



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LEVI DA COSTA FELIX

NÍVEIS DE LANDAU EM GRAFENO NA PRESENÇA DE POTENCIAIS
UNIDIMENSIONAIS

FORTALEZA

2016

LEVI DA COSTA FELIX

NÍVEIS DE LANDAU EM GRAFENO NA PRESENÇA DE POTENCIAIS
UNIDIMENSIONAIS

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de
Física, da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. João Milton Pereira
Jr..

FORTALEZA
2016

LEVI DA COSTA FELIX

NÍVEIS DE LANDAU EM GRAFENO NA PRESENÇA DE POTENCIAIS
UNIDIMENSIONAIS

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de
Física, da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Bacharel em Física.

Aprovada em 12/07/2016.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Andrey Chaves
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

- F36n Felix, Levi da Costa .
Níveis de Landau em grafeno na presença de potenciais unidimensionais / Levi da Costa Felix. – Fortaleza, 2016.
76.:il.
- Monografia (bacharelado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2016.
- Orientação: Prof. Dr. João Milton Pereira Jr..
1. Níveis de Landau. 2. Grafeno. 3. Modelo Contínuo de Dirac. 4. Carbono.
5. Método de Ligação Forte. I. Título.

CDD 530

Aos Meus Pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus, aos meus pais que sempre me deram apoio e carinho durante toda minha vida e ao meu irmão.

Agradeço ao professor João Milton que propôs a idéia deste trabalho, me orientou durante a realização do mesmo e me ensinou bastante à respeito do assunto envolvido. Aos membros da banca examinadora, o professor Andrey Chaves e o doutor Diego Rabelo, que ajudaram a melhorar este trabalho com suas sugestões.

Sou grato aos professores do Departamento de Física da UFC e de outros departamentos que contribuíram diretamente na minha formação em física, em especial aos professores: José Ramos, Roberto Maluf, Renan Landim, Fernanda Ester (Matemática), Emanuele Santos (Computação), Marcos Antônio, Nildo Loiola, Jeanlex Soares, Wandemberg Paiva, Geová Alencar, Carlos Lenz, Gil Aquino, Humberto Carmona e André Auto.

Agradeço aos meus colegas de graduação e de pós-graduação pela troca de idéias, momentos de descontração e apoio durante o curso. Em especial: Nicolas Carvalho, Matheus Pinheiro, Luan Misael, Raul Peixoto, Airton Ferreira, Luan Vieira, Duarte José, Gabriel Oliveira, Pablo Ramón, Michelângelo Frost, Rafael Farias, Nathanaell Sousa, Arilo Pinheiro, Bruno Duarte, Adaias Souza, Débora Gomes, Adailton Azevedo, Francisco Etan, Thiago Amorim, Elissandro Mendes, Israel Silva, Michel Rodrigues, Pedro Henrique, Cleiton Estevão, Emanuel Fontelles, Augusto Plácido, Hans Kelsen, Matheus Nilton, João Paulo Nogueira, Lucas Miranda, Ken Aikawa, José Bentivi, William Saraiva, Lucas Teixeira, Gabriela Rocha, Juliana Alves, Adriana Gomes, Maxwell Filho, João Evangelista, Paulo Victor Garcia, Charles Xavier, Mardônio França, Daniel Brito, Lucas de Nelson, Lemuel Ferreira, Manuel Lourenço, Ewerton Silva, Ermando Alencar, Rodrigo Almeida, Jonathan Sales, Wagner Sena, Christyan Costa, Renan William, Antônio Nunes, Lucas Rodrigues e Josenildo Marreira. Ao meu professor do ensino médio Evanildo Oliveira. Aos meus colegas de outros cursos: Francisco Bruno (Matemática Industrial), Ivo Sousa (Engenharia Mecânica), Jucelino Taleires e Levy Marfim (Engenharia Elétrica). Aos meus colegas do curso de física da UECE: Cleo Silva, Cristiano Freire, Diego Max, Hugo de Paula, Paulo César, Junior Valentim, Thais Cavalcante, Pedro Marques e Carlos Weyder.

Agradeço também à todos os funcionários do Departamento de Física da UFC, em especial aos secretários Paulo Santiago e Jailson Neves, e à zeladora Ana Lúcia.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

RESUMO

Grafeno, uma monocamada de átomos de carbono arranjadas em uma rede *honeycomb*, tem se tornado um tópico de estudo intenso nos últimos anos e é considerado um candidato promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos devido à sua estrutura de bandas eletrônica única. Tal material bidimensional (2D) é um semicondutor de *gap* nulo, exibindo uma relação de dispersão linear, onde os portadores de carga se comportam como férmions de Dirac sem massa, para baixas energias. Neste trabalho, investigamos com o modelo contínuo de Dirac os estados eletrônicos do grafeno na presença de um campo magnético uniforme perpendicular e considerando o efeito de potenciais unidimensionais dependentes da posição. Mostramos que os níveis de Landau diferem dos obtidos resolvendo a equação de Schrödinger para partículas livres, apresentando uma dependência com a raiz quadrada do campo magnético, ao invés de linear como o gás de elétrons 2D. Ao considerar duas formas diferentes de potenciais, tais como uniforme e periódico, calculamos a relação de dispersão e a dependência com o campo magnético destes sistemas na presença de um campo magnético externo. Nossa solução é obtida fazendo uma expansão das componentes do pseudo-espinor (funções de onda para cada sub-rede) em termos dos polinômios de Hermite e construindo uma equação de autovalores cujos autovalores nos dão a relação de dispersão do sistema.

Palavras-chave: Níveis de Landau. Grafeno. Modelo Contínuo de Dirac. Carbono. Método de Ligação Forte.

ABSTRACT

Graphene, a monolayer of carbon atoms arranged in a honeycomb lattice, has become a topic of intensive study in recent years and considered a promising candidates for electronic device applications due its unique electronic band structure. Such two-dimensional (2D) material is a zero gap semiconductor, exhibiting a linear energy dispersion, where charge carriers behave as massless Dirac fermions for low energies. In the present work, we investigate within the Dirac continuum model the electronic states of graphene in the presence of a perpendicular uniform magnetic field and by considering the effect of different position-dependent one-dimensional potential. We show that the Landau levels differ from those ones obtained by solving the Schrödinger equation for free particles, presenting a square root dependence on magnetic field, instead of being equally spaced as in 2D electron gas. By considering two different shapes of potentials, such as uniform and periodic, we calculate the energy dispersion and magnetic field dependence of those systems in the presence of an external magnetic field. Our solution is performed by using an expansion of the pseudospinor components (wavefunctions for each sub-lattice) in terms of Hermite polynomials and by constructing an eigenvalue equation in which the eigenvalues gives us the energy dispersion.

Keywords: Landau Levels. Graphene. Dirac Continuum Model. Carbon. Tight-Binding Method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Arranjo cristalino do grafeno.[1]	13
Figura 2 – Configuração eletrônica do átomo de carbono no estado fundamental (esquerda) e para um estado excitado (direita), o qual possui uma energia de ≈ 4 eV acima do estado fundamental.[6]	15
Figura 3 – Forma dos orbitais s e p . [12]	16
Figura 4 – Forma dos orbitais da hibridização sp . [14]	18
Figura 5 – Forma dos orbitais da hibridização sp^2 . [15]	20
Figura 6 – (a) Direções das ligações sp^3 . (b) Ligações químicas na estrutura do diamante. Imagem adaptada de Referência [16].	21
Figura 7 – Orbitais σ e σ^* . As cores indicam os sinais das funções de onda.	22
Figura 8 – Orbitais π e π^* . As cores indicam os sinais das funções de onda.	22
Figura 9 – O grafeno (superior esquerdo) é uma rede do tipo <i>honeycomb</i> . O grafite (superior direito) pode ser visto como um empilhamento de camadas de grafeno. O nanotubo de carbono (inferior esquerdo) pode ser visto como uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica. O fulereno (inferior direito) é visto como a introdução de uma curvatura positiva no grafeno, que é feita com a introdução de pentágonos e fechando o arranjo. [18]	23
Figura 10 – A técnica de clivagem micromecânica (método da “fita adesiva”) para produção de grafeno. Na parte de cima da figura vemos a fita adesiva sendo usada para esfoliar algumas camadas de grafite. Na parte de baixo da figura vemos que as camadas retiradas sendo pressionadas contra um substrato. Algumas camadas ficam sobre o substrato sempre que removemos a fita adesiva. [32]	25

Figura 11 – Filmes finos de grafeno. (A) Fotografia de uma multicamada relativamente larga de grafeno com espessura $\approx 3 \text{ nm}$ no topo de uma pastilha de óxido de silício (SiO_2). (B) Imagem de microscopia de força atômica (AFM) de uma área de $2 \mu\text{m}$ por $2 \mu\text{m}$ próximo a uma borda. Cores: marrom escuro, superfície de SiO_2 ; Laranja, 3 nm de altura acima da superfície de SiO_2 . (C) Imagem de AFM de uma monocamada de grafeno. Cores: marrom escuro, superfície de SiO_2 ; marrom-avermelhado (área central), $0,8 \text{ nm}$ de altura acima; marrom-amarelado (canto inferior esquerdo), $1,2 \text{ nm}$ acima; laranja (canto superior esquerdo), $2,5 \text{ nm}$ acima. (D) Imagem de microscopia de escaneamento de um dispositivo preparado experimentalmente. (E) Visão esquemática do dispositivo em (D). [25]	26
Figura 12 – Aparição de bandas de energia quando a distância entre os átomos vai diminuindo. Para uma rede infinita, cada banda forma um contínuo de energia.[54].	34
Figura 13 – Funções de onda radiais calculadas para os níveis do sódio atômico, colocados em um gráfico sobre dois núcleos separados pela distância do vizinho mais próximo no sódio metálico, $3,7 \text{ \AA}$. As curvas sólidas são $r\Psi(r)$ para os níveis $1s$, $2s$ e $3s$. A curva pontilhada é para o níveis $2p$. Observe que as curvas do nível $3s$ superpõem-se extensivamente, as curvas dos níveis $2s$ e $2p$ superpõem-se apenas um pouco e as curvas do nível $1s$ praticamente não têm superposição [2].	35
Figura 14 – Orbitais de valência dos átomos de carbono no grafeno. (a) Os três orbitais σ e o orbital p_z , que é perpendicular ao plano do grafeno. (b) Energias das ligações π (π^*) e σ (σ^*). Imagem adaptada de [56].	38
Figura 15 – À esquerda: célula unitária representada pelos pontos pretos e cercada por losangos. À direita: os dois átomos das subredes A (azul) e B (amarelo).[57]	39
Figura 16 – À esquerda: rede <i>honeycomb</i> com suas respectivas subredes A e B. À direita: primeira zona de Brillouin do grafeno.[18]	40
Figura 17 – Bandas de energia do grafeno.[59]	43

Figura 18	Efeito ambipolar de campo elétrico em uma monocamada de grafeno. Os cones indicam a mudança na energia de Fermi com a variação do potencial aplicado V_g . V_g positivo (negativo) induz elétrons (buracos) em concentrações de $n = \lambda V_g$, onde o coeficiente $\lambda \approx 7.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}$ para o experimento da figura. O decréscimo rápido na resistividade ρ ao adicionar portadores de carga indica sua alta mobilidade eletrônica.[35]	47
Figura 19	Obtenção experimental da relação de dispersão do grafeno. Podemos observar que aparece apenas a parte inferior da estrutura de bandas. O motivo para isto é que a técnica utilizada se baseia na excitação de um elétron por um fóton e, como somente a parte inferior da estrutura de bandas se encontra ocupada por elétrons ela é a única que aparece.[64]	49
Figura 20	A mão esquerda pode ser vista como uma imagem especular da mão direita e, como podemos ver, não podemos superpor as duas. Devido à esta propriedade, as mãos humanas são objetos quirais.[67]	49
Figura 21	Dois tipos de helicidade para um férmion de Dirac.[68]	50
Figura 22	(a) Diagrama esquemático do espectro das quasi-partículas nas três regiões do potencial. As regiões pintadas de azul indicam os estados ocupados. (b) Barreira de potencial de altura V_0 e largura D . [63]	52
Figura 23	Condutividade mínima no grafeno. A seta verde indica o decréscimo no valor de σ_{min} de uma amostra que foi aquecida à $\approx 400\text{K}$ e resfriada lentamente, afim de melhorar a pureza da amostra. Vemos que a condutividade se aproxima do valor típico.[35]	53
Figura 24	(a) Níveis de Landau para o elétron livre com $B = 20 \text{ T}$. (b) Energia em função do campo magnético. À medida que aumentamos n , a inclinação das retas na figura também aumenta. Estes resultados foram obtidos com n indo de 0 até 17.	55
Figura 25	Relações de dispersão de baixas energias para (a) $B = 0$ e (b) $B \neq 0$. [76]	57
Figura 26	(a) Níveis de Landau para o grafeno com $B = 20 \text{ T}$. (b) Energia em função do campo magnético. À medida que aumentamos n , a abertura das parábolas na figura também aumenta. Estes resultados foram obtidos com n indo de 0 até 17.	58

Figura 27 – Condutividade Hall σ_{xy} e resistividade longitudinal ρ_{xx} do grafeno como função de sua concentração com $B = 14$ T e $T = 4$ K, sendo baixa para que os degrais na condutividade sejam melhor observados. O gráfico no canto superior esquerdo mostra esta mesma medida para uma bicamada de grafeno, onde a quantização ocorre em múltiplos inteiros de $4e^2/h$. Isto mostra que o EHQ semi-inteiro ocorre exclusivamente numa monocamada de grafeno. [37]	59
Figura 28 – (a) Níveis de Landau para o grafeno com um potencial uniforme e $B = 20$ T. (b) Energia em função do campo magnético. Estes resultados são iguais aos da Figura 26, porém deslocados para cima por $U_0 = 100$ meV.	63
Figura 29 – Ilustração do potencial periódico utilizado neste trabalho.	64
Figura 30 – (a) Relação de dispersão para um potencial periódico com $B = 20$ T. O valor do período do potencial é $L = 200$ nm. (b) Um <i>zoom</i> da Figura (a).	64
Figura 31 – Os gráficos das Figuras (a) e (b) representam a energia em função do campo magnético para um potencial periódico. (c) é um <i>zoom</i> de (a) e (d) é um <i>zoom</i> de (b). O valor do período do potencial é $L = 20$ nm (a) e $L = 30$ nm (b).	65
Figura 32 – (a) Modelo de uma super-rede formada pelo arranjo periódico e alternado de camadas de dois semicondutores com <i>gap</i> diferentes. (b) Esquema de um potencial que representa este sistema. [83]	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	O átomo de carbono	14
1.1.1	Hibridizações no átomo de carbono	17
1.2	Materiais e nanoestruturas de carbono	22
1.3	O surgimento e os aspectos gerais do grafeno	24
2	MODELO TEÓRICO	29
2.1	Formalismo de segunda quantização	29
2.1.1	Representação de números de ocupação	30
2.1.2	Operadores em segunda quantização	32
2.2	O método de ligação forte (<i>tight-binding</i>)	33
2.3	Estrutura cristalina do grafeno	38
2.4	Estrutura de bandas do grafeno	40
2.5	O modelo contínuo de Dirac	43
2.5.1	Alguns efeitos relativísticos no grafeno	50
2.6	Grafeno em um campo magnético uniforme	53
2.6.1	Níveis de Landau para um elétron livre	53
2.6.2	Níveis de Landau para um elétron no grafeno	55
2.7	Níveis de Landau em grafeno na presença de potenciais unidimensionais	60
3	RESULTADOS	63
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	68
	APÊNDICE A - ELEMENTOS DA MATRIZ S PARA O POTENCIAL PERIÓDICO	70
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

O estudo de novos materiais tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias relacionadas à eletrônica. Com o advento da mecânica quântica e da física do estado sólido, adquirimos um conhecimento a respeito dos materiais em nível microscópico e molecular, com o qual podemos entender suas propriedades e até mesmo manipulá-las afim de construir dispositivos eletrônicos com as características que se deseja. Sem dúvidas, o elemento químico mais usado na fabricação de dispositivos eletrônicos é o silício devido ao fato de ser um semicondutor¹ (o qual pode-se mais facilmente controlar o fluxo de corrente em seu interior), à sua abundância (pois é simplesmente encontrado em areia comum) e a relativa facilidade de purificá-lo para um uso eficaz em dispositivos. Contudo, nas últimas décadas têm aumentado o interesse no estudo de materiais baseados em carbono. Isto se deve às descobertas de nanoestruturas como os fulerenos, os nanotubos de carbono e, em especial, o material que será o objeto de estudo deste trabalho, o grafeno. O grafeno é um material de carbono formado por uma única camada de átomos de carbono, como é mostrado na Figura 1.

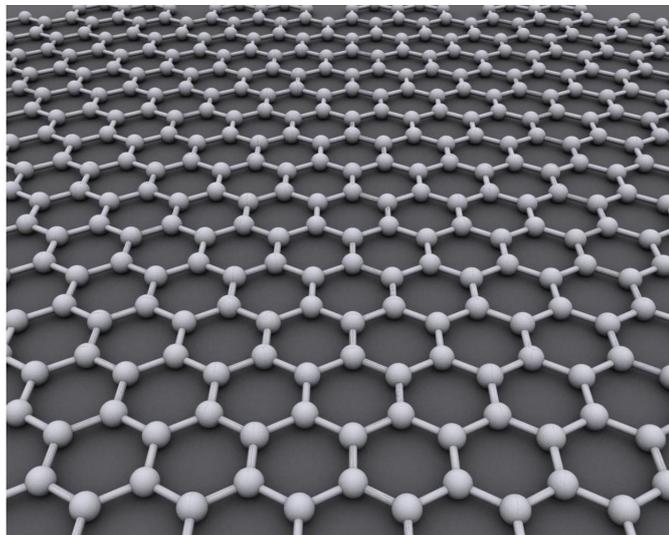


Figura 1 – Arranjo cristalino do grafeno.[1]

Antes de falarmos sobre o grafeno, suas propriedades e aplicações é interessante nos voltarmos, primeiramente, ao estudo dos átomos de carbono.

¹Semicondutores são materiais cujas propriedades de condução elétrica são intermediárias às dos isolantes e dos condutores. Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada no Capítulo 28 da Referência [2].

1.1 O átomo de carbono

O carbono é o sexto elemento da tabela periódica. O seu átomo possui, portanto, 6 prótons, 6 elétrons e A nêutrons, onde $A = 6$ e 7 constituem os isótopos estáveis ^{12}C e ^{13}C , respectivamente, e $A = 8$ constitui o isótopo radioativo ^{14}C , usado na datação histórica de fósseis. É responsável pela existência de vários materiais. Entre estes podemos mencionar todos os compostos orgânicos, os quais formam a base da vida em nosso planeta, e também muitos outros sólidos cristalinos.

Certamente, o carbono é um dos elementos mais versáteis da natureza, podendo combinar-se com outros átomos para formar ligações que resultam em diversos tipos de compostos. No estado fundamental, a configuração eletrônica do carbono², $1s^2 2s^2 2p^2$, é vista como tendo dois elétrons mais internos ($1s$), também chamados de *elétrons de núcleo*³, os quais estão fortemente ligados ao núcleo, não participando da formação de ligações químicas e quatro elétrons mais externos ($2s$ e $2p$), também chamados de *elétrons de valência*, que podem participar da formação de ligações. Até aqui, temos que os dois orbitais p semi-ocupados levam-nos a concluir que o átomo de carbono forma apenas duas ligações em seu estado fundamental. Verifica-se, porém, que na presença de outros átomos é energeticamente favorável formar um estado excitado promovendo um de seus elétrons $2s$ ao orbital $2p$ que se encontra vazio, resultando em quatro orbitais (um orbital $2s$ e três orbitais $2p$) semi-preenchidos que podem, eventualmente, formar ligações com átomos vizinhos.

Quando dois átomos se ligam eles adquirem maior estabilidade (ou seja, com energia mais baixa), o que significa que eles liberam energia para o meio ao fazer essa ligação. Dessa forma, o átomo procura maximizar o número de orbitais semi-preenchidos para obter um maior número de ligações possíveis de forma a minimizar a energia total do sistema, desde que não tenha um alto custo energético. Por exemplo, no átomo de carbono a diferença de energia entre os orbitais $2p$ e $2s$ é de aproximadamente 4 eV (veja a Figura 2) e esta quantidade de energia é pequena comparada com a energia das ligações químicas, verificando assim que é mais favorável energeticamente excitar um elétron $2s$ para um orbital $2p$ que se encontra desocupada.

