B*, 92(7):075437, 2015.
- [58] S.M. Rezende. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Editora Livraria da Física, 2004.

- [59] Marcos H Degani and Marcelo Z Maialle. Numerical calculations of the quantum states in semiconductor nanostructures. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 7(2):454–473, 2010.
- [60] Shengjun Yuan, Hans De Raedt, and Mikhail I Katsnelson. Modeling electronic structure and transport properties of graphene with resonant scattering centers. *Physical Review B*, 82(11):115448, 2010.
- [61] G Dattoli, PL Ottaviani, A Segreto, and A Torre. Symmetric-split-operator techniques and finite-difference methods for the solution of classical and quantum evolution problems. *Il Nuovo Cimento B (1971-1996)*, 111(7):825–839, 1996.
- [62] MD Feit, JA Fleck, and A Steiger. Solution of the schrödinger equation by a spectral method. *Journal of Computational Physics*, 47(3):412–433, 1982.
- [63] MD Feit and JA Fleck Jr. Solution of the schrödinger equation by a spectral method ii: Vibrational energy levels of triatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 78(1):301–308, 1983.
- [64] B Szafran and FM Peeters. Lorentz-force-induced asymmetry in the aharonov-bohm effect in a three-terminal semiconductor quantum ring. *EPL (Europhysics Letters)*, 70(6):810, 2005.
- [65] Christoph Kreisbeck, Tobias Kramer, Sven S Buchholz, Saskia F Fischer, Ulrich Kunze, Dirk Reuter, and Andreas D Wieck. Phase shifts and phase π jumps in four-terminal waveguide aharonov-bohm interferometers. *Physical Review B*, 82(16):165329, 2010.
- [66] R Kalina, B Szafran, S Bednarek, and FM Peeters. Magnetic-field asymmetry of electron wave packet transmission in bent channels capacitively coupled to a metal gate. *Physical review letters*, 102(6):066807, 2009.
- [67] Andrey Chaves, GA Farias, FM Peeters, and R Ferreira. The split-operator technique for the study of spinorial wavepacket dynamics. *Communications in Computational Physics*, 17(03):850–866, 2015.
- [68] JM Pereira Jr, FM Peeters, A Chaves, and GA Farias. Klein tunneling in single and multiple barriers in graphene. *Semiconductor Science and Technology*, 25(3):033002, 2010.
- [69] Naoki Watanabe and Masaru Tsukada. Fast and stable method for simulating quantum electron dynamics. *Physical Review E*, 62(2):2914, 2000.
- [70] Masuo Suzuki. Fractal decomposition of exponential operators with applications to many-body theories and monte carlo simulations. *Physics Letters A*, 146(6):319–323, 1990.
- [71] João Philipe Macedo Braga. *Técnica Split Operator em Coordenadas Generalizadas*. PhD thesis, 2010.