De acordo com a *Teoria do Orbital Molecular*[4, 5], a formação de um orbital

²Esta representação de orbitais atômicos é conhecida como notação espectroscópica. O primeiro número é o número quântico principal n , a letra que segue indica o número quântico de momento angular orbital l , com s, p, d, f, g, h correspondendo à $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$. O surgimento dessa notação veio de observações empíricas antes do desenvolvimento da mecânica quântica. As letras s, p, d e f são as primeiras letras dos adjetivos *sharp, principal, diffuse* e *fundamental*, respectivamente. Letras correspondendo a valores mais altos de l seguem a ordem alfabética.[3]

³Em inglês: core electrons

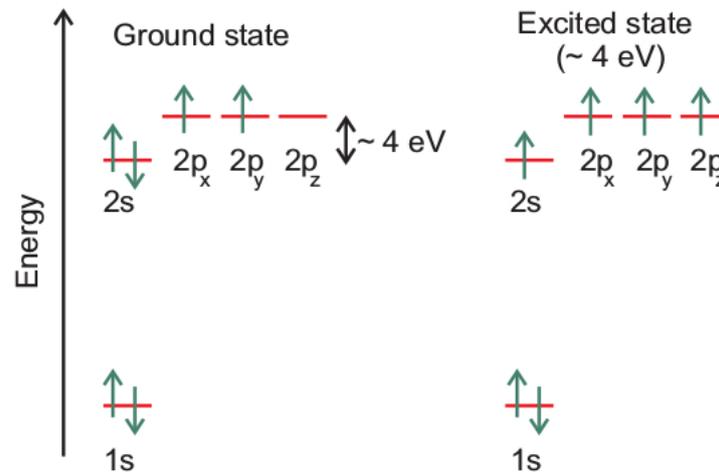


Figura 2 – Configuração eletrônica do átomo de carbono no estado fundamental (esquerda) e para um estado excitado (direita), o qual possui uma energia de ≈ 4 eV acima do estado fundamental.[6]

molecular pode ser vista como o *overlap*⁴ dos orbitais atômicos (isto é, das funções de onda)⁵ de elétrons provenientes de átomos vizinhos. Esta superposição de funções de onda está relacionada com a formação de ligações químicas do tipo *covalente*⁶. Desse modo, quanto maior o *overlap* mais forte é a ligação e maior é a energia liberada. Com isso, torna-se necessário que ele seja máximo. Isto é possível se os orbitais atômicos estiverem situados em direções nas quais as funções de onda têm valores máximos na região da superposição. Além disso, ao aproximar átomos para a formação de moléculas (via superposição de orbitais atômicos), obtemos níveis de energia moleculares que quando comparados com os níveis dos átomos isolados têm um nível mais baixo (estado *ligante*) e outro mais alto (estado *antiligante*)⁷.

Para ter uma ideia qualitativa de como são os orbitais atômicos do átomo de carbono, vamos relembrar que as funções de onda são soluções da equação de Schrödinger [9] para o átomo de carbono que supomos ter um potencial $V(r)$, que é central. Dessa forma, o problema é resolver a equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \right] \phi = E\phi, \quad (1.1)$$

⁴Do inglês: superposição

⁵Neste texto serão tratados como sinônimos os termos: estado, função de onda e orbital. O segundo é uma função que descreve, matematicamente, o primeiro; e o terceiro é uma representação gráfica do segundo, ou seja, uma região onde é possível encontrar o elétron no átomo.

⁶Uma discussão um pouco mais detalhada sobre ligações covalentes é encontrada no capítulo 5 da referência [7].

⁷Para uma explicação um pouco mais detalhada e bastante simples consulte o capítulo 3 da referência [8]

onde m é a massa do elétron. Vemos que a Eq. (1.1) pode ser resolvida pelo método de separação de variáveis fazendo $\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$, em que $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos⁸. Será analisado apenas o formato dos orbitais para um valor fixo de r de forma que não nos preocuparemos com a parte radial de $\phi_{nlm}(\mathbf{r})$. Para visualizar os três orbitais p semi-preenchidos denotaremos eles por $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Como temos seis elétrons, só precisamos nos preocupar com orbitais s e p que correspondem a $l = 0, 1$. Quando $l = 0$ o único valor possível do número quântico magnético é $m = 0$ e, conseqüentemente, para um r fixo, temos uma função de onda real e constante que representaremos por $|ns\rangle = R_{n0}(r)Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}R_{n0}(r)$. O caso com $l = 1$ permite $m = -1, 0, 1$, produzindo os estados[11]

$$|np_z\rangle = R_{n1}(r)Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n1}(r)\cos\theta, \quad (1.2)$$

$$|np_{\pm}\rangle = R_{n1}(r)Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}R_{n1}(r)\sin\theta e^{\pm i\phi}. \quad (1.3)$$

Para obtermos os orbitais $p_{x(y)}$ reais fazemos as seguintes combinações lineares com os estados $|np_{\pm}\rangle$

$$|np_x\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}}(|np_+\rangle - |np_-\rangle) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n1}(r)\sin\theta\cos\phi, \quad (1.4)$$

$$|np_y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|np_+\rangle + |np_-\rangle) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n1}(r)\sin\theta\sin\phi. \quad (1.5)$$

A primeira vista, esta escolha dos orbitais $p_{x(y)}$ parece ser um tanto arbitrária. E, de fato, ela é. A justificativa para isso se deve ao fato de que a escolha dos eixos para visualizar os orbitais também é arbitrária (veja a Figura 3).

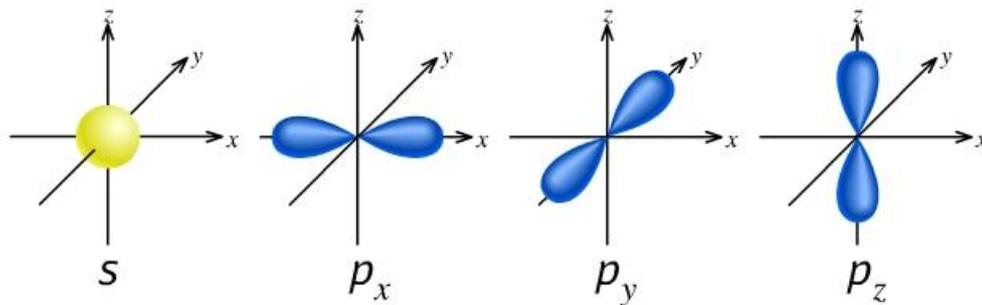


Figura 3 – Forma dos orbitais s e p . [12]

Além da excitação de um elétron $2s$ para um estado (orbital) $2p$, quando está

⁸Para mais detalhes sobre a solução da equação de Schrödinger veja o capítulo 4 da referência [7] e para um melhor esclarecimento acerca dos harmônicos esféricos veja a referência [10]

próximo de outros átomos, os estados $2s$ e $2p$ se misturam⁹ de modo a aumentar o *overlap* com os orbitais dos elétrons de átomos vizinhos, tornando as ligações mais fortes. Esta mistura de estados é chamada de *hibridização*, e a mistura de um estado $2s$ com n estados $2p$ é uma hibridização sp^n [13]. Vamos agora discutir brevemente sobre os três tipos de hibridizações mais simples no átomo de carbono: sp , sp^2 e sp^3 .

1.1.1 Hibridizações no átomo de carbono

Hibridização sp

Na hibridização sp , uma combinação linear do orbital $2s$ com um dos orbitais $2p$ ($2p_x$, por exemplo) é formada. Temos, dessa forma, dois orbitais híbridos sp , denotados por $|sp_a\rangle$ e $|sp_b\rangle$ que são escritos da forma:

$$\begin{aligned} |sp_a\rangle &= c_1 |2s\rangle + c_2 |2p_x\rangle, \\ |sp_b\rangle &= c_3 |2s\rangle + c_4 |2p_x\rangle, \end{aligned} \tag{1.6}$$

onde os coeficientes c_i são constantes. Estes orbitais híbridos têm a mesma geometria, diferindo somente de suas orientações espaciais[13]. Uma vez que a forma depende somente das quantidades relativas dos estados $|2s\rangle$ e $|2p\rangle$ na superposição, e todos os estados s possuem simetria esférica, é necessário que $c_1 = c_3$. Usando estes argumentos de simetria, as condições de ortonormalidade $\langle sp_i | sp_j \rangle = \delta_{ij}$, com $i, j = a, b$ e δ_{ij} sendo a delta de Kronecker, e a ortonormalidade entre os orbitais $|2s\rangle$ e $|2p_x\rangle$, obtemos as seguintes relações entre os coeficientes c_i :

$$\begin{aligned} c_1 c_3 + c_2 c_4 &= 0, & c_1^2 + c_2^2 &= 1, \\ c_3^2 + c_4^2 &= 1, & c_1 &= c_3. \end{aligned} \tag{1.7}$$

A solução de (1.7) é $c_1 = c_2 = c_3 = 1/\sqrt{2}$ e $c_4 = -1/\sqrt{2}$, tal que:

$$\begin{aligned} |sp_a\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|2s\rangle + |2p\rangle \right), \\ |sp_b\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|2s\rangle - |2p\rangle \right). \end{aligned} \tag{1.8}$$

Uma visão esquemática destes orbitais é mostrada na Figura 4, onde os sinais das funções de onda estão indicados. O orbital $|sp_a\rangle$ é alongado no direção $x > 0$, enquanto $|sp_b\rangle$ é alongado na direção $x < 0$. Assim, quando os orbitais de átomos vizinhos estão ao longo da direção x suas funções de onda têm um maior *overlap* com os orbitais híbridos do que que teriam com um orbital $|2p_x\rangle$ puro. O acetileno ($H - C \equiv C - H$) é uma molécula

⁹Matematicamente falando, essa “mistura” é nada mais do que uma combinação linear dos orbitais puros s e p .

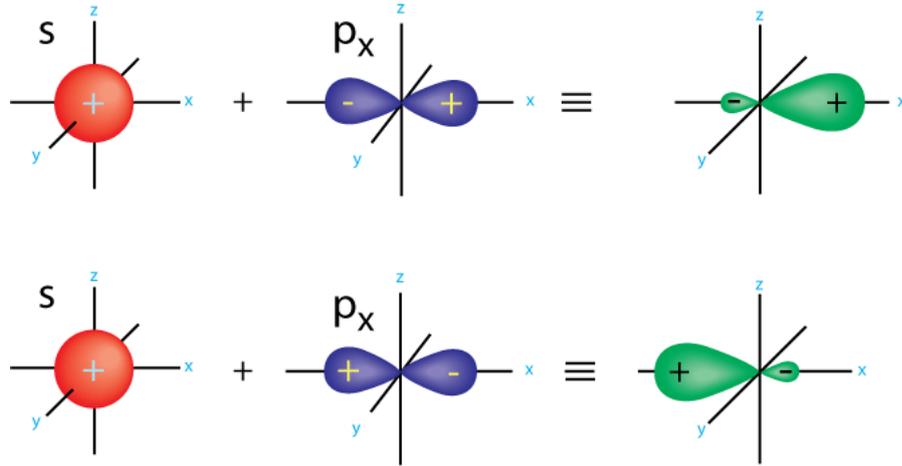


Figura 4 – Forma dos orbitais da hibridização sp . [14]

linear típica que satisfaz este arranjo de orbitais.

Hibridização sp^2

Na hibridização sp^2 , dois orbitais $2p$ e um $2s$ são superpostos para originar três estados sp^2 :

$$\begin{aligned}
 |sp_a^2\rangle &= c_1 |2s\rangle + c_2 |2p_x\rangle + c_3 |2p_y\rangle, \\
 |sp_b^2\rangle &= c_4 |2s\rangle + c_5 |2p_x\rangle + c_6 |2p_y\rangle, \\
 |sp_c^2\rangle &= c_7 |2s\rangle + c_8 |2p_x\rangle + c_9 |2p_y\rangle.
 \end{aligned} \tag{1.9}$$

Novamente, é requerido que as funções de onda sejam equivalentes, o que significa que um pode se transformar no outro através de rotações em torno do eixo z . Então, temos $c_1 = c_4 = c_7$. Além disso, podemos escolher os eixos de forma que o orbital $|sp_a^2\rangle$ seja simétrico em relação ao plano xz . Dessa forma, temos que $c_3 = 0$. Com isso, da mesma forma que fizemos para a hibridização sp , obtemos o sistema de equações abaixo:

$$\begin{aligned}
 c_1^2 + c_2^2 &= 1, & c_1^2 + c_2c_5 &= 0, \\
 c_1^2 + c_5^2 + c_6^2 &= 1, & c_1^2 + c_2c_8 &= 0, \\
 c_1^2 + c_8^2 + c_9^2 &= 1, & c_1^2 + c_5c_8 + c_6c_9 &= 0
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

que nos leva aos orbitais sp^2 :

$$\begin{aligned}
 |sp_a^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_x\rangle, \\
 |sp_b^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle, \\
 |sp_c^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle.
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

Afim de verificar uma importante propriedade destes orbitais recordemos que o operador de rotação $R_{\mathbf{z}}(\alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z}$ [11], onde $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$ é a componente z do operador momento angular, realiza uma rotação de um ângulo α em torno do eixo z . Para efetuar rotações nos orbitais utilizando este operador vale lembrar algumas propriedades de funções de operadores. Seja a equação de autovalores para um operador A :

$$A |l, m\rangle = \lambda |l, m\rangle. \quad (1.12)$$

Sendo f uma função que possui uma série de Taylor, então segue a identidade

$$f(A) |l, m\rangle = f(\lambda) |l, m\rangle, \quad (1.13)$$

que pode ser facilmente demonstrada fazendo uma expansão em série de Taylor de $f(A)$ e depois usando a Eq. (1.12)[11]. Com o uso do resultado conhecido da mecânica quântica: $L_z |l, m\rangle = m\hbar |l, m\rangle$, e utilizando a Eq. (1.13), com $A = L_z$, obtemos¹⁰

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} |2s\rangle &= |2s\rangle, \\ e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} |2p_x\rangle &= \cos\alpha |2p_x\rangle + \sin\alpha |2p_y\rangle, \\ e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} |2p_y\rangle &= -\sin\alpha |2p_x\rangle + \cos\alpha |2p_y\rangle. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Ao aplicar operador de rotação nos orbitais híbridos $|sp_a^2\rangle$ e $|sp_b^2\rangle$, e fazendo $\alpha = 2\pi/3$ observamos que

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{\hbar}\left(\frac{2\pi}{3}\right)L_z} |sp_a^2\rangle &= |sp_b^2\rangle, \\ e^{-\frac{i}{\hbar}\left(\frac{2\pi}{3}\right)L_z} |sp_b^2\rangle &= |sp_c^2\rangle, \end{aligned} \quad (1.15)$$

revelando que, na hibridização sp^2 , os orbitais híbridos são rotacionados de 120° uma em relação à outra, o que faz com que as ligações químicas adquiram uma simetria triangular no plano xy (veja a Figura 5). Entre os materiais em que os átomos de carbono possuem este tipo de hibridização estão a molécula de etileno (C_2H_4), o grafite e o grafeno.

Hibridização sp^3

A hibridização sp^3 ocorre quando o orbital $2s$ e os três $2p$ são superpostos para formar os

¹⁰Lembrando que, para o estado $|2s\rangle$, $m = 0$, e para os estados $|2p_{x(y)}\rangle$ (com $l = 1$ e $m = -1, 1$) utilizamos as Equações (1.4) e (1.5).

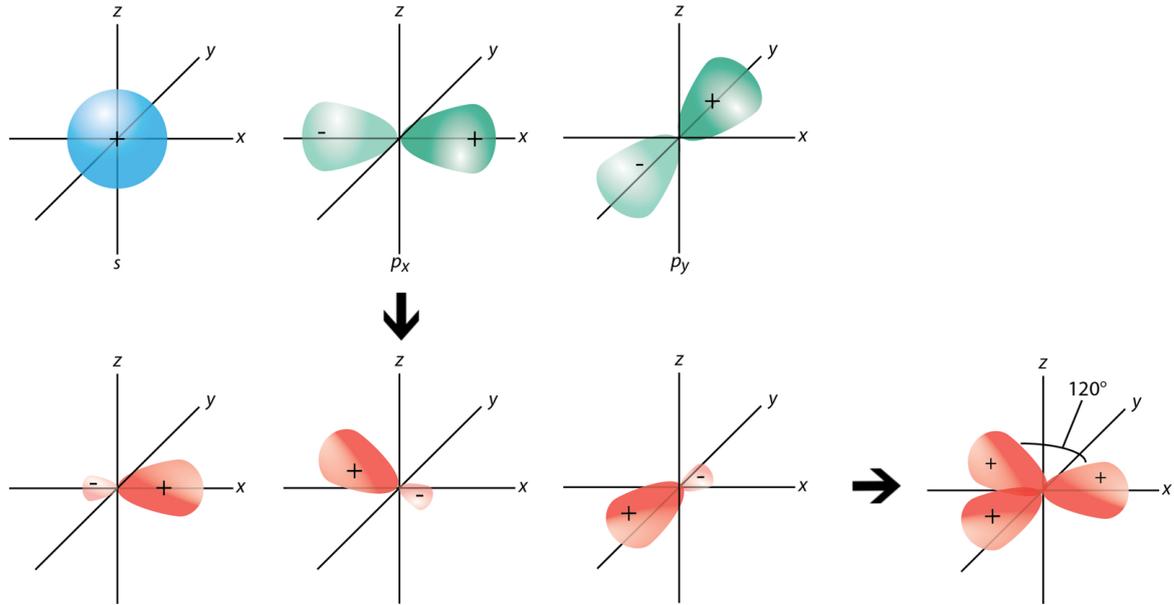


Figura 5 – Forma dos orbitais da hibridização sp^2 . [15]

orbitais híbridos

$$\begin{aligned}
 |sp_a^3\rangle &= c_1 |2s\rangle + c_2 |2p_x\rangle + c_3 |2p_y\rangle + c_4 |2p_z\rangle, \\
 |sp_b^3\rangle &= c_5 |2s\rangle + c_6 |2p_x\rangle + c_7 |2p_y\rangle + c_8 |2p_z\rangle, \\
 |sp_c^3\rangle &= c_9 |2s\rangle + c_{10} |2p_x\rangle + c_{11} |2p_y\rangle + c_{12} |2p_z\rangle, \\
 |sp_d^3\rangle &= c_{13} |2s\rangle + c_{14} |2p_x\rangle + c_{15} |2p_y\rangle + c_{16} |2p_z\rangle.
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

Mais uma vez é requerido que os orbitais tenha a mesma forma, tal que $c_1 = c_5 = c_9 = c_{13}$. Vamos assumir que a direção do orbital $|sp_a^3\rangle$ é ao longo da diagonal de um cubo com um vértice na origem, ou seja, ao longo do vetor $(1,1,1)$ com um átomo de carbono no centro (veja a Figura 6). Dessa forma devemos ter $c_2 = c_3 = c_4 = c$. Definimos o parâmetro $\alpha = \max|sp_a^3\rangle$, ou seja, é o valor máximo do primeiro dos orbitais de (1.16)¹¹. Como para r fixo, a nossa base, isto é, os orbitais $2s$ e $2p$ tem comportamento apenas oscilatório nos ângulos, sendo seu valor máximo determinado pelas suas respectivas amplitudes (veja as Equações (1.2) - (1.5)). Com isso, concluímos que o valor máximo de $|sp_a^3\rangle$ só pode ser a soma de todas as amplitudes envolvidas, isto é, $\alpha = c_1 + 3c$. Conforme foi discutido anteriormente, o *overlap* dos orbitais $2s$ e $2p$ deve ser máximo, de tal forma que o primeiro orbital de (1.16) deve ter valor máximo nessa escolha de eixos. Utilizando as condições de ortonormalidade dos orbitais, obtemos que $c = \sqrt{\frac{1-c_1^2}{3}}$, e dessa forma $\alpha = c_1 + \sqrt{3(1-c_1^2)}$ [16, 17]. Maximizando α como função de c_1 , ou seja, fazendo $d\alpha/dc_1 = 0$, obtemos $\alpha = 2$ e $c_1 = c = \frac{1}{2}$. As outras constantes são encontradas aplicando as condições de

¹¹Veja, por exemplo, o Capítulo 1 das Referências [16].

ortonormalidade da mesma forma que as hibridizações anteriores. Desse modo, chegamos aos orbitais sp^3 :

$$\begin{aligned} |sp_a^3\rangle &= \frac{1}{2} |2s\rangle + \frac{1}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle + \frac{1}{2} |2p_z\rangle, \\ |sp_b^3\rangle &= \frac{1}{2} |2s\rangle - \frac{1}{2} |2p_x\rangle - \frac{1}{2} |2p_y\rangle + \frac{1}{2} |2p_z\rangle, \\ |sp_c^3\rangle &= \frac{1}{2} |2s\rangle - \frac{1}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle - \frac{1}{2} |2p_z\rangle, \\ |sp_d^3\rangle &= \frac{1}{2} |2s\rangle + \frac{1}{2} |2p_x\rangle - \frac{1}{2} |2p_y\rangle - \frac{1}{2} |2p_z\rangle. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Os orbitais $|sp_b^3\rangle$, $|sp_c^3\rangle$ e $|sp_d^3\rangle$ apontam nas direções $(-1,-1,1)$, $(-1,1,-1)$ e $(1,-1,-1)$, respectivamente, mostrando que os orbitais sp^3 são arranjados em linhas juntando o centro de um tetraedro regular aos seu vértices. O ângulo entre dois orbitais é de aproximadamente $109^\circ 30'$. [4]

Este tipo de hibridização é responsável pela forma estrutural do diamante e é também encontrado na molécula de metano (CH_4).

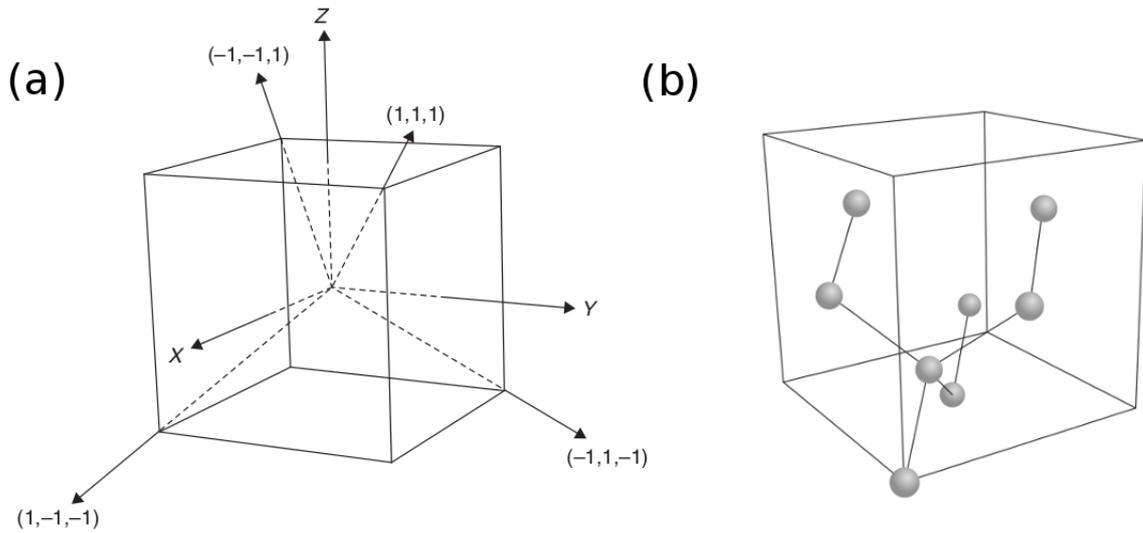


Figura 6 – (a) Direções das ligações sp^3 . (b) Ligações químicas na estrutura do diamante. Imagem adaptada de Referência [16].

Vimos que a superposição de orbitais atômicos resulta em ligações covalentes¹² que são consideradas ligações fortes em relação à outros tipos. No processo de hibridização são formados duas classes de ligações covalentes. Os orbitais que participam do processo de hibridização formam as chamadas *ligações σ* , que são bem localizadas e não possuem plano nodal no eixo entre os núcleos atômicos (veja a Figura 7). Dessa forma, as ligações

¹²A ligação metálica é outro tipo que decorre da superposição das funções de onda atômicas de átomos vizinhos, porém ocorre somente entre dois metais, como o nome sugere.

σ são muito fortes, sendo responsáveis pela coesão das estruturas moleculares, na qual ela está presente. Já os orbitais puros (que não participam da hibridização) formam as *ligações* π , que são deslocalizadas pela estrutura da molécula (ou do sólido) e são fracas, em comparação com as ligações σ . As ligações π têm um papel muito importante no transporte eletrônico dos materiais nos quais ela está presente. Estes dois tipos de ligações são formados pela superposição construtiva dos orbitais, isto é, pelas regiões com mesmo sinal da função de onda. Além destas, temos as superposições destrutivas que dão origem às antiligações σ^* e π^* , que possuem energia mais alta.

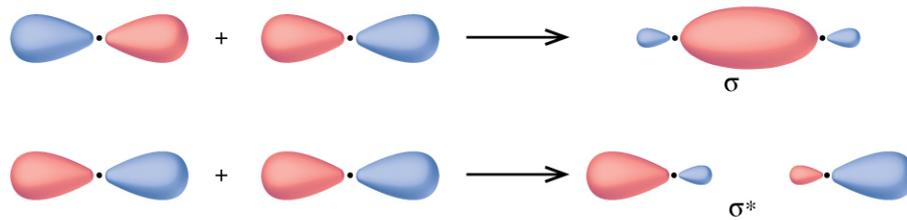


Figura 7 – Orbitais σ e σ^* . As cores indicam os sinais das funções de onda.

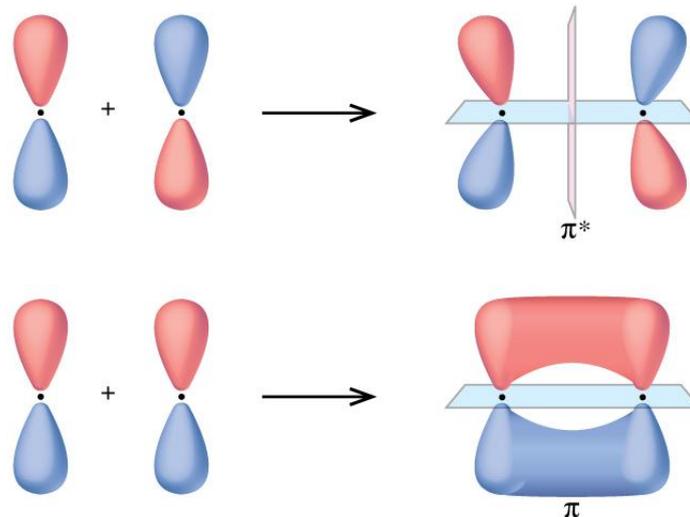


Figura 8 – Orbitais π e π^* . As cores indicam os sinais das funções de onda.

1.2 Materiais e nanoestruturas de carbono

Devido às formas de hibridização que ocorrem no átomo de carbono, este tem uma grande flexibilidade na formação de ligações. Isto se reflete na capacidade que o carbono tem de formar estruturas com apenas átomos de carbonos em diferentes arranjos chamados *alótropos*. As propriedades físicas destas estruturas são, em grande parte, resultado da dimensionalidade dos arranjos. Entre estes, o grafeno desempenha

um papel importante, uma vez que ele é a base para o entendimento das propriedades eletrônicas de outros alótropos. Entre os alótropos do carbono podemos citar o diamante, o fullerenos, os nanotubos de carbono, o grafite e a nanoestrutura abordada neste trabalho, o grafeno.

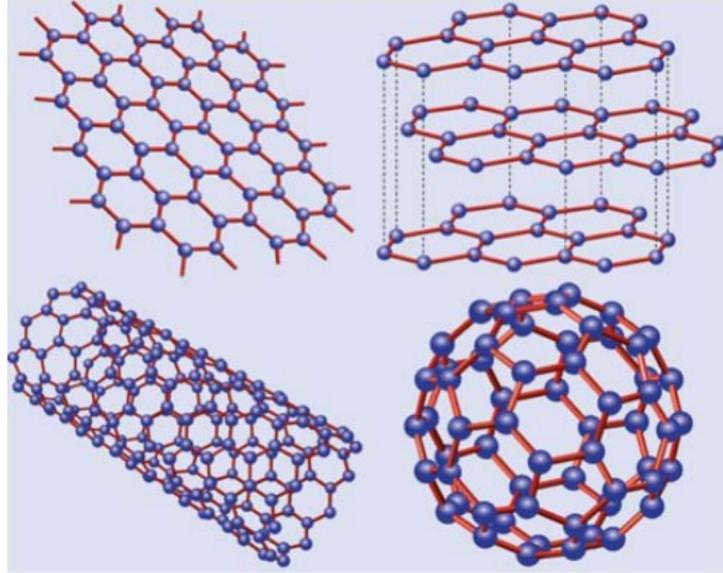


Figura 9 – O grafeno (superior esquerdo) é uma rede do tipo *honeycomb*. O grafite (superior direito) pode ser visto como um empilhamento de camadas de grafeno. O nanotubo de carbono (inferior esquerdo) pode ser visto como uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica. O fulereno (inferior direito) é visto como a introdução de uma curvatura positiva no grafeno, que é feita com a introdução de pentágonos e fechando o arranjo. [18]

A estrutura cristalina do diamante foi discutida na seção anterior. Possui uma baixa condutividade elétrica (devido à ausência de orbitais π na hibridização sp^3), alta condutividade térmica, altamente transparente a luz visível e é um dos materiais com uma das maiores durezas já conhecidos.

Uma nova forma de carbono molecular, os chamados fulerenos[19, 20, 21, 22], descoberta em 1985, devido aos estudos do astroquímico inglês Harold Kroto que investigava sobre síntese de cadeias de carbono no meio interestelar. O nome foi dado em homenagem ao escritor e arquiteto estadunidense Buckminster Fuller. O tipo mais comum, o C_{60} , contém 60 átomos de carbono e tem o formato semelhante ao de uma bola de futebol com 20 hexágonos e 12 pentágonos, os quais permitem uma superfície esférica. A descoberta dos fulerenos rendeu o prêmio Nobel de química em 1996 à Kroto, Smalley e Curl.

Outras nanoestruturas interessantes são os nanotubos de carbono, que foram produzidos em 1991 pelo pesquisador japonês Sumio Iijima[23] e que têm sido objeto de estudo desde o início da década de 90. Sua estrutura pode ser vista como sendo folhas de

grafeno enroladas em formato cilíndrico (veja a Figura 9).

O grafite, um alótropo tridimensional do carbono, se tornou amplamente conhecido após a invenção do lápis em 1564, e sua utilidade como um instrumento de escrever vem do fato de que o grafite é feito através do empilhamento de camadas de grafeno que são fracamente ligadas por forças de van der Waals[18]. Portanto, quando passamos um lápis em uma folha de papel estamos arrancando essas camadas de grafeno e depositando-as na folha, devido às fracas ligações entre essas camadas. Um estudo teórico sobre o grafite foi feito por Wallace[24], o qual usou o grafeno como ponto de partida.

1.3 O surgimento e os aspectos gerais do grafeno

Embora o grafeno seja a base para os estudos de outras estruturas de carbono e seja produzido toda vez que alguém escreve com um lápis, foi somente em outubro de 2004 que o grupo liderado pelos físicos russos Andre K. Geim e Konstantin S. Novoselov, da universidade de Manchester, conseguiram isolar uma única camada de grafeno[25]. Tal feito rendeu-lhes o prêmio Nobel de 2010.

O método usado pelo grupo de Manchester é surpreendentemente simples e é conhecido como clivagem micromecânica ou, simplesmente, método da “fita adesiva”. Este método consiste no uso de fita adesiva comum para a clivagem, isto é, esfoliação de blocos de grafite pirolítico altamente orientado¹³. Isto faz com que as fracas ligações de van der Waals entre as camadas do grafite sejam desfeitas, e com isso, vão sendo depositadas em algum tipo de substrato¹⁴ (veja a Figura 10). Esse método consegue realizar amostras de alta qualidade. No entanto, tem a desvantagem de estar limitado a amostras de dezenas de micrômetros e de não ser um método aplicável em escala industrial. Uma alternativa a esse método corresponde a deposição química a vapor (CVD)¹⁵. Esse método permite que se obtenha amostras de grafeno com alto grau de pureza e com comprimentos que chegam à ordem de milímetros. Um problema surge, no entanto, devido a existência de defeitos na amostra obtida através desse processo, o que modifica as propriedades eletrônicas do grafeno formado. Apesar disso, foram obtidas maneiras de contornar este problema[26].

A obtenção em laboratório de um material bidimensional¹⁶ foi, em princípio, uma grande surpresa. Até então, acreditava-se que não era possível a sua obtenção isolada

¹³Diferencia-se do grafite comum por apresentar poucas irregularidades ou defeitos no ordenamento das suas camadas. É obtido por meio da pirólise, processo pelo qual as substâncias orgânicas são decompostas por aquecimento.

¹⁴Normalmente formados por Si/SiO₂.

¹⁵Sigla em inglês para *Chemical Vapor Deposition*.

¹⁶Os materiais bidimensionais são aqueles formados por uma única camada de materiais lamelares, aqueles formados por várias camadas. O grafite é um exemplo de material lamelar. Uma característica interessante destes últimos é a capacidade de exfoliação em poucas camadas.

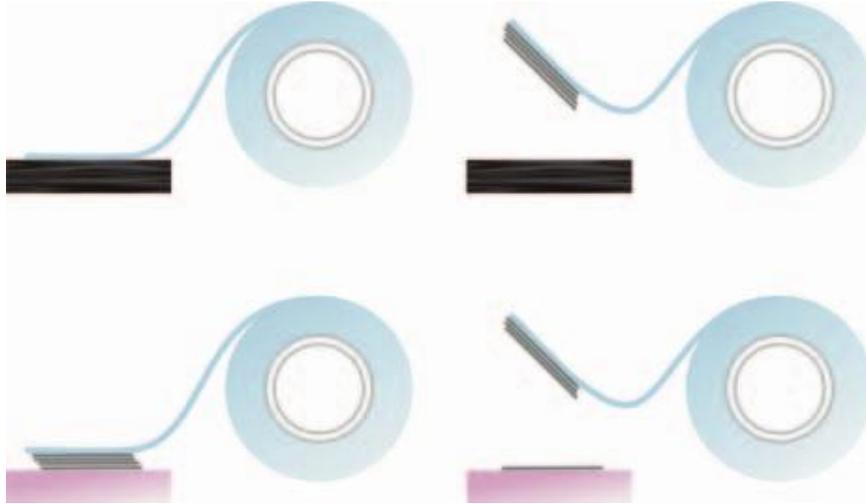


Figura 10 – A técnica de clivagem micromecânica (método da “fita adesiva”) para produção de grafeno. Na parte de cima da figura vemos a fita adesiva sendo usada para esfoliar algumas camadas de grafite. Na parte de baixo da figura vemos que as camadas retiradas sendo pressionadas contra um substrato. Algumas camadas ficam sobre o substrato sempre que removemos a fita adesiva. [32]

em laboratório. Esta conclusão se deve aos estudos de Landau[27] e Peierls[28] (posteriormente estendido por Mermin[29], Wagner[30] e Hohenberg[31]) no qual afirmava que cristais estritamente bidimensionais (2D) eram termodinamicamente instáveis e não poderiam existir. A temperatura de fusão desses materiais decresce rapidamente com o decréscimo da espessura, fazendo com que esses materiais muito finos se quebrem em estruturas menores. Entretanto, a existência do grafeno se sustenta no fato de que as ligações carbono-carbono (ligações σ) são fortes e pequenas o suficiente, de forma que as flutuações térmicas (que ocorrem em qualquer sistema cristalino à temperatura diferente de zero) não sejam o suficiente para desestabilizar o material mesmo à temperatura ambiente. Como essas estruturas 2D são extraídas de materiais 3D, as fortes ligações σ são mantidas, não havendo a possibilidade de quebra.

Apesar das tentativas de se estudar o grafeno datarem de 1859[33], foi somente com sua produção em laboratório, em 2004, que cresceu rapidamente o interesse dos pesquisadores em estudá-lo. Com sua produção em laboratório os cientistas começaram a investigar a respeito de outros possíveis materiais bidimensionais[34]. Entre eles podemos citar o nitreto de boro (BN), o siliceno, o germaneno, o estaneno, e uma classe de materiais chamada de *dicalcogênios de metais de transição* como o dissulfeto de molibidênio (MoS_2) e o seleneto de nióbio (NbSe_2).

O interesse dos cientistas em pesquisas sobre grafeno se deve, em grande parte, às suas propriedades físicas e efeitos que ocorrem unicamente neste material. Foram observadas algumas propriedades eletrônicas, mecânicas, óticas e térmicas bastante interes-

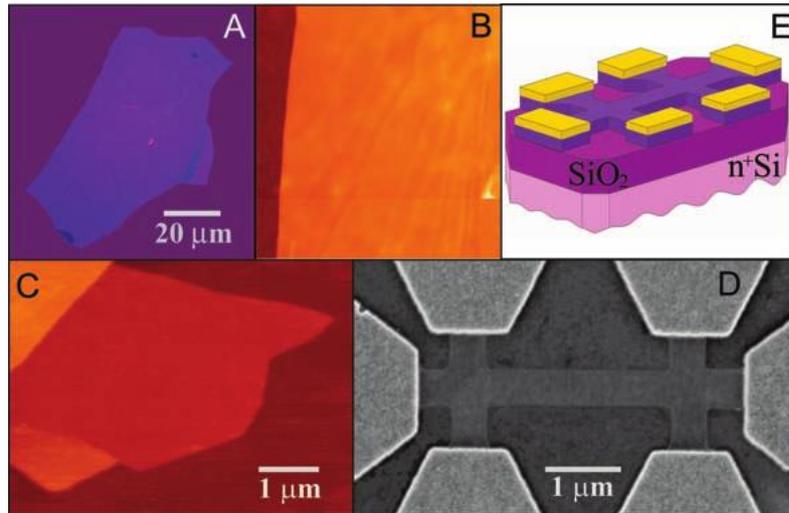


Figura 11 – Filmes finos de grafeno. (A) Fotografia de uma multicamada relativamente larga de grafeno com espessura $\approx 3 \text{ nm}$ no topo de uma pastilha de óxido de silício (SiO_2). (B) Imagem de microscopia de força atômica (AFM) de uma área de $2 \mu\text{m}$ por $2 \mu\text{m}$ próximo a uma borda. Cores: marrom escuro, superfície de SiO_2 ; Laranja, 3 nm de altura acima da superfície de SiO_2 . (C) Imagem de AFM de uma monocamada de grafeno. Cores: marrom escuro, superfície de SiO_2 ; marrom-avermelhado (área central), $0,8 \text{ nm}$ de altura acima; marrom-amarelado (canto inferior esquerdo), $1,2 \text{ nm}$ acima; laranja (canto superior esquerdo), $2,5 \text{ nm}$ acima. (D) Imagem de microscopia de escaneamento de um dispositivo preparado experimentalmente. (E) Visão esquemática do dispositivo em (D). [25]

santes.

Uma única folha de grafeno exibe uma excelente qualidade eletrônica. Valores medidos da mobilidade eletrônica μ ultrapassam $15.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mesmo em condições ambientes[25, 34]. Além disso, as mobilidades observadas dependem fracamente da temperatura T , significando que μ à 300 K é determinado, em sua maior parte, pelas impurezas do material e, portanto, pode ser melhorada significativamente, talvez até $\approx 100.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [35]. De fato, experimentos obtiveram mobilidades maiores do que $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à temperatura ambiente[36], que excede os valores de μ em outros semicondutores. Dessa forma, o grafeno é um excelente condutor de eletricidade. Observa-se também a presença de um efeito ambipolar de campo elétrico[25], que consiste na mudança do tipo de portadores de cargas devido à mudança de uma voltagem aplicada. Outra propriedade eletrônica interessante é a existência de uma condutividade mínima diferente de zero ($\approx 4e^2/h$) mesmo quando a concentração de portadores de carga tende a zero[37]¹⁷.

Mais forte que o aço, o grafeno apresenta uma alta resistência à tensões

¹⁷Em um semiconductor a fórmula da condutividade é dada por: $\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$, onde n (p) é a concentração de elétrons (buracos), e é a carga do elétron e μ_e (μ_h) é a mobilidade eletrônica do elétron (buraco).[38]

mecânicas e foi verificado como sendo um dos materiais mais fortes encontrados na natureza. Medidas foram feitas em uma monocamada de grafeno[39] as quais comprovam tal característica. Apesar de sua resistência, este material é bastante flexível e de baixa densidade ($\approx 0.77 \text{ mg/m}^2$).

Apesar de ter a espessura de apenas um átomo, o grafeno absorve uma fração da luz que incide sobre ele. No limite do infravermelho, a porcentagem de absorção medida é de $\pi\alpha \approx 2,3 \%$ (onde $\alpha = e^2/\hbar c$ é a constante de estrutura fina), e as correções para esta medida na faixa do visível do espectro são menores que 3 %[40, 41, 42]. Tal coeficiente de absorção significativo torna possível ver o grafeno sem o uso de um microscópio. Assim, podemos observar (literalmente) uma constante fundamental à olho nu[32].

O grafeno também possui propriedades térmicas interessantes. Sua condutividade térmica é dominada pelos fônons¹⁸ e possui valores medidos de aproximadamente 5000 W/mK. O cobre à temperatura ambiente tem uma condutividade térmica de 401 W/mK. Assim o grafeno conduz calor 10 vezes mais do que o cobre[43]. Também foram feitas medidas de seu calor específico indiretamente à partir do grafite[44].

Com todas essas propriedades bastante interessantes, muitas aplicações tecnológicas em diversas áreas foram propostas. Entre elas podemos citar os transistores[45], os fotodetectores[46], os sensores de gás[47], as células solares[48], os *displays* de cristal líquido[48], os *touch screens*[48], os dispositivos eletrônicos/optoeletrônicos flexíveis[49] e os filtros de purificação de água[50].

Além de toda a aplicação prática, o grafeno também se tornou alvo de estudos puramente acadêmicos. Devido à sua estrutura eletrônica peculiar (que será explicada no próximo capítulo), foram observados diversos efeitos que foram previstos em mecânica quântica relativística. Como será mostrado posteriormente, os portadores de carga no grafeno se comportam como se fossem partículas relativísticas sem massa. Temos então, um sistema de baixas energias (o grafeno) imitando o comportamento de sistemas de altas energias e, dessa forma, tornou-se possível realizar experimentos de altas energias, que necessitariam de laboratórios gigantescos, com apenas uma pequena amostra de grafeno. Além destes, existem também fenômenos no grafeno que, normalmente, só seriam possíveis de serem observados à baixas temperaturas em outros materiais (como o efeito Hall quântico, por exemplo). Estes e alguns outros fenômenos serão posteriormente explicados.

Além desta introdução geral, será feita no Capítulo 2 uma discussão à respeito das ferramentas necessárias para obtermos o Hamiltoniano de uma folha infinita de gra-

¹⁸A energia de vibração dos átomos da rede cristalina é quantizada. O *quantum* dessa energia é representado por uma quasipartícula chamada de *fônon*.

feno, com o qual iremos calcular a relação de dispersão e comentar a respeito de outros aspectos deste material.

Em seguida, será feita uma aproximação para baixas energias que se mostrará bastante útil, pois com essa aproximação se extrai bastante informação de natureza física e ajudará a elaborar modelos a fim de explicar alguns efeitos observados experimentalmente.

Será mostrado como incluir a presença de um campo magnético na equação de Schrödinger independente do tempo e na equação dos portadores de carga no grafeno, de forma a obter seus níveis de energia.

Este trabalho tem como objetivo explicar um método que estende o que foi feito para um campo magnético uniforme de tal maneira que possamos incluir a presença de um potencial unidimensional que depende da posição. Será obtida a relação de dispersão e a dependência da energia com o campo magnético. Ilustraremos o método no Capítulo 3 utilizando um potencial uniforme (diferente de zero) e um potencial periódico (senoidal). Será feita uma discussão qualitativa a respeito dos resultados.

Finalmente, no Capítulo 4 será feita uma pequena conclusão comentando sobre as vantagens e desvantagens do método, e algumas perspectivas dos resultados que podem ser acrescentados.

2 MODELO TEÓRICO

Antes de discutirmos sobre a teoria geral do grafeno, iremos introduzir o formalismo de segunda quantização através do qual obteremos o seu Hamiltoniano. Será feita apenas uma breve introdução mostrando os resultados necessários deste formalismo para a construção do Hamiltoniano. Conceitos como o da simetria de permutações e o de partículas indistinguíveis não serão discutidos neste texto. Para mais detalhes sobre o formalismo de segunda quantização veja as referências [51, 53, 52]. Tendo obtido o Hamiltoniano, podemos calcular sua relação de dispersão, que é uma expressão da forma $E = E(k)$, onde E é a energia e k é o número de onda. Sua importância se encontra na determinação (pelo menos qualitativa) das propriedades eletrônicas dos materiais. Em um curso introdutório de física do estado sólido vemos que a relação de dispersão é crucial para determinar se um material é condutor, isolante ou semicondutor.¹ Posteriormente, será feita uma introdução ao modelo *tight-binding*² e, finalmente, será abordado a teoria geral para uma monocamada de grafeno.

2.1 Formalismo de segunda quantização

A extensão da mecânica quântica para um sistema de N partículas é feita considerando que a função de onda é uma função complexa $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | \Psi \rangle$ no espaço de Hilbert de N partículas $\mathcal{H}^N = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}$.³ Para os nossos objetivos, é suficiente considerar que as N partículas são idênticas, como é para o caso de N elétrons em um sólido.

Uma abordagem diferente, que simplifica o controle sobre os estados de muitas partículas, reexamina a maneira segundo a qual definimos um vetor de estado $|\Psi\rangle$. Esta abordagem é conhecida como segunda quantização[52], onde sua formulação é baseada na álgebra de certos operadores escada a_i e a_i^\dagger e na representação de um estado de muitas partículas em função dos números de ocupação, que serão discutidos em breve.⁴

¹Veja, por exemplo, os capítulos referentes à estrutura de bandas nas referências [2, 8].

²Do inglês: ligação forte.

³A operação \otimes é chamada de produto tensorial (ou produto direto). Um elemento de \mathcal{H}^N é um ket expandido da forma $|\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N\rangle = |\lambda_1\rangle \otimes |\lambda_2\rangle \otimes \dots \otimes |\lambda_N\rangle$ ou, simplesmente, $|\lambda_1\rangle |\lambda_2\rangle \dots |\lambda_N\rangle$.

⁴O termo “segunda quantização” é um tanto infeliz, pois indica uma nova teoria de quantização. Historicamente, esta terminologia foi motivada pela observação de que a algebra desses operadores escada adota uma interpretação de transições entre estados como se fossem processos discretos e instantâneos (portanto, quantizados). Fundamentalmente, não há duas teorias de quantização e sim uma nova representação matemática para lidar com sistemas de muitas partículas.[53]

2.1.1 Representação de números de ocupação

Seja um estado de muitas partículas definido como

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle, \quad (2.1)$$

onde os n_i especificam o número de partículas no estado com autovalor λ_i de algum operador. Apesar de estudarmos o mesmo problema físico, esta nova representação está definida não mais no espaço de Hilbert \mathcal{H}^N , mas no chamado espaço de Fock $\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 \oplus \mathcal{F}_1 \oplus \mathcal{F}_2 \cdots$,⁵ onde \mathcal{F}_i é o espaço de Fock com capacidade para i partículas.

Uma palavra de precaução neste ponto. Nossa notação de espaço de Fock (ou espaço de números de “ocupação”) para os vetores de estado parte de um importante pressuposto: que realmente existe uma base de estados não interagentes. Se podemos ou não, partindo desta hipótese, construir uma teoria autoconsistente que descreva de maneira precisa a natureza, é algo que só pode ser testado através de experimentos[52].

O ponto de partida da teoria de muitos corpos no espaço de Fock é o estado de vácuo ou, simplesmente, vácuo

$$|0, 0, \dots, 0, \dots\rangle \equiv |\mathbf{0}\rangle, \quad (2.2)$$

para o qual não há partículas em qualquer um dos estados de partícula única e que está situado no espaço \mathcal{F}_0 . O vácuo é, por definição, um estado normalizado.

Para construir um estado de muitas partículas vamos, primeiramente, definir o operador de criação a_i^\dagger que aumenta em um o número de partículas em um estado com autovalor λ_i , ou seja

$$a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \propto |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle. \quad (2.3)$$

Postula-se que a ação do operador a_i^\dagger no vácuo é a de criar um estado de partícula única normalizado, isto é

$$a_i^\dagger |\mathbf{0}\rangle = |\lambda_i\rangle. \quad (2.4)$$

Isto nos leva a escrever

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \lambda_i | \lambda_i \rangle = [\langle \mathbf{0} | (a_i^\dagger)^\dagger] [a_i^\dagger | \mathbf{0} \rangle] \\ &= \langle \mathbf{0} | [(a_i^\dagger)^\dagger a_i^\dagger | \mathbf{0} \rangle] = \langle \mathbf{0} | (a_i^\dagger)^\dagger |\lambda_i\rangle, \end{aligned} \quad (2.5)$$

e definindo $(a_i^\dagger)^\dagger \equiv a_i$, obtemos

$$a_i |\lambda_i\rangle = |\mathbf{0}\rangle, \quad (2.6)$$

⁵O símbolo \oplus denota a soma direta de espaços vetoriais.

de modo que o operador a_i “aniquila” uma partícula no estado com autovalor λ_i . Dessa forma, obtemos o chamado operador de aniquilação. Temos os seguintes postulados para o operador de aniquilação:

$$a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \propto |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \quad (2.7)$$

$$a_i |\mathbf{0}\rangle = 0, \quad (2.8)$$

$$a_i |\lambda_j\rangle = 0 \quad \text{se } i \neq j. \quad (2.9)$$

Certamente, nenhuma partícula é criada ou aniquilada no sistema físico. Isto se trata apenas de uma interpretação para a ocupação de uma partícula em um dado estado $|\lambda_i\rangle$.

O ato de permutar duas partículas, uma pela outra, pode ser melhor entendido colocando-se a primeira partícula no estado $|\lambda_i\rangle$ e a segunda no estado $|\lambda_j\rangle$ e depois comparando o que acontece quando revertemos a ordem segundo a qual estes foram ocupados. Isto é, esperamos que para um estado de duas partículas:

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\mathbf{0}\rangle = \pm a_j^\dagger a_i^\dagger |\mathbf{0}\rangle, \quad (2.10)$$

onde o sinal $+(-)$ é para bósons (férmions). Dessa forma, somos levados à

$$[a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0 \quad (\text{Bósons}), \quad (2.11)$$

$$\{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0 \quad (\text{Férmions}), \quad (2.12)$$

onde fizemos uso do anticomutador $\{A, B\} \equiv AB + BA$. Basta tomarmos o adjunto destas equações para obtermos

$$[a_i, a_j] = 0 \quad (\text{Bósons}), \quad (2.13)$$

$$\{a_i, a_i\} = 0 \quad (\text{Férmions}). \quad (2.14)$$

Observe que o princípio da exclusão de Pauli é automaticamente incorporado nesse formalismo, uma vez que a Eq. (2.14) implica que (para o mesmo estado temos: $i = j$) $a_i^\dagger a_i^\dagger = 0$, mostrando ser impossível duas partículas ocuparem o mesmo estado $|\lambda_i\rangle$.

Pode ser mostrado também que

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad (\text{Bósons}), \quad (2.15)$$

$$\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad (\text{Férmions}), \quad (2.16)$$

e além destas expressões, temos também a expressão abaixo que vale tanto para bósons quanto para férmions:

$$a_i^\dagger a_i |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle, \quad (2.17)$$

onde denotamos $|0, 0, \dots, n_i, \dots\rangle \equiv |n_i\rangle$. Vemos que o operador $a_i^\dagger a_i$ conta o número de partículas que estão no estado $|n_i\rangle$. Portanto, o número total de partículas idênticas é dado por

$$N = \sum_i a_i^\dagger a_i, \quad (2.18)$$

onde o somatório se estende sobre todos os estados acessíveis ao sistema em questão.

2.1.2 Operadores em segunda quantização

Suponha que estados $|\lambda_i\rangle$ de partícula única são autoestados de algum operador K de *partícula única*. Por operador de partícula única entenda como um operador que é definido para uma única partícula. Para um operador de potencial de interação V_{ij} , por exemplo, precisamos identificar sobre quais partículas i e j ele atua, sendo portanto um operador de *duas partículas*, e não um de partícula única. Em algum estado de muitas partículas

$$|\Psi\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle, \quad (2.19)$$

esperamos que o autovalor de um operador \mathcal{K} de muitas partículas seja a soma de todos os autovalores do operador K para todas as partículas, ou seja,

$$\mathcal{K} = \sum_i \lambda_i N_i = \sum_i \lambda_i a_i^\dagger a_i. \quad (2.20)$$

Um operador desta forma é dito ser aditivo. Exemplos incluem o momento e a energia cinética.

É necessário saber como efetuamos uma mudança de base nesse formalismo. Se usarmos a relação de fechamento $\sum_j |\nu_j\rangle \langle \nu_j| = 1$ para escrever

$$|\lambda_i\rangle = \sum_j |\nu_j\rangle \langle \nu_j | \lambda_i \rangle, \quad (2.21)$$

então, faz sentido postular que

$$a_i^\dagger = \sum_j a_j^\dagger \langle \nu_j | \lambda_i \rangle, \quad (2.22)$$

que implica em

$$a_i = \sum_j a_j \langle \lambda_i | \nu_j \rangle, \quad (2.23)$$

onde os operadores a_j^\dagger e a_j criam e aniquilam partículas nos estados de uma partícula $|\nu_j\rangle$. Com estas especificações, agir sobre o vácuo na Eq.(2.2) com a expressão da Eq.(2.22) obtemos a Eq.(2.21), mostrando assim a consistência do postulado acima.

Efetua-se uma mudança de base no nosso operador de muitas partículas usando

as Eqs. (2.22) e (2.23):

$$\begin{aligned}
\mathcal{K} &= \sum_i \lambda_i \sum_{m,n} a_m^\dagger \langle \nu_m | \lambda_i \rangle \langle \lambda_i | \nu_n \rangle a_n \\
&= \sum_{m,n} a_m^\dagger a_n \sum_i \langle \nu_m | \lambda_i \rangle \lambda_i \langle \lambda_i | \nu_n \rangle \\
&= \sum_{m,n} a_m^\dagger a_n \langle \nu_m | \left[\sum_i \lambda_i |\lambda_i\rangle \langle \lambda_i| \right] | \nu_n \rangle \\
&= \sum_{m,n} a_m^\dagger a_n \langle \nu_m | \left[K \sum_i |\lambda_i\rangle \langle \lambda_i| \right] | \nu_n \rangle
\end{aligned} \tag{2.24}$$

e, portanto,

$$\mathcal{K} = \sum_{m,n} a_m^\dagger a_n \langle \nu_m | K | \nu_n \rangle. \tag{2.25}$$

Esta forma geral é apropriada para escrever qualquer operador aditivo de uma partícula no formalismo de segunda quantização. Desde que não haja interação entre as partículas, poderíamos escrever, por exemplo, o Hamiltoniano dos elétrons em um sólido cristalino, o que será considerado posteriormente.

2.2 O método de ligação forte (*tight-binding*)

Consideremos, em princípio, que os N átomos que constituem o sólido estejam bem afastados de modo que as funções de onda dos elétrons sejam os próprios orbitais atômicos ϕ_n dos átomos isolados. Os orbitais atômicos obedecem a equação de Schrödinger para um único átomo

$$H_{at} \phi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \phi_n(\mathbf{r}), \tag{2.26}$$

onde ϵ_n é o n -ésimo nível de energia em um átomo isolado, H_{at} é o Hamiltoniano somente com o potencial atômico e os orbitais satisfazem a condição de ortonormalidade $\langle \phi_n(\mathbf{r}) | \phi_{n'}(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{nn'}$. À medida que esses átomos se aproximam para formar o cristal, os orbitais atômicos começam a se superpor e, devido isso, os níveis de energia se “abrem” em *bandas* de energia como mostra a Figura 12.

Para alguns orbitais atômicos ϕ_n (cuja extensão espacial é comparável ou maior do que o parâmetro de rede), a superposição entre orbitais de átomos vizinhos é grande o suficiente para que a função de onda de um elétron seja bem diferente do respectivo orbital atômico. Porém, existem orbitais em que a superposição é muito pequena, de modo que a função de onda de um elétron localizado próximo à um dos átomos da rede se assemelha bastante com o respectivo orbital atômico em que este se encontra. Como exemplo veja a Figura 13 para um sistema com dois átomos de sódio.

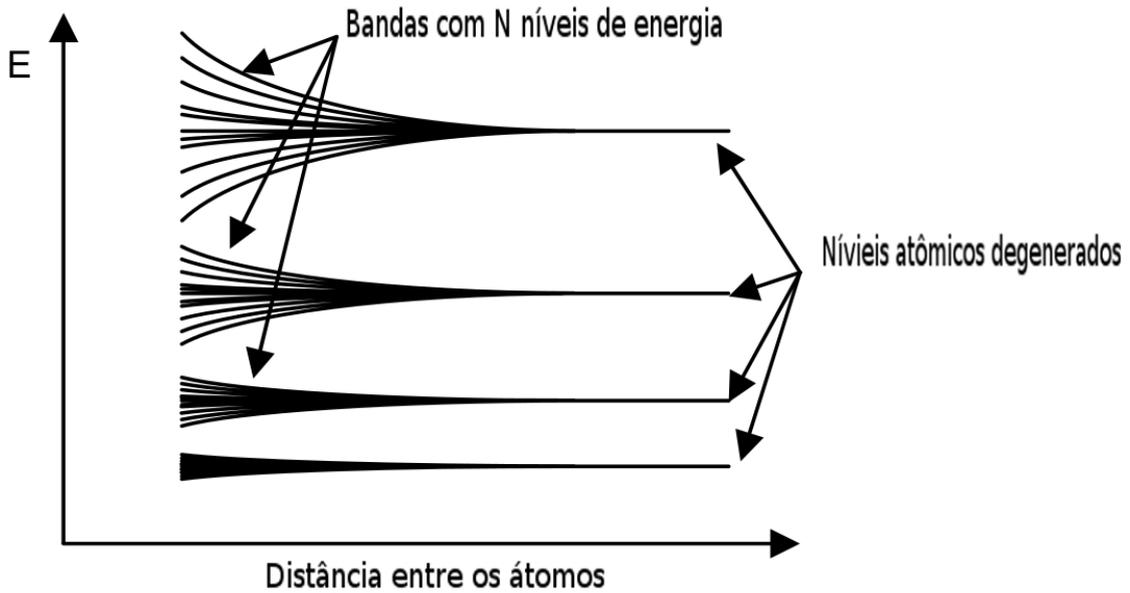


Figura 12 – Aparição de bandas de energia quando a distância entre os átomos vai diminuindo. Para uma rede infinita, cada banda forma um contínuo de energia.[54].

Podemos assumir que o Hamiltoniano cristalino H é dado por

$$H = H_{at} + \Delta U, \quad (2.27)$$

onde ΔU é a diferença entre o potencial real da rede cristalina e o potencial de um átomo isolado. Exigimos que, para um dado orbital atômico, $\Delta U \rightarrow 0$ à medida em que o elétron se aproxima de um átomo da rede.

Para um sistema com um potencial periódico (como é o caso de um sólido cristalino) a função de onda de um elétron obedece ao *teorema de Bloch*:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

onde \mathbf{R}_j é um vetor de translação da rede no espaço real⁶, n é o índice do orbital e \mathbf{k} é o vetor de onda no espaço recíproco. Este resultado foi obtido em 1928 pelo físico suíço Felix Bloch[55].

Como os orbitais atômicos são localizados nos sítios atômicos, um único orbital não satisfaz a periodicidade exigida pelo teorema de Bloch. Para contornar este problema

⁶O vetor \mathbf{R}_j também é chamado de vetor da rede de Bravais. Para mais detalhes veja a referência [2].

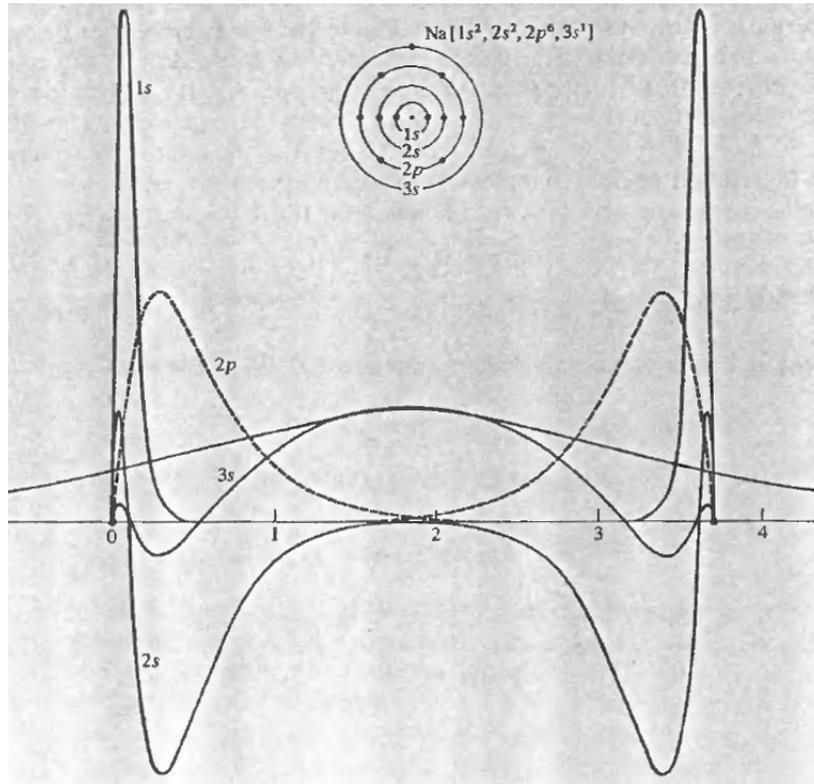


Figura 13 – Funções de onda radiais calculadas para os níveis do sódio atômico, colocados em um gráfico sobre dois núcleos separados pela distância do vizinho mais próximo no sódio metálico, 3,7 Å. As curvas sólidas são $r\Psi(r)$ para os níveis 1s, 2s e 3s. A curva pontilhada é para o níveis 2p. Observe que as curvas do nível 3s superpõem-se extensivamente, as curvas dos níveis 2s e 2p superpõem-se apenas um pouco e as curvas do nível 1s praticamente não têm superposição [2].

consideramos que a função de onda é uma combinação linear da forma⁷

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j),$$

onde A é uma constante de normalização e o somatório se estende a todos os N sítios atômicos. Esta aproximação consiste no *método de ligação forte* (ou *tight-binding*, em inglês). Como as funções de onda são aproximadamente os orbitais atômicos, o elétron pode ser visto como se estivesse “fortemente ligado aos átomos da rede”, por isso o nome do método. Para encontrar o valor de A fazemos a normalização e usamos o fato de que os orbitais de diferentes sítios atômicos possuem uma superposição desprezível (para a

⁷Para ver que $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ satisfaz o teorema de Bloch veja a referência [2].

condição de ortonormalidade $\langle \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) \rangle = \delta_{jj'}$ seja satisfeita):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle &= A^2 \sum_j \sum_{j'} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \langle \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) \rangle \\ &= A^2 \sum_j \sum_{j'} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \delta_{jj'} \\ &= A^2 \sum_j 1 \\ &= A^2 N = 1, \end{aligned}$$

mostrando que $A = 1/\sqrt{N}$. Portanto, temos que

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (2.29)$$

As funções ϕ_n que têm o papel de funções de onda atômicas são conhecidas como *funções de Wannier*. Essas funções de Wannier podem ser definidas para qualquer banda (qualquer índice n), independentemente de estarem bem descritas pela aproximação de ligação forte. Mas se a banda não for uma banda de ligação forte, as funções de Wannier terão pouca semelhança com qualquer das funções de onda para o átomo isolado.[2]

Tendo em vista as Eqs. (2.22) e (2.23), identificamos a Eq. (2.29) como uma espécie de mudança de base das funções de onda para os orbitais atômicos, com

$$\langle \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j}. \quad (2.30)$$

Da mesma forma, podemos fazer a transformação inversa para escrever os orbitais atômicos como uma combinação linear das funções de onda do elétron com diferentes vetores de onda \mathbf{k} :

$$\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \sum_{\mathbf{k}} \langle \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

e, sabendo que os coeficientes da expansão acima são o complexo conjugado da Eq. (2.30), obtemos

$$\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Por outro lado, ao multiplicarmos a equação acima por $e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_j}$ e somarmos sobre todos os vetores \mathbf{R}_j , temos

$$\sum_j e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_j} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_j e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_j} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

De modo a manter a Eq. (2.29) válida, devemos ter satisfeita a seguinte relação

$$\sum_j e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_j} = N\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (2.32)$$

que será útil posteriormente.

Traduzindo o que foi discutido sobre o formalismo de segunda quantização para o contexto do método de ligação forte vemos que, como as funções de Wannier são bem localizadas nos sítios atômicos, elas podem ser escritas como um operador de criação a_j^\dagger (que “cria” uma partícula no sítio \mathbf{R}_j) atuando no estado de vácuo:

$$|\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\rangle = a_j^\dagger |\mathbf{0}\rangle. \quad (2.33)$$

Similarmente à Eq.(2.31), podemos concluir que a fórmula da mudança de base para as funções de Wannier pode ser escrita como

$$a_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} a_{\mathbf{k}}^\dagger, \quad (2.34)$$

que é normalmente chamada de transformada de Fourier do operador de criação. A partir disto, obtemos também a transformada de Fourier do operador de aniquilação:

$$a_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} a_{\mathbf{k}}. \quad (2.35)$$

Seguindo a mesma linha de raciocínio, à partir da Eq. (2.25) (com $m,n \rightarrow i,j$), obtemos o Hamiltoniano no formalismo de segunda quantização⁸

$$H = - \sum_{i,j} t_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (2.36)$$

onde $t_{ij} = -\langle\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)|H|\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\rangle$ são as integrais de transferência ou, como será denominado neste texto, t_{ij} é o parâmetro de *hopping*⁹, o qual serve como uma espécie de medida da probabilidade que elétron possui de ser transportado do sítio atômico i para o sítio atômico j , isto é, o *hopping* entre sítios atômicos pode ser entendido como uma espécie de tunelamento, o qual só existe se as funções de onda desses níveis atômicos possuírem algum *overlap*. Portanto, no contexto da aproximação *tight-binding*, exige-se que o *overlap* entre funções de onda de diferentes sítios atômicos seja muito pequeno mas não nulo, pois se o fosse não haveria transporte de elétrons entre diferentes sítios atômicos.

⁸Os somatórios em i e em j se estendem à todos os sítios da rede.

⁹Do inglês: pular, saltar.

2.3 Estrutura cristalina do grafeno

Para um estudo puramente teórico do grafeno, é conveniente imaginá-lo como átomos de carbono periodicamente arranjados em um rede plana e infinita, e que são ligados através da hibridização sp^2 , a qual foi descrita na Subseção 1.1.1. Dos quatro orbitais de valência do átomo de carbono ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, onde z é a direção perpendicular ao plano), os orbitais (s, p_x, p_y) se combinam para formar os orbitais sp^2 . Todos os orbitais sp^2 formam as ligações σ (ligante) e σ^* (antiligante). As ligações σ são fortes ligações covalentes e são responsáveis pela estabilidade e as propriedades elásticas do grafeno. O orbital p_z restante é perpendicular ao do plano do grafeno e às ligações σ , como é mostrado na Figura 14(a). A partir da interação dos orbitais p_z vizinhos, orbitais π (ligante) e π^* (antiligante) são formados. Os orbitais π são deslocalizados sobre todo o grafeno e predominam na determinação das propriedades eletrônicas. As ligações σ e σ^* são separadas por um *gap* de energia de ≈ 12 eV, enquanto que as ligações π e π^* estão situadas na vizinhança do nível de Fermi (E_F) e produzem as bandas de valência e de condução. Por esse motivo que as ligações σ são frequentemente desprezadas no estudo das propriedades eletrônicas do grafeno em torno da energia de Fermi.

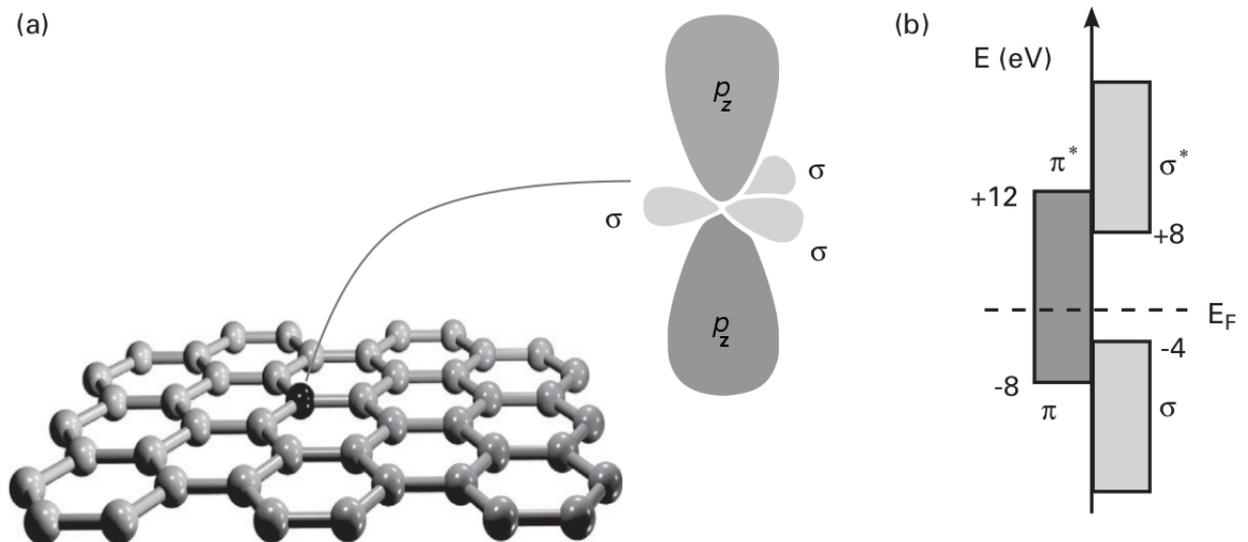


Figura 14 – Orbitais de valência dos átomos de carbono no grafeno. (a) Os três orbitais σ e o orbital p_z , que é perpendicular ao plano do grafeno. (b) Energias das ligações π (π^*) e σ (σ^*). Imagem adaptada de [56].

Os átomos de carbono no grafeno formam um arranjo do tipo *honeycomb*, o

qual não constitui uma rede de Bravais^{10,11}. Porém, pode ser considerada como duas subredes triangulares A e B (ambas redes de Bravais) e, deste modo, a célula unitária é composta por dois átomos de carbono vizinhos pertencentes à subredes diferentes, como mostrado na Figura 15.

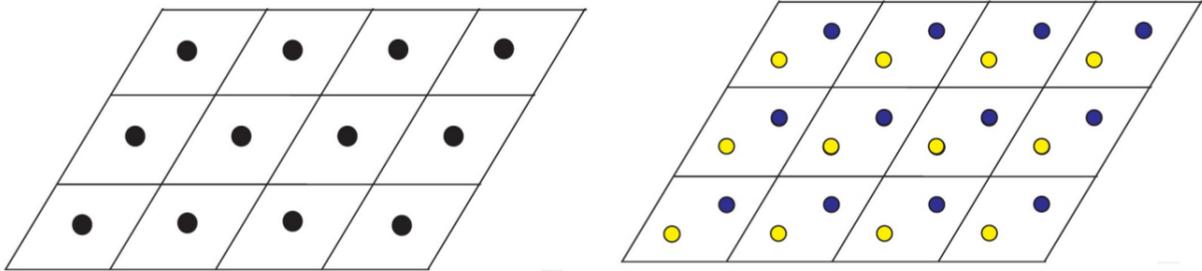


Figura 15 – À esquerda: célula unitária representada pelos pontos pretos e cercada por losangos. À direita: os dois átomos das subredes A (azul) e B (amarelo).[57]

Tomando como origem um átomo da sub-rede B, por exemplo, podemos utilizar argumentos simples de geometria plana para determinar os vetores primitivos da rede de Bravais em uma base cartesiana. Suas coordenadas são dadas por (veja a Figura 16)

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (2.37)$$

onde $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ é a distância carbono-carbono[18]. Os vetores δ_l (com $l=1,2,3$) são os vetores dos primeiros vizinhos de um dado átomo de carbono, como mostrados na Figura 16, e são dados por:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = -a(1, 0). \quad (2.38)$$

Usando a condição $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, os vetores da rede recíproca são obtidos:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{2a}(1, -\sqrt{3}). \quad (2.39)$$

Vemos que a primeira zona de Brillouin tem um formato hexagonal e é construída à partir do método da célula de Wigner-Seitz da rede recíproca¹². De todos os seus seis vértices, apenas dois não são equivalentes (os outros podem ser escritos como um destes dois mais

¹⁰A razão para este arranjo não ser denominado hexagonal se deve ao fato de que redes hexagonais são formadas por átomos em cada um dos vértices de um hexágono mais um átomo adicional em seu centro. As redes hexagonais constituem uma rede de Bravais.

¹¹Para uma discussão detalhada, veja a referência [2]

¹²Note que a forma hexagonal da zona de Brillouin é uma consequência da rede de Bravais triangular de uma subrede particular. Este fato não está conectado com o formato hexagonal do arranjo dos átomos no grafeno, os quais formam uma base de dois átomos (A e B) por célula unitária. Esta última informação não entra na definição de zona de Brillouin.

um vetor da rede recíproca). Estes dois pontos especiais são denotados por \mathbf{K} e \mathbf{K}' . Outro ponto de alta simetria é o ponto \mathbf{M} mostrado na Figura 16. As posições desses três pontos no espaço dos momentos são dadas por

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{M} = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0 \right). \quad (2.40)$$

A importância destes três pontos será mostrada posteriormente.

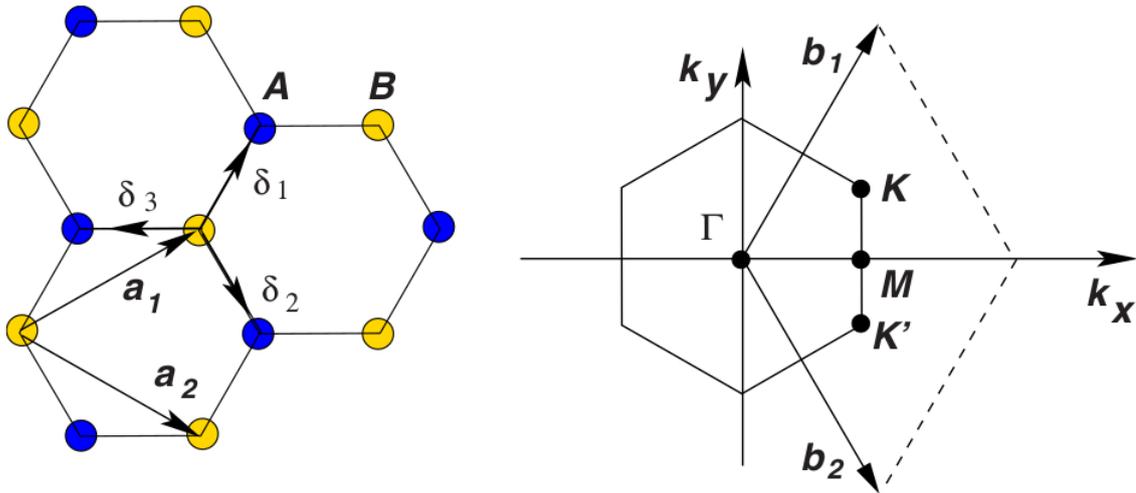


Figura 16 – À esquerda: rede *honeycomb* com suas respectivas subredes A e B. À direita: primeira zona de Brillouin do grafeno.[18]

2.4 Estrutura de bandas do grafeno

Vemos na Figura 14 que os orbitais p_z são localizados nos sítios atômicos e, desta forma, é uma boa aproximação aplicar o método *tight-binding* ao grafeno para estes orbitais. Para isso vamos, primeiramente, separar os termos do Hamiltoniano da Eq. (2.36) em somatórios com $i = j$, $j = i$ e $i \neq j$:

$$H = - \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} t_{ij} a_i^\dagger a_j - \sum_i t_{ii} a_i^\dagger a_i - \sum_j t_{jj} a_j^\dagger a_j,$$

onde os dois últimos termos criam e aniquilam um elétron no mesmo sítio. Levando em consideração a Eq. (2.17) vemos que estes termos apenas acrescentam uma energia constante em um dado sítio (chamada às vezes de energia *on-site*). Considerando que a rede só possui átomos de carbono, estes dois últimos termos são numericamente iguais e, dessa forma, podemos definir o nível zero de energia como aquele ao qual os dois últimos termos da expressão acima são nulos. Levando em conta que a soma se estende à todos

os sítios podemos fazer uma nova separação de termos no Hamiltoniano da forma

$$H = - \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} (t_{ij} a_i^\dagger a_j + t_{ji} a_j^\dagger a_i).$$

Em uma primeira aproximação, vamos considerar apenas o *hopping* entre os primeiros sítios vizinhos de modo que o valor de t_{ij} é igual em toda rede (devido ao fato de só haver átomos de carbono). Portanto, o parâmetro de *hopping* não depende dos índices i e j e, com isso, podemos denotar $t_{ij} \equiv t$, onde $t \approx 2,97$ eV[16]¹³. Conforme já foi visto na seção anterior, cada átomo da subrede A é cercado por três átomos da subrede B e vice-versa. Com isso em mente, vamos denotar que os sítios i são da subrede A e os sítios j são da subrede B, e que $a_j \equiv b_j$ (para que possamos facilmente identificar os operados que atuam em cada subrede). Finalmente, obtemos o Hamiltoniano *tight-binding* para o grafeno

$$H = -t \sum_{i,j} (a_i^\dagger b_j + b_j^\dagger a_i), \quad (2.41)$$

onde os somatórios se estendem somente aos primeiros vizinhos.

Para encontrar a relação de dispersão devemos fazer uma transformada de Fourier para passar para o espaço dos vetores de onda através das Eqs. (2.34) e (2.35) (válidas para as duas subredes). Com isso, temos

$$H = -\frac{t}{N} \sum_{ij} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_j)} a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'} + e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_j)} b_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}}).$$

Da Figura 16 vemos que $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j = \boldsymbol{\delta}_l$, e substituindo na expressão acima, obtemos

$$H = -t \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left[\frac{1}{N} \left(\sum_j e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_j} \right) g(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'} + \frac{1}{N} \left(\sum_j e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_j} \right) g^*(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} \right],$$

onde $g(\mathbf{k}) = \sum_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_l}$.¹⁴ Usando a Eq. (2.32), temos que

$$H = -t \sum_{\mathbf{k}} (g(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + g^*(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}).$$

O elétron com um vetor de onda $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ pode ocupar qualquer uma das subredes do grafeno. Uma função de onda geral no espaço dos vetores de onda pode ser escrita como uma combinação linear da forma

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = (A a_{\mathbf{k}}^\dagger + B b_{\mathbf{k}}^\dagger) |\mathbf{0}\rangle, \quad (2.42)$$

¹³Vemos, portanto, que t é real, mostrando que $t_{ij} = t_{ji}$.

¹⁴Por vezes, a função $g(\mathbf{k})$ é chamada de fator de estrutura do cristal [58].

onde os coeficientes A e B estão relacionados com a amplitude de probabilidade nas subredes A e B, respectivamente. Vamos agora inserir a função de onda da Eq. (2.42) na equação de Schrödinger

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (2.43)$$

onde

$$|\Psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle.$$

Tendo feito isso, utilizamos as relações das Eqs. (2.8), (2.16) e (2.17) (lembrando que temos $n = 1$ elétron no estado p_z) para obter (para um dado \mathbf{k})

$$-t(g^*(\mathbf{k})Ab_{\mathbf{k}}^\dagger + g(\mathbf{k})Ba_{\mathbf{k}}^\dagger) |\mathbf{0}\rangle = E(Aa_{\mathbf{k}}^\dagger + Bb_{\mathbf{k}}^\dagger) |\mathbf{0}\rangle.$$

Igualando os coeficientes de $a_{\mathbf{k}}^\dagger$ e $b_{\mathbf{k}}^\dagger$ chegamos a um sistema de equações dado por

$$\begin{aligned} -tg^*(\mathbf{k})A &= EB \\ -tg(\mathbf{k})B &= EA, \end{aligned}$$

que, escrevendo na forma matricial, obtemos

$$\begin{pmatrix} 0 & -tg(\mathbf{k}) \\ -tg^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}. \quad (2.44)$$

Dessa forma, para obter a relação de dispersão basta resolver a equação de autovalores acima. Ao fazer isso, chegamos a

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t|g(\mathbf{k})|. \quad (2.45)$$

Substituindo na expressão de $g(\mathbf{k})$ os vetores $\boldsymbol{\delta}_l$ dados na Eq. (2.38) chegamos à relação de dispersão do grafeno

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)}, \quad (2.46)$$

onde o sinal de $- (+)$ se refere a banda de energia do estado π (π^*). Dessa forma, vemos que a energia de Fermi E_F é igual à zero.¹⁵ Com isto, somente a parte inferior do gráfico (banda de valência) se encontra ocupada por elétrons, enquanto que a parte superior (banda de condução) se encontra desocupada.

Ao observar o gráfico da Figura 17 vemos que existe uma simetria elétron-buraco¹⁶, ou seja, uma simetria em relação ao plano $E = 0$. Outra observação notável é

¹⁵Isto se deve ao fato da escolha para energia *on-site* igual à zero.

¹⁶Um buraco pode ser visto como uma vacância (ausência de elétron) no cristal. Este tipo de portador

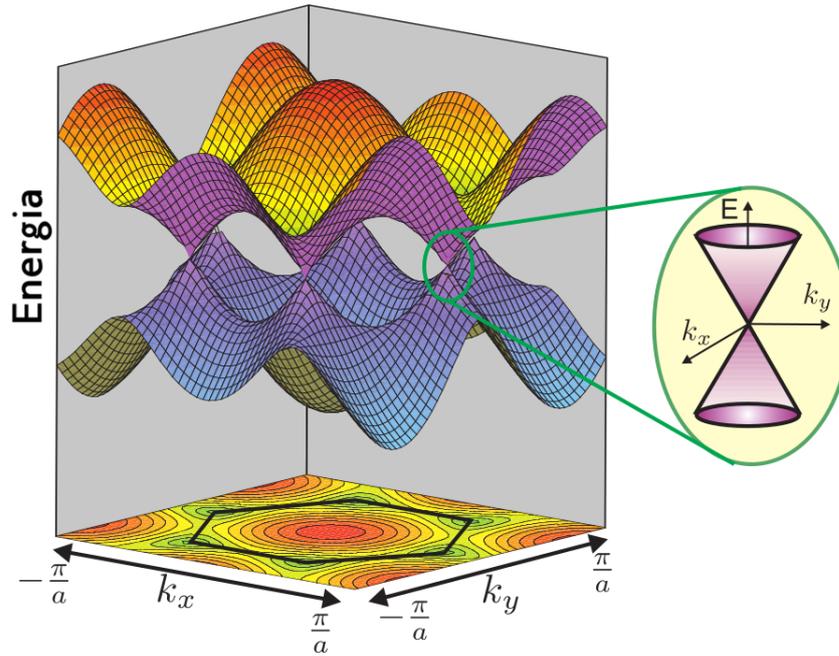


Figura 17 – Bandas de energia do grafeno.[59]

que nas proximidades dos vértices da primeira zona de Brillouin e baixas energias a relação de dispersão formam cones que se tocam nos vértices da primeira zona de Brillouin (pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}'). Estes são os *cones de Dirac*, e os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' são chamados de *pontos de Dirac*¹⁷. A razão para os nomes ficará mais clara na próxima seção.

2.5 O modelo contínuo de Dirac

O aspecto cônico da relação de dispersão na Figura 17 sugere um comportamento peculiar dos elétrons com vetores de onda próximos aos pontos de Dirac e em baixas energias no grafeno (em outras palavras, próximo ao nível de Fermi). Isto porque um cone é o gráfico de uma relação de dispersão linear da forma: $E = \alpha|\mathbf{k}|$, onde α é uma constante. Este é o caso do fóton ($E = c|\mathbf{p}|$). Esse fato leva-nos a concluir que os elétrons em baixas energias no grafeno se comportam como quasi-partículas¹⁸ ultra-relativísticas¹⁹. Tendo isto em mente, vamos fazer uma expansão em série de Taylor do fator de estrutura em torno dos pontos de Dirac²⁰. Consideremos que $\mathbf{k} = \mathbf{Q} + \mathbf{q}$, onde $\mathbf{Q} = \mathbf{K}, \mathbf{K}'$ e se comporta como se possuísse uma carga positiva.

¹⁷Devido à forma do gráfico da relação de dispersão próxima aos pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' , estes são frequentemente chamados de *vales*.

¹⁸O termo quasi-partícula é dado às partículas fictícias cuja dinâmica é regida por um modelo efetivo. Entre os exemplos de quasi-partículas podemos citar os fônons, os elétrons e os buracos em um semicondutor e os plásmons.

¹⁹Recorde a expressão para a energia relativística: $E^2 = \mathbf{p}^2c^2 + m^2c^4$. O termo ultra-relativístico é usado para partículas onde $\mathbf{p}^2c^2 \gg m^2c^4$, o que leva à uma relação de dispersão linear.

²⁰Pela Figura 17, isto nos assegura que estamos no regime de baixas energias. A aproximação que será feita a seguir descreve a dinâmica dos elétrons com boa precisão para energias menores que do 1 eV.

$\mathbf{q} = (q_x, q_y)$ é um vetor de onda com módulo muito pequeno tal que $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}| \sim 1/a$, de acordo a Eq. (2.40). Vemos que $|\mathbf{q}|a \ll 1$ e, com isso, podemos enxergar o sistema como um cristal com parâmetro de rede a tão minúsculo que boa parte da informação granular que o material possui foi perdida. Dessa forma, o grafeno nesta aproximação pode ser visto como uma folha *contínua* justificando, assim, o nome do modelo. A expansão de Taylor em duas dimensões para $g(\mathbf{k})$ é dada por

$$g(\mathbf{k}) = g(\mathbf{Q}) + \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{Q}} + \mathcal{O}(\mathbf{q}^2),$$

onde

$$\nabla_{\mathbf{k}} \equiv \hat{\mathbf{x}} \frac{\partial}{\partial k_x} + \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial}{\partial k_y}.$$

Observa-se que $g(\mathbf{Q}) = 0$ (energia nula nos pontos de Dirac). Da expressão de $g(\mathbf{k})$ obtemos

$$\nabla_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) = -i \sum_{l=1}^3 \delta_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_l},$$

Substituindo os pontos de Dirac na expressão acima, obtemos a seguinte aproximação para o fator de estrutura (até termos de primeira ordem em \mathbf{q})

$$g(\mathbf{k}) \approx \frac{3a}{2} e^{-5i\pi/6} (q_x \mp iq_y) = g(\mathbf{q}), \quad (2.47)$$

onde o sinal $- (+)$ refere-se ao ponto \mathbf{K} (\mathbf{K}'). Ao observar a Eq. (2.45), vemos que o fator $e^{i\pi/6}$ não muda a energia e, com isso, podemos ignorá-lo no Hamiltoniano. Tendo feito isso e substituindo $g(\mathbf{q})$ na Eq. (2.44), obtemos (para um dado \mathbf{q})

$$H = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x \mp iq_y \\ q_x \pm iq_y & 0 \end{pmatrix},$$

onde $v_F = 3at/2\hbar \approx 10^6 m/s$ é a velocidade de Fermi no grafeno[18]. Lembrando da relação de de Broglie $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$, podemos escrever

$$H = v_F \begin{pmatrix} 0 & p_x \mp ip_y \\ p_x \pm ip_y & 0 \end{pmatrix}.$$

Em torno do ponto \mathbf{K} , o Hamiltoniano para baixas energias pode ser escrito na forma (veja a Referência [60])

$$H^{\mathbf{K}} = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p},$$

onde $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ é o vetor das matrizes de Pauli dadas por

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

sendo os autoestados da forma

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \Phi_A \\ \Phi_B \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Em torno do ponto \mathbf{K}' , temos

$$H^{\mathbf{K}'} = v_F \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{p},$$

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \Phi'_A \\ \Phi'_B \end{pmatrix}.$$

Podemos então, construir um Hamiltoniano efetivo para os dois pontos de Dirac na forma de uma matriz bloco dada por

$$H_{ef} = \begin{pmatrix} 0 & H^{\mathbf{K}'} \\ H^{\mathbf{K}} & 0 \end{pmatrix} = v_F \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.49)$$

onde os autoestados agora são dados por

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \Phi_A \\ \Phi_B \\ \Phi'_A \\ \Phi'_B \end{pmatrix}, \quad (2.50)$$

onde a função $\Phi_{A(B)}$ representa a amplitude de probabilidade de encontrar o elétron na sub-rede A (B) com vetor de onda próximo ao ponto \mathbf{K} . O mesmo vale para as funções Φ'_A e Φ'_B para o ponto \mathbf{K}' .

Vamos agora discutir alguns resultados da mecânica quântica relativística para os elétrons. A teoria foi proposta pelo físico inglês Paul Dirac em 1928 [61]. A equação de onda relativística que descreve partículas de spin 1/2 (portanto, férmions) e massa m é a *equação de Dirac* $H_D |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$, cujo Hamiltoniano H_D é dado por[62]

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2, \quad (2.51)$$

onde c é a velocidade da luz e as matrizes $\boldsymbol{\alpha}$ e β são dadas por

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix},$$

e os autoestados são da forma

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \Phi_+ \\ \Phi_- \\ \Phi'_+ \\ \Phi'_- \end{pmatrix}. \quad (2.52)$$

Tal autoestado acima é chamado de espinor. A metade superior do espinor acima corresponde a uma energia positiva, enquanto que a metade inferior corresponde a uma energia negativa. A função Φ_+ representa a amplitude de probabilidade de encontrar o elétron com valor da projeção do spin (S_z) de $+\hbar/2$ (*up*), e Φ_- com valor de $-\hbar/2$ (*down*). A mesma interpretação vale para as funções Φ'_+ e Φ'_- .

Vale mencionar que as expressões para a densidade de probabilidade ρ e para a corrente de probabilidade \mathbf{j} são dadas por

$$\rho = \langle \Psi | \Psi \rangle, \quad \mathbf{j} = \langle \Psi | \boldsymbol{\alpha} | \Psi \rangle, \quad (2.53)$$

onde $\langle \Psi | = (|\Psi\rangle)^\dagger$ representa o conjugado hermitiano do espinor na Eq. (2.52).

Para partículas sem massa, o Hamiltoniano da Eq. (2.51) se reduz à

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} = c \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.54)$$

Vemos que a Eq. (2.49) é muito semelhante à Eq. (2.54), onde a velocidade de Fermi no grafeno faz o papel da velocidade da luz na teoria de Dirac (e observamos um complexo conjugado nas matrizes de Pauli do Hamiltoniano efetivo da Eq. (2.49)). Neste contexto, portanto, podemos dizer que os elétrons no grafeno (com energias próximas do nível de Fermi) se comportam como férmions de Dirac sem massa. Estendendo ainda mais a analogia feita até aqui, ao comparar as Eqs. (2.50) e (2.52), vemos que as sub-redes A e B fazem o papel das projeções do spin *up* e *down* e, desta forma, dizemos que o grafeno possui um grau de liberdade associado à cada sub-rede, o qual chamamos de pseudo-spin. Dessa forma, chamamos o autoestado na Eq.(2.50) de pseudo-espinor.

Ao observar o Hamiltoniano efetivo da Eq. (2.49) vemos que as equações para \mathbf{K} e \mathbf{K}' são desacopladas e, com isso, podemos resolvê-las separadamente. Para o ponto \mathbf{K} , temos

$$v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2.55)$$

Neste ponto, vale lembrar que as energias já podem ser obtidas substituindo a Eq. (2.47) na Eq. (2.45), o que nos dà: $E_\pm(\mathbf{q}) = \pm\hbar v_F |\mathbf{q}|$, que é a relação de dispersão linear que esperávamos. Para energias positivas, os portadores de carga se comportam como

elétrons e para energias negativas²¹ como buracos. Se a banda de valência não estiver totalmente ocupada os estados eletrônicos se comportam como quasi-partículas carregadas positivamente (buracos)[63]. Desse modo, os pontos de Dirac são também chamados de pontos de neutralidade (de carga). Com isso, é possível entender melhor o efeito ambipolar de campo elétrico que foi mencionado no Capítulo 1 (veja na Figura 18).

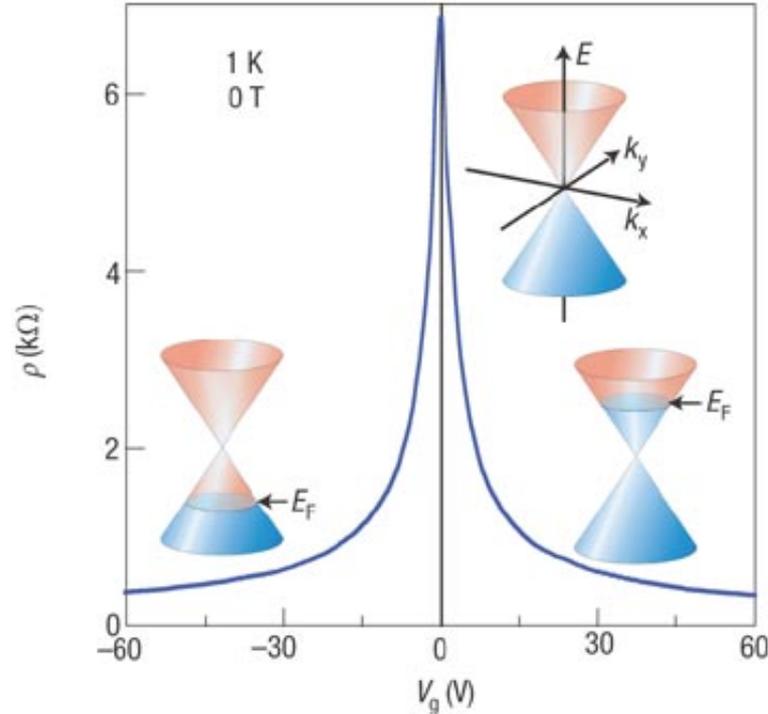


Figura 18 – Efeito ambipolar de campo elétrico em uma monocamada de grafeno. Os cones indicam a mudança na energia de Fermi com a variação do potencial aplicado V_g . V_g positivo (negativo) induz elétrons (buracos) em concentrações de $n = \lambda V_g$, onde o coeficiente $\lambda \approx 7.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}$ para o experimento da figura. O decréscimo rápido na resistividade ρ ao adicionar portadores de carga indica sua alta mobilidade eletrônica.[35]

Para obtermos os autoestados, utiliza-se a expressão para o operador momento da mecânica quântica ($\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$) na Eq. (2.55)

$$-i \begin{pmatrix} 0 & \partial_x - i\partial_y \\ \partial_x - i\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_A \\ \Phi_B \end{pmatrix} = \pm q \begin{pmatrix} \Phi_A \\ \Phi_B \end{pmatrix},$$

onde $\partial_x \equiv \partial/\partial x$ e $q \equiv |q|$. Da equação acima obtemos o seguinte sistema de equações

²¹Essas energias negativas não têm nenhuma relação com antipartículas da verdadeira teoria relativística. Sua existência se deve à energia de Fermi igual à zero.

acopladas:

$$(\partial_x - i\partial_y)\Phi_B = \pm iq\Phi_A, \quad (2.56)$$

$$(\partial_x + i\partial_y)\Phi_A = \pm iq\Phi_B. \quad (2.57)$$

Aplicando o operador $(\partial_x - i\partial_y)$ na Eq. (2.57) e usando a Eq. (2.56) obtemos uma equação diferencial para Φ_A :

$$(\nabla^2 + q^2)\Phi_A = 0,$$

que é a equação de Helmholtz cuja solução é dada por

$$\Phi_A = Ae^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.58)$$

onde $\mathbf{r} = (x, y)$ e A é uma constante de normalização. Substituindo Φ_A na Eq. (2.57), obtemos

$$\Phi_B = \pm Ae^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}e^{i\theta},$$

onde $\theta = \arctg(q_y/q_x)$. Utilizando o mesmo procedimento anterior, agora para o ponto \mathbf{K}' ($v_F\boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{p}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$), concluimos que a função Φ'_A é igual à Φ_A , porém $\Phi'_B = Ae^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}e^{-i\theta}$. Dessa forma, os pseudo-espinores normalizados para cada um dos pontos de Dirac são dados por²²:

$$|\Psi_{\mathbf{q}}^{\mathbf{K}}\rangle = \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\theta} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\Psi_{\mathbf{q}}^{\mathbf{K}'}\rangle = \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \pm e^{-i\theta} \end{pmatrix}. \quad (2.59)$$

A estrutura de bandas dos sólidos pode ser observada experimentalmente utilizando uma técnica conhecida como *ARPES*²³. Esta se baseia na incidência de um fóton com energia $E = h\nu$ e momento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ na amostra. A energia deste fóton é transferida para o elétron que é emitido. Um detector mede a direção do um elétron emitido e sua energia. A partir das leis de conservação da energia e do momento é obtida a dependência da energia com o momento. A obtenção experimental da estrutura de bandas do grafeno é mostrada na Figura 19.

²²É fácil entender que as amplitudes de probabilidade referentes à um ponto de Dirac são nulas para os autoestados que correspondem ao outro ponto.

²³Sigla em inglês para *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*

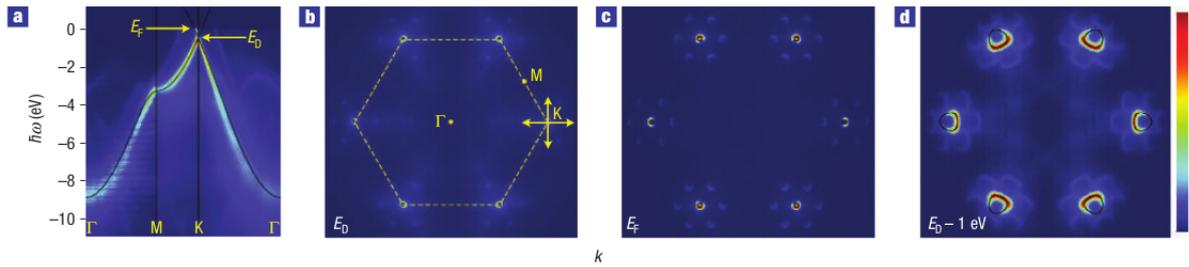


Figura 19 – Obtenção experimental da relação de dispersão do grafeno. Podemos observar que aparece apenas a parte inferior da estrutura de bandas. O motivo para isto é que a técnica utilizada se baseia na excitação de um elétron por um fóton e, como somente a parte inferior da estrutura de bandas se encontra ocupada por elétrons ela é a única que aparece.[64]

Quiralidade vs. helicidade

Quiralidade é um conceito originalmente geométrico. Quando um objeto não pode ser sobreposto à sua imagem especular ele é dito quiral, enquanto que um objeto aquiral é aquele em que a sua imagem especular pode ser sobreposta ao objeto original[65]. Exemplos de objetos quirais são as nossas mãos (ver figura 20), as conchas marinhas, alguns tipos de bactérias, algumas moléculas e o parafuso[66].

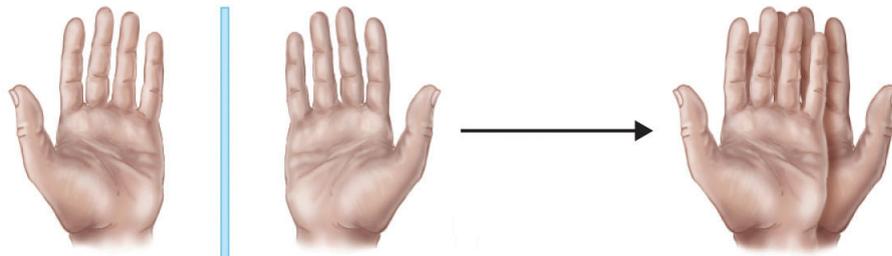


Figura 20 – A mão esquerda pode ser vista como uma imagem especular da mão direita e, como podemos ver, não podemos superpor as duas. Devido à esta propriedade, as mãos humanas são objetos quirais.[67]

Já o conceito de helicidade é utilizado em física de partículas elementares. A helicidade de uma partícula é definida como a projeção do spin na direção do momento linear:

$$h_{\mathbf{p}} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|}, \quad (2.60)$$

lembrando que $\boldsymbol{\sigma} = (2/\hbar)\mathbf{S}$. A definição acima é motivada pelo fato de que o operador $h_{\mathbf{p}}$ seja unitário. Uma partícula cujo spin é paralelo ao momento angular é dita *direita* (ou *right-handed*, em inglês), e uma que possui spin anti-paralelo ao momento é dita *esquerda* (*left-handed*).

Sabemos que partículas massivas se movem com velocidades menores que a luz.



Figura 21 – Dois tipos de helicidade para um férmion de Dirac.[68]

Dessa forma, podemos mudar para um referencial que se move mais rápido que a partícula fazendo com que a direção de seu momento inverta e, assim, invertendo a helicidade da partícula. Entretanto, para partículas sem massa (que se movem à velocidade da luz) tal mudança não é possível. Com isso, a helicidade é uma característica intrínseca de partículas sem massa, ou seja, a sua helicidade é a mesma em qualquer referencial (uma quantidade conservada).

O conceito de quiralidade no contexto da física de partículas é um pouco mais abstrato²⁴, e toma o nome emprestado do caso geométrico discutido acima. O mais importante é que, para partículas sem massa, helicidade e quiralidade se tornam conceitos equivalentes.

Voltemos agora para a equação de autovalores para o grafeno dada na Eq. (2.55):

$$v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} |\Psi\rangle = \pm v_F |\mathbf{p}| |\Psi\rangle.$$

Podemos escrevê-la na forma

$$q_{\mathbf{p}} |\Psi\rangle = \pm |\Psi\rangle,$$

onde $q_{\mathbf{p}}$ é o operador quiralidade (em analogia com o operador helicidade $h_{\mathbf{p}}$). Da equação acima vemos que os autovalores do operador $q_{\mathbf{p}}$ são ± 1 , onde o sinal de $+$ ($-$) se refere ao elétron (buraco)[63]. Neste contexto, a quiralidade é a projeção do pseudo-spin (associado às subredes A e B) na direção do momento e, dessa forma, o elétron no grafeno é considerado uma quasi-partícula quiral. O papel da quiralidade no grafeno é muito importante na compreensão de alguns efeitos peculiares que ocorrem neste material.

2.5.1 Alguns efeitos relativísticos no grafeno

Nesta subseção, serão feitos alguns comentários a respeito de alguns efeitos interessantes que surgem devido ao caráter ultra-relativístico dos portadores de carga no

²⁴De fato, este conceito envolve teoria de grupos e simetrias e, por esta razão, não será discutido de forma mais detalhada.

grafeno.

Tunelamento de Klein

Em mecânica quântica relativística ocorre que, para partículas sem massa que incidem em uma barreira de potencial o coeficiente de transmissão é igual à 1. Isto significa que partículas com energia menor que a altura do potencial sempre atravessam a barreira. Este fenômeno foi proposto pelo físico suéco Oskar Klein em 1929 e é conhecido como o paradoxo de Klein[69]. Este fenômeno é restrito somente ao regime de altíssimas energias. Entretanto, este efeito foi previsto teoricamente [63] e comprovado experimentalmente[70] no grafeno.

Para obter os coeficientes de transmissão e reflexão resolvemos o problema de tunelamento definindo uma direção para a partícula incidente e fazendo uso da continuidade da função de onda nas três regiões envolvidas. Ao contrário da teoria não-relativística, não precisamos exigir a continuidade da derivada das funções de onda, pois a corrente de probabilidade não depende das derivadas das componentes Φ_α dos espinores (veja a Eq. (2.53)).

Para incluir a barreira de potencial no Hamiltoniano apenas somamos o termo $V(x)$ multiplicado pela matriz identidade:

$$H = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V(x) \mathbf{1}, \quad (2.61)$$

onde a função do potencial é dada por (veja a figura 22b)

$$V(x) = \begin{cases} V_0/2 & 0 < x < D, \\ -V_0/2 & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

Obtemos, dessa forma, um coeficiente de transmissão T dependente do ângulo de incidência. T é igual à 1 para incidência normal à barreira. Este é o tunelamento de Klein no grafeno.

Uma forma de entender o mecanismo por trás deste efeito é considerando a conservação do pseudo-spin $\boldsymbol{\sigma}$. Um elétron que se move para a direita tem a direção do seu pseudo-spin também para a direita, e sempre terá essa direção²⁵. Como essa direção nunca muda (para partículas sem massa), concluímos que não pode haver possibilidade de reflexão, pois isto implicaria na mudança da direção de $\boldsymbol{\sigma}$ (veja a figura 22a).

Apesar de ser um fenômeno muito interessante, esta transmissão perfeita impossibilita o confinamento de um elétron, que é um requerimento fundamental para a

²⁵Lembrando que o elétron tem quiralidade positiva.

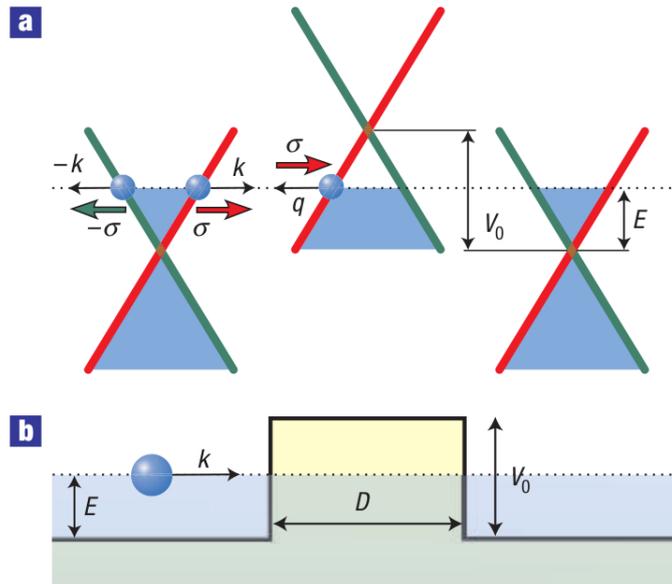


Figura 22 – (a) Diagrama esquemático do espectro das quasi-partículas nas três regiões do potencial. As regiões pintadas de azul indicam os estados ocupados. (b) Barreira de potencial de altura V_0 e largura D . [63]

construção de dispositivos eletrônicos. Entretanto, existem alguns trabalhos que sugerem técnicas de confinamento em estruturas de grafeno (veja, por exemplo, a referência [59]).

Zitterbewegung e a condutividade mínima

Outro efeito relativístico que é observado no grafeno é o *zitterbewegung*²⁶ proposto pelo físico austríaco Erwin Schrödinger em 1930 [71]. Este efeito é um movimento oscilatório que aparece em adição à trajetória clássica do pacote de onda que representa o elétron. Este efeito é causado pela interferência entre as componentes do pacote de onda com energia positiva e negativa [72].

Para explicar o problema da condutividade mínima, mencionado no Capítulo 1, foram propostos modelos que se baseiam no tunelamento de Klein [16] e no *zitterbewegung* [73]. A figura 23 mostra o menor valor da condutividade σ_{min} medido próximo do nível de Fermi para quase 50 amostras de monocamadas. Vemos que, independentemente da mobilidade μ , amostras diferentes exibem aproximadamente o mesmo valor de $\sigma_{min} \approx 4e^2/h$. Valores altos de σ_{min} se devem à presença de impurezas e inhomogeneidade nas amostras. Assim, ao melhorar a homogeneidade da amostra, os valores se aproximam de $4e^2/h$. Um valor teórico para a condutividade mínima foi obtida teoricamente [73] e é dado por $\sigma_{min} = 4e^2/\pi h$, que é π vezes menor que o valor típico observado experimentalmente. Na figura 23 podemos observar uma única amostra que exhibe o valor obtido teoricamente.

²⁶Do alemão: Movimento trêmulo

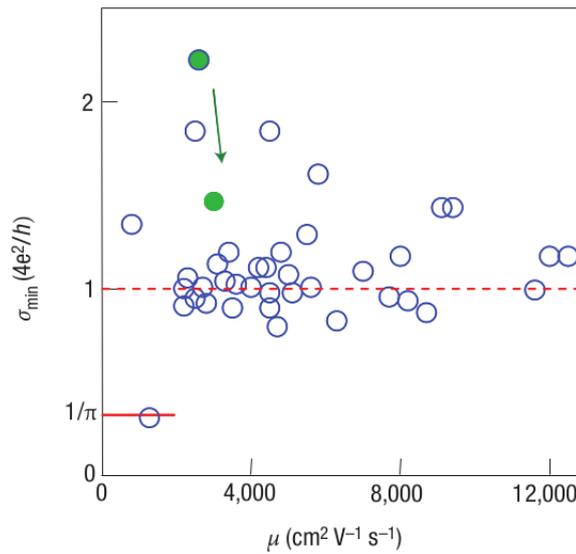


Figura 23 – Condutividade mínima no grafeno. A seta verde indica o decréscimo no valor de σ_{min} de uma amostra que foi aquecida à $\approx 400\text{K}$ e resfriada lentamente, afim de melhorar a pureza da amostra. Vemos que a condutividade se aproxima do valor típico.[35]

2.6 Grafeno em um campo magnético uniforme

Nesta seção vamos analisar as consequências sobre a estrutura eletrônica do grafeno quando um campo magnético for aplicado. Primeiramente, será feita uma pequena introdução ao caso não-relativístico, isto é, a equação de Schrödinger para um elétron livre e depois passaremos a abordar o caso do grafeno. Para simplificar a descrição, serão considerados apenas campos magnéticos uniformes: $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$, onde $B = \text{constante}$.

2.6.1 Níveis de Landau para um elétron livre

Seja um elétron com massa m e carga $q = -e$ se movendo sob a influência de um campo magnético uniforme. Classicamente, a dinâmica deste sistema é descrita pela segunda lei de Newton

$$m\dot{\mathbf{v}} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B},$$

da qual concluímos que a trajetória é helicoidal com eixo na direção do eixo- z com frequência ciclotrônica dada por $\omega_c = eB/m = \hbar/m\ell_B^2$, onde a constante $\ell_B = \sqrt{\hbar/eB}$ é chamada de *comprimento magnético*, cuja importância será revelada mais a frente.

Na mecânica quântica, a dinâmica é regida pela equação de Schrödinger, a qual foi, primeiramente, resolvida para este sistema pelo físico soviético Lev Landau[74] em 1930, que desenvolvia um modelo para explicar o diamagnetismo dos metais[75]. Para um elétron livre, temos que $V(\mathbf{r}) = 0$. Para incluir a presença do campo magnético no

Hamiltoniano (assim como na mecânica clássica) faz-se a seguinte substituição:

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{\Pi} = \mathbf{p} + e\mathbf{A}, \quad (2.62)$$

onde \mathbf{A} é o potencial vetor que obedece a relação: $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. A Eq. (2.62) é, por vezes, chamada de *acoplamento mínimo*. Dessa forma, essa teoria possui uma liberdade de escolha para o vetor \mathbf{A} (ou, liberdade de *gauge*²⁷). Para este problema, será utilizado o *gauge* de Landau: $\mathbf{A} = Bx\hat{y}$. Com isso, o Hamiltoniano é dado por

$$H = \frac{\mathbf{\Pi}^2}{2m} = \frac{1}{2m}[p_x^2 + (p_y + eBx)^2 + p_z^2]. \quad (2.63)$$

Da expressão acima, é fácil ver que $[p_y, H] = [p_z, H] = 0$ e, com isso, as autofunções de H são múltiplos das autofunções de p_y e p_z . Por esta razão, podemos escrever a função de onda na forma²⁸:

$$\Psi(x, y, z) = \chi(x)e^{i(k_y y + k_z z)}.$$

Substituindo a função acima na equação de Schrödinger: $H\Psi = E\Psi$, cancelando as exponenciais complexas e fazendo a substituição $p_x \rightarrow -i\hbar d/dx$, obtemos a seguinte equação diferencial:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\chi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega_c^2(x - x_0)^2\chi = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right)\chi, \quad (2.64)$$

onde $x_0 = -\ell_B^2 k_y$. A Eq. (2.64) tem a forma idêntica à equação de Schrödinger para o oscilador harmônico unidimensional²⁹, com $x \rightarrow x - x_0$. Portanto, concluímos que o termo que multiplica χ é igual aos níveis de energia do oscilador com frequência ω_c . Dessa forma, os níveis de energia do elétron em um campo magnético uniforme são dados por

$$E_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad c/ \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.65)$$

e k_z assumindo qualquer valor real.

A função de onda correspondente é dada por

$$\Psi_{nk_y k_z}(x, y, z) = \frac{e^{-\frac{1}{2}(x/\ell_B + \ell_B k_y)^2}}{(\sqrt{\pi}2^n n! \ell_B)^{\frac{1}{2}}} H_n \left(\frac{x}{\ell_B} + \ell_B k_y \right) e^{i(k_y y + k_z z)}, \quad (2.66)$$

onde H_n são os polinômios de Hermite³⁰.

²⁷Do inglês: calibre

²⁸Lembrando que a equação de autovalores dos operadores momento são: $p_\alpha \phi = \hbar k_\alpha \phi$, com $\alpha = y, z$.

A menos de uma constante de normalização, as autofunções são dadas por $\phi = e^{ik_\alpha \alpha}$

²⁹Consulte, por exemplo, a referência [7].

³⁰Para mais detalhes, veja a referência [10].

A energia quantizada dada pelo primeiro termo da Eq. (2.65) correspondente ao movimento no plano xy sugere um confinamento ao longo deste plano, que é observado na trajetória clássica. Portanto, observamos uma correspondência entre os casos clássico e quântico. Os níveis quantizados da Eq. (2.65) são conhecidos como os *níveis de Landau*. Podemos observar que os níveis são igualmente espaçados (assim como o caso do oscilador harmônico) e as energias dependem do campo magnético de forma linear (veja figura 24).

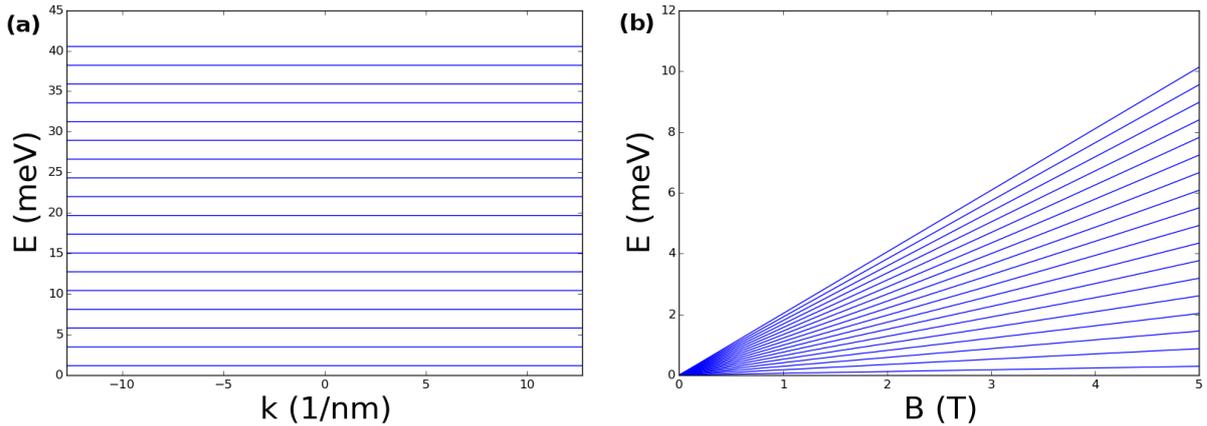


Figura 24 – (a) Níveis de Landau para o elétron livre com $B = 20$ T. (b) Energia em função do campo magnético. À medida que aumentamos n , a inclinação das retas na figura também aumenta. Estes resultados foram obtidos com n indo de 0 até 17.

2.6.2 Níveis de Landau para um elétron no grafeno

Utilizando o acoplamento mínimo e o *gauge* de Landau, o Hamiltoniano do grafeno na presença de um campo magnético uniforme em torno do vale \mathbf{K} é dado por

$$H = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Pi}.$$

com os autoestados na forma mostrada na Eq. (2.48). Como o Hamiltoniano acima não depende de y , então $[p_y, H] = 0$. Similarmente ao caso não-relativístico, podemos escrever

$$\Phi_{A(B)}(x, y) = \phi_{A(B)}(x) e^{ik_y y}. \quad (2.67)$$

Substituindo a expressão acima na equação de autovalores e cancelando as exponenciais complexas, obtemos

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{d}{dx} + (k_y + x/\ell_B^2) \\ \frac{d}{dx} - (k_y + x/\ell_B^2) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A \\ \phi_B \end{pmatrix} = i\epsilon \begin{pmatrix} \phi_A \\ \phi_B \end{pmatrix}, \quad (2.68)$$

com $\epsilon \equiv E/\hbar v_F$. Ao efetuar o produto matricial acima verifica-se que as duas equações resultantes possuem um fator de i extra. Mas, sabemos que uma fase (exponencial complexa) multiplicativa na função de onda não muda a física do problema. Então, fazendo a substituição $\phi_B \rightarrow i\phi_B$ (e colocando um fator de i em evidência em ambos os membros de modo à serem cancelados), obtemos

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{d}{dx} + (k_y + x/\ell_B^2) \\ \frac{d}{dx} - (k_y + x/\ell_B^2) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -i\phi_A \\ \phi_B \end{pmatrix} = i\epsilon \begin{pmatrix} -i\phi_A \\ \phi_B \end{pmatrix}, \quad (2.69)$$

que nos leva ao sistema de equações diferenciais acopladas:

$$\left(\frac{d}{dx} + k_y + \frac{x}{\ell_B^2} \right) \phi_B = \epsilon \phi_A, \quad (2.70)$$

$$\left(\frac{d}{dx} - k_y - \frac{x}{\ell_B^2} \right) \phi_A = -\epsilon \phi_B, \quad (2.71)$$

onde é possível ver que o fator de i foi eliminado. Aplicando o operador $(d/dx - k_y - x/\ell_B^2)$ na Eq.(2.71), obtemos a seguinte equação diferencial:

$$\frac{d^2 \phi_B}{dx^2} + \left[\left(\epsilon^2 + \frac{1}{\ell_B^2} \right) - \left(k_y + \frac{x}{\ell_B^2} \right)^2 \right] \phi_B = 0.$$

Para poder compararmos a expressão acima com alguma equação diferencial da literatura, é conveniente deixá-la adimensional. Para isto, fazemos a transformação $\xi = x/\ell_B$, afim de obter

$$\frac{d^2 \phi_B}{d\xi^2} + [(\ell_B^2 \epsilon^2 + 1) - (\xi + \ell_B k_y)^2] \phi_B = 0. \quad (2.72)$$

É possível encontrar na literatura a chamada *equação diferencial de Weber-Hermite*³¹, dada por

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + (\lambda - x^2)y = 0, \quad (2.73)$$

que para soluções convergindo para todos os valores de x , devemos ter $\lambda = 2n + 1$, com $n = 0, 1, 2, \dots$. As soluções (a menos de uma constante multiplicativa) são dadas pelas *funções de Weber*:

$$D_n(x) = e^{-x^2/2} H_n(x).$$

Ao comparar a Eq.(2.72) com a Eq. (2.73), vemos que

$$\lambda \rightarrow \ell_B^2 \epsilon^2 + 1 = 2n + 1,$$

³¹Veja, por exemplo, a referência [10]. Esta equação também é a mesma do oscilador harmônico quântico.

e

$$D_n(x) \rightarrow \phi_B(x) = D_n\left(\frac{x}{\ell_B} + \ell_B k_y\right).$$

Recorrendo da definição de ϵ , concluímos que os níveis de energia no grafeno na presença de um campo \mathbf{B} são dados por

$$E_n = \pm \hbar \omega_D \sqrt{n} \quad c/ n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.74)$$

onde $\omega_D = \sqrt{2}v_F/l_B$. Fazendo o mesmo procedimento para ϕ_A , obtemos que as energias são dadas por $E_n = \pm \hbar \omega_D \sqrt{n+1}$ ($c/ n = 0, 1, 2, \dots$), os quais não possuem um nível com $E = 0$ (ao contrário da Eq. (2.74)).

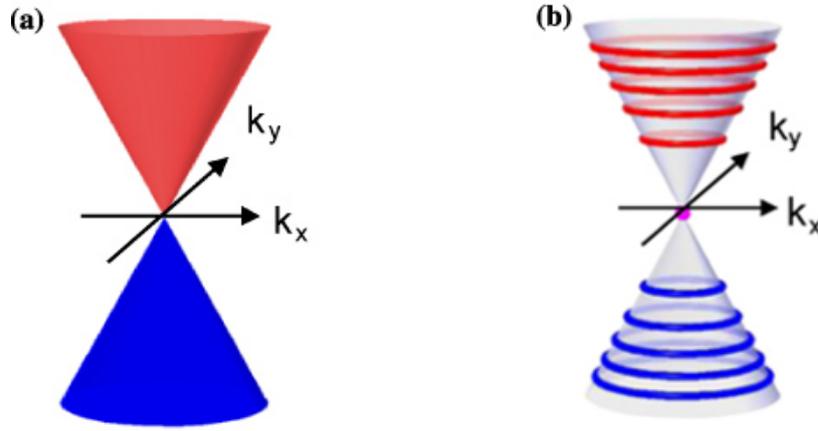


Figura 25 – Relações de dispersão de baixas energias para (a) $B = 0$ e (b) $B \neq 0$. [76]

Podemos concluir que, na presença de um campo magnético, o elétron agora não possui mais um contínuo de energia disponível, mas níveis discretos, os níveis de Landau (veja a Figura 25). Podemos observar na Figura 26 que os níveis de Landau no grafeno não são mais igualmente espaçados, e que as energias são proporcionais a \sqrt{B} .

Para um dado autovalor E_n , observa-se que as amplitudes nas sub-redes A e B diferem seus valores de n por 1, mostrando que essas funções são, de fato, independentes. Tendo isto em mente, concluímos que os autoestados (correspondendo à um valor de n) são dados por (veja a forma dos autoestados na Eq. (2.69))

$$|\Psi_{nk_y}\rangle = \frac{A_n e^{ik_y y}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i\sqrt{2n} D_{n-1}(x/\ell_B + \ell_B k_y) \\ D_n(x/\ell_B + \ell_B k_y) \end{pmatrix},$$

onde

$$A_n = \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^n n! \ell_B)^{1/2}}.$$

A constante A_n é obtida por comparação direta com a constante de normalização das autofunções na Eq.(2.66).

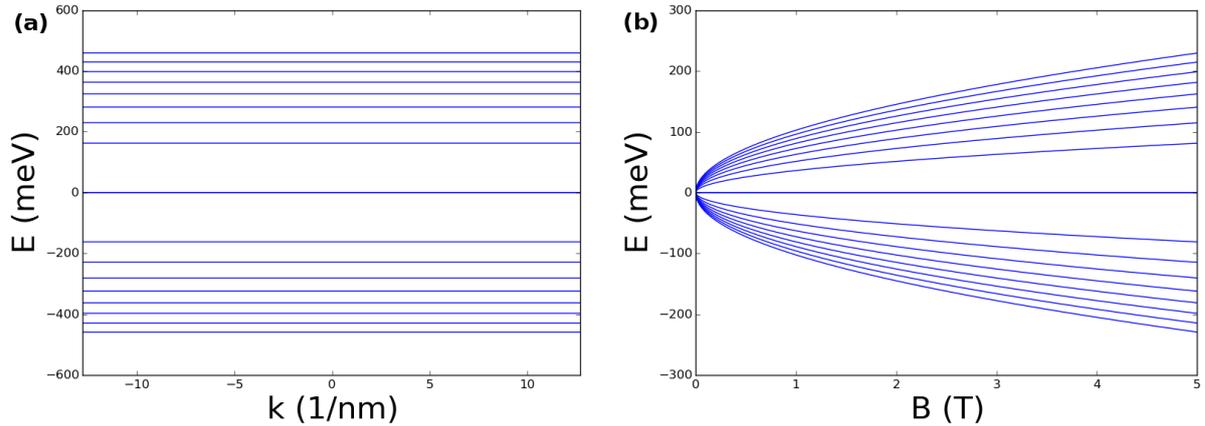


Figura 26 – (a) Níveis de Landau para o grafeno com $B = 20$ T. (b) Energia em função do campo magnético. À medida que aumentamos n , a abertura das parábolas na figura também aumenta. Estes resultados foram obtidos com n indo de 0 até 17.

Olhando para os autoestados acima, observa-se que para $n = 0$ a amplitude da sub-rede A se anula, enquanto que na sub-rede B é diferente de zero (para o vale \mathbf{K}). Dessa forma, somente uma das sub-redes é ocupada no nível com $n = 0$. Este nível possui uma discussão bem mais detalhada que envolve conhecimentos bastante avançados e, por esta razão, não será abordada neste texto³².

Como os níveis da Eq. (2.74) não dependem do número quântico k_y , eles são altamente degenerados. Tendo em mente muitas outras aplicações ao grafeno, essa degenerescência deve ser multiplicada por 4: 2 por causa da degenerescência dos vales \mathbf{K} e \mathbf{K}' e o outro 2 devido às projeções do spin (*up* e *down*). O último fator é possível porque a razão da energia do efeito Zeeman anômalo ($e\hbar B/2m$)³³ por $\hbar\omega_D$ é frequentemente muito pequena (em torno de 0,01 para $B \approx 10 - 30$ T)[16]. Estes níveis de Landau já foram comprovados experimentalmente no grafeno[77].

A maior energia de separação é entre o nível zero e o primeiro nível de Landau. Este *gap* permite que o efeito Hall quântico no grafeno seja observado mesmo em temperatura ambiente[78, 79].

Efeito Hall quântico anômalo

Um resultado bastante importante na comprovação do comportamento relativístico dos portadores de carga no grafeno é o efeito Hall quântico anômalo. O efeito Hall está relacionado ao surgimento de uma diferença de potencial transversal ao fluxo

³²Para mais detalhes, veja [16].

³³O efeito Zeeman anômalo ocasiona a quebra de degenerescência de spin.

de corrente (devido as partículas carregadas que são depositadas nas extremidades transversais ao fluxo) e um campo magnético perpendicular à corrente. Esse fenômeno foi descoberto em 1879 pelo físico norte-americano Edwin Hall[80].

Já o efeito Hall quântico (EHQ)³⁴ observado em sistemas bidimensionais sujeitos à baixas temperaturas e altos valores de campo magnético é caracterizado pela quantização da condutividade³⁵ de Hall[81]:

$$\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h} \quad c/ \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

No grafeno, a fórmula da quantização da condutividade é dada por:

$$\sigma_{xy} = \frac{4e^2}{h} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad c/ \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

onde n é o índice dos níveis de Landau e o fator de 4 é devido as degenerescências de vale e de projeção do spin[35]. Ao observar a expressão acima para σ_{xy} vemos agora que os valores da condutância são separados por valores semi-inteiros do *quantum* de condutividade $4e^2/h$. Em referência a isto, este efeito é chamado de EHQ semi-inteiro, ou anômalo. Este efeito já foi observado experimentalmente [37, 82].

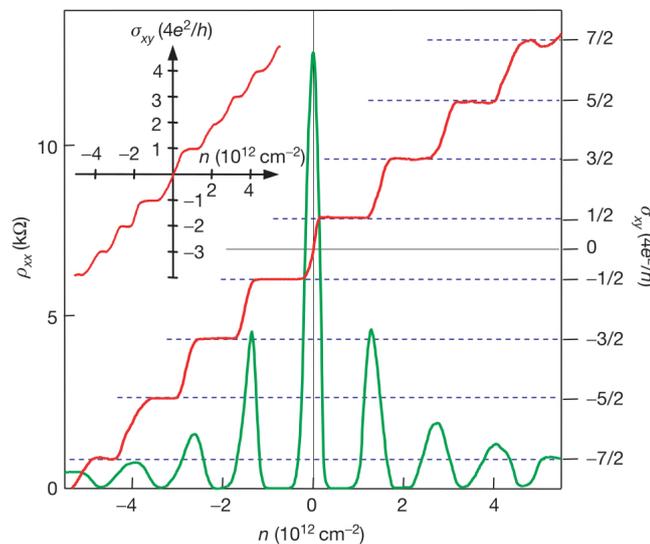


Figura 27 – Condutividade Hall σ_{xy} e resistividade longitudinal ρ_{xx} do grafeno como função de sua concentração com $B = 14$ T e $T = 4$ K, sendo baixa para que os degraus na condutividade sejam melhor observados. O gráfico no canto superior esquerdo mostra esta mesma medida para uma bicamada de grafeno, onde a quantização ocorre em múltiplos inteiros de $4e^2/h$. Isto mostra que o EHQ semi-inteiro ocorre exclusivamente numa monocamada grafeno. [37]

³⁴Mais precisamente, o efeito Hall quântico inteiro.

³⁵Para sistemas 2D, condutância e condutividade são conceitos equivalentes.[54]

2.7 Níveis de Landau em grafeno na presença de potenciais unidimensionais

O objetivo agora é incluir, além de um campo magnético uniforme, um potencial $U = U(x)$ arbitrário e devidamente suave. A função $U(x)$ pode representar por exemplo, uma desordem, ou até mesmo um potencial eletrostático. Do mesmo modo que foi feito na Eq. (2.61), podemos escrever o Hamiltoniano como

$$H = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Pi} + U(x) \mathbf{1}.$$

Utilizando novamente o *gauge* de Landau e escrevendo $\Phi_{A,B}(x, y) = e^{ik_y y} \phi_{A,B}(x)$, a equação de autovalores $v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Pi} |\Psi\rangle = (E - U) |\Psi\rangle$ resulta em duas equações acopladas dadas por

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_B}{dx} + (k_y + \beta x)\phi_B &= (\epsilon - u)\phi_A, \\ \frac{d\phi_A}{dx} - (k_y + \beta x)\phi_A &= -(\epsilon - u)\phi_B, \end{aligned} \quad (2.75)$$

onde usamos a substituição usual $\phi_B \rightarrow i\phi_B$, $\epsilon = E/\hbar v_F$, $u = U/\hbar v_F$ e $\beta = eB/\hbar = 1/\ell_B^2$. Deixando as equações adimensionais, temos

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_B}{d\xi} + (\kappa + \xi)\phi_B &= \frac{(\epsilon - u)}{\sqrt{\beta}}\phi_A, \\ \frac{d\phi_A}{d\xi} - (\kappa + \xi)\phi_A &= -\frac{(\epsilon - u)}{\sqrt{\beta}}\phi_B. \end{aligned} \quad (2.76)$$

com $\xi = \sqrt{\beta}x$ e $\kappa = k_y/\sqrt{\beta}$. Fazemos o mesmo procedimento da subseção anterior para obter as equações diferenciais de segunda ordem:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\xi^2}\phi_B - (\kappa + \xi)^2\phi_B + [(\epsilon - u)^2/\beta + 1]\phi_B &= -\beta^{-1/2}\frac{du}{d\xi}\phi_A, \\ \frac{d^2}{d\xi^2}\phi_A - (\kappa + \xi)^2\phi_A + [(\epsilon - u)^2/\beta - 1]\phi_A &= \beta^{-1/2}\frac{du}{d\xi}\phi_B, \end{aligned} \quad (2.77)$$

Observa-se que, para um potencial uniforme (isto é, $du/d\xi = 0$), as equações acima se reduzem à equações semelhantes a Eq. (2.72).

Vamos agora fazer a substituição $\phi_{A,B} = f_{A,B}e^{-(\kappa+\xi)^2/2}$. Assim, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f_B}{d\xi^2} - 2(\kappa + \xi)\frac{df_B}{d\xi} + \frac{(\epsilon - u)^2}{\beta}f_B &= -\beta^{-1/2}\frac{du}{d\xi}f_A, \\ \frac{d^2 f_A}{d\xi^2} - 2(\kappa + \xi)\frac{df_A}{d\xi} + \left[\frac{(\epsilon - u)^2}{\beta} - 2\right]f_A &= \beta^{-1/2}\frac{du}{d\xi}f_B. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Para um potencial uniforme, as equações acima se desacoplam e se reduzem à equações de Hermite (com $\kappa + \xi \rightarrow \xi$), cujas soluções são dadas pelos polinômios H_n

(e com constantes de normalização adequadas). Como o conjunto dos H_n 's formam um conjunto completo³⁶ e expressa as soluções para um caso particular, é mais conveniente assumir que as soluções $f_{A(B)}$, para $du/d\xi \neq 0$, são combinações lineares da forma

$$f_A(\xi) = \sum_n A_n H_n(\xi), \quad f_B(\xi) = \sum_n B_n H_n(\xi). \quad (2.79)$$

Vamos substituir as expressões para $f_{A,B}$ na Eq.(2.76), e usar as seguintes relações de recorrência para os polinômios de Hermite[10]:

$$\begin{aligned} H_n'(\xi) &= 2nH_{n-1}(\xi), \\ H_{n+1}(\xi) &= 2\xi H_n(\xi) - H_n'(\xi). \end{aligned}$$

Isto leva à

$$\begin{aligned} \sum_n 2nH_{n-1}(\xi)B_n &= \frac{[\epsilon - u(\xi - \kappa)]}{\sqrt{\beta}} \sum_n H_n(\xi)A_n, \\ \sum_n H_{n+1}(\xi)A_n &= \frac{[\epsilon - u(\xi - \kappa)]}{\sqrt{\beta}} \sum_n H_n(\xi)B_n. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Empregando a relação de ortogonalidade para os polinômios de Hermite

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi)H_m(\xi)e^{-\xi^2} d\xi = 2^m \sqrt{\pi} m! \delta_{mn}, \quad (2.81)$$

ao multiplicar ambos os lados da Eq.(2.80) por $H_m(\xi)e^{-\xi^2}$ e integrar, obtemos as seguintes relações:

$$\begin{aligned} 2(m+1)\sqrt{\beta}B_{m+1} &= \epsilon A_m - \sum_n S_{mn}(\kappa)A_n, \\ \sqrt{\beta}A_{m-1} &= \epsilon B_m - \sum_n S_{mn}(\kappa)B_n, \end{aligned} \quad (2.82)$$

onde S_{mn} é dado por

$$S_{mn}(\kappa) = \frac{2^{-m}}{m! \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} u(\xi - \kappa) H_n(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi. \quad (2.83)$$

Ao reescrever a Eq.(2.82) como

$$\begin{aligned} \sum_n S_{mn}(\kappa)B_n + \sqrt{\beta}A_{m-1} &= \epsilon B_m, \\ 2(m+1)\sqrt{\beta}B_{m+1} + \sum_n S_{mn}(\kappa)A_n &= \epsilon A_m, \end{aligned}$$

³⁶Completo no sentido de que qualquer função, sob certas condições de validade, podem ser escritas como combinações lineares das funções deste conjunto.

vemos que este sistema pode ser escrito como a seguinte equação de autovalores:

$$\begin{pmatrix} S & T_a \\ T_b & S \end{pmatrix} C = \epsilon C, \quad (2.84)$$

com

$$S = \begin{pmatrix} S_{00} & S_{01} & S_{02} & \cdots \\ S_{10} & S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{20} & S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{pmatrix}, \quad (2.85)$$

$$T_a = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{\beta} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{\beta} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{pmatrix}, \quad (2.86)$$

$$T_b = \begin{pmatrix} 0 & 2\sqrt{\beta} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 4\sqrt{\beta} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{pmatrix}, \quad (2.87)$$

e

$$C = \begin{pmatrix} B_0 \\ B_1 \\ \vdots \\ A_0 \\ A_1 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (2.88)$$

Este método é bastante útil para obtenção do espectro de energia para potenciais representados por funções suaves. A construção da equação de autovalores da Eq. (2.84) facilita a implementação em um programa de computador para realizar os cálculos mais rapidamente.

3 RESULTADOS

Para a realização dos cálculos, foi feito um truncamento nas séries da Eq.(2.79) até $n = 8$.

Potencial uniforme

Para o caso do potencial uniforme $u = u_0 = U_0/\hbar v_F$, pode ser visto facilmente que $S_{mn} = u_0\delta_{mn}$. Substituindo na Eq. (2.82), obtemos

$$\begin{aligned} 2(m+1)\sqrt{\beta}B_{m+1} &= (\epsilon - u_0)A_m, \\ \sqrt{\beta}A_{m-1} &= (\epsilon - u_0)B_m. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Resolvendo para A_m , obtemos

$$\epsilon = \pm\sqrt{2(m+1)\beta} + u_0,$$

e para B_m ,

$$\epsilon = \pm\sqrt{2m\beta} + u_0,$$

com $m = 0, 1, 2, \dots$. Vemos que o potencial uniforme apenas desloca os níveis de Landau no grafeno por U_0 , como esperado. A Figura 28 mostra os níveis de energia e a dependência com o campo \mathbf{B} .

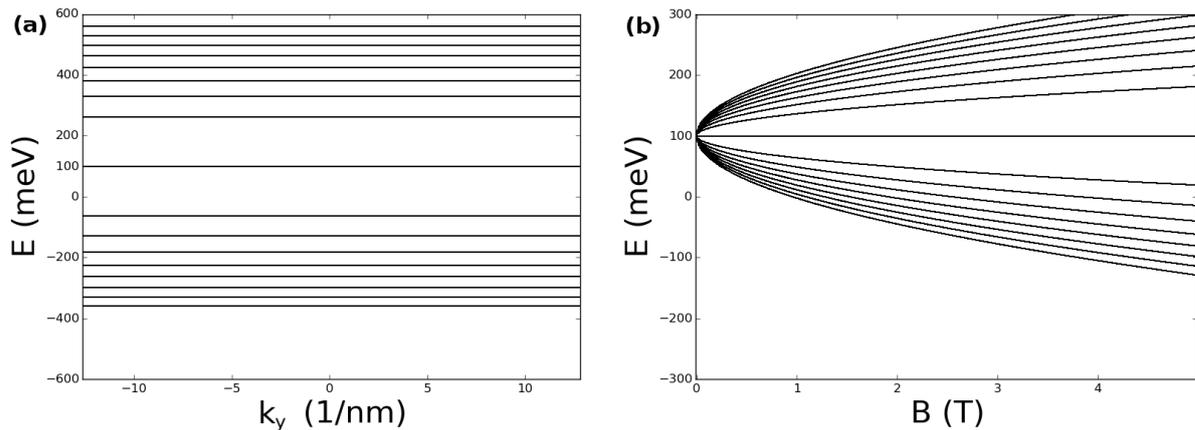


Figura 28 – (a) Níveis de Landau para o grafeno com um potencial uniforme e $B = 20$ T. (b) Energia em função do campo magnético. Estes resultados são iguais aos da Figura 26, porém deslocados para cima por $U_0 = 100 \text{ meV}$.

Potencial periódico

Vamos considerar agora um potencial periódico senoidal com período L , que ao escrevermos este em função de ξ e κ , obtemos (veja a Figura 29)

$$u(\xi - \kappa) = u_0 \cos(2\pi h\xi - 2\pi h\kappa + \phi), \quad (3.2)$$

onde

$$h = \frac{1}{\sqrt{\beta}L} = \frac{\ell_B}{L}, \quad (3.3)$$

e ϕ é uma fase arbitrária. Vemos que ao descrever $U(x)$ como função de ξ obtemos um potencial com período $1/h = L/\ell_B$. Substituindo $u(\xi - \kappa)$ na Eq. (2.83) obtemos os elementos da matriz S que são mostrados no apêndice A.

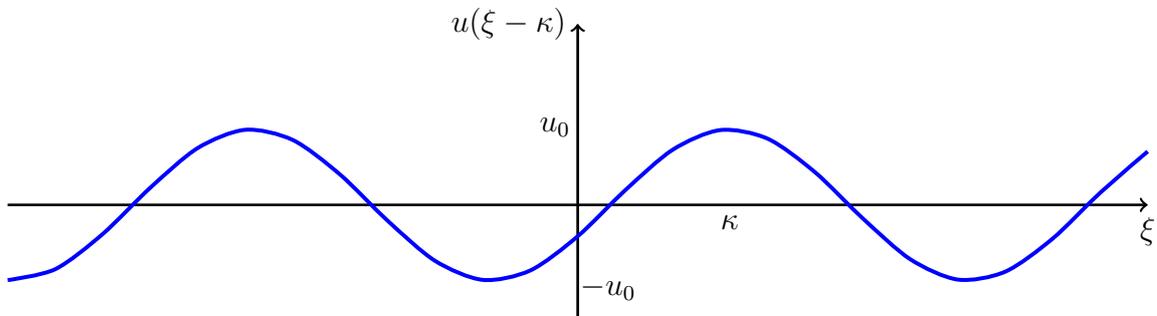


Figura 29 – Ilustração do potencial periódico utilizado neste trabalho.

Para todos os resultados nas Figuras 30 e 31 escolhemos uma amplitude de $U_0 = 100 \text{ meV}$ (com $u_0 = U_0/\hbar v_F$) e $\phi = 0$.

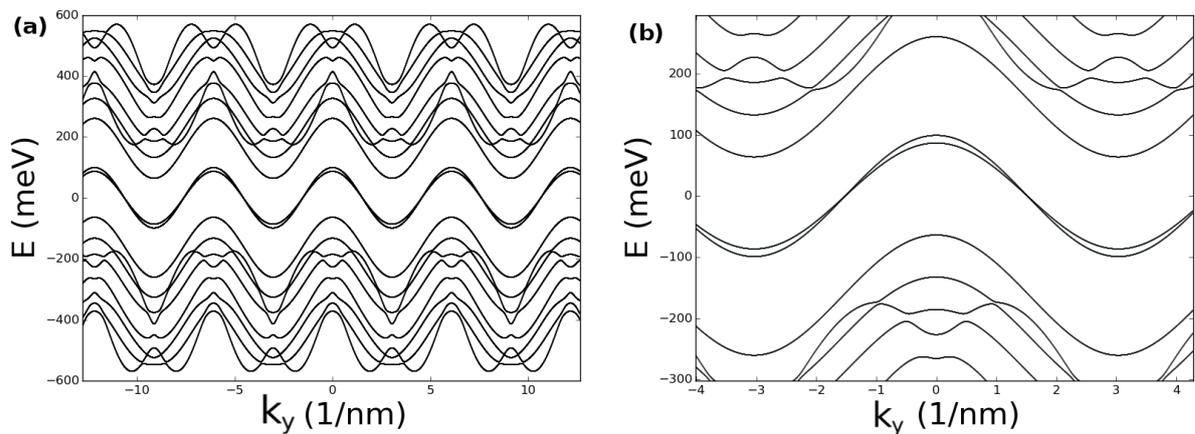


Figura 30 – (a) Relação de dispersão para um potencial periódico com $B = 20 \text{ T}$. O valor do período do potencial é $L = 200 \text{ nm}$. (b) Um *zoom* da Figura (a).

A Figura 31 mostra que, para campos magnéticos fracos a dependência do

espectro com B se aproxima do caso com o potencial $U(x) = 0$, apresentando uma dependência do tipo \sqrt{B} . A razão para isto situa-se no fato de que para campos fracos o comprimento magnético correspondente se torna muito maior do que o período do potencial de tal maneira que o sistema experimenta apenas a influência da média do potencial, que neste caso é zero. Em outras palavras, para campos pequenos, obtemos $h \gg 1$, o que implica que os elementos S_{mn} vão à zero, devido aos termos $e^{-(\pi h)^2}$ presentes em todos os elementos calculados (veja o Apêndice A). Entretanto, ao aumentar o valor do campo o comprimento magnético se torna comparável ao período L (isto é, $h \approx 1$) e os níveis de Landau se alargam formando bandas de Landau.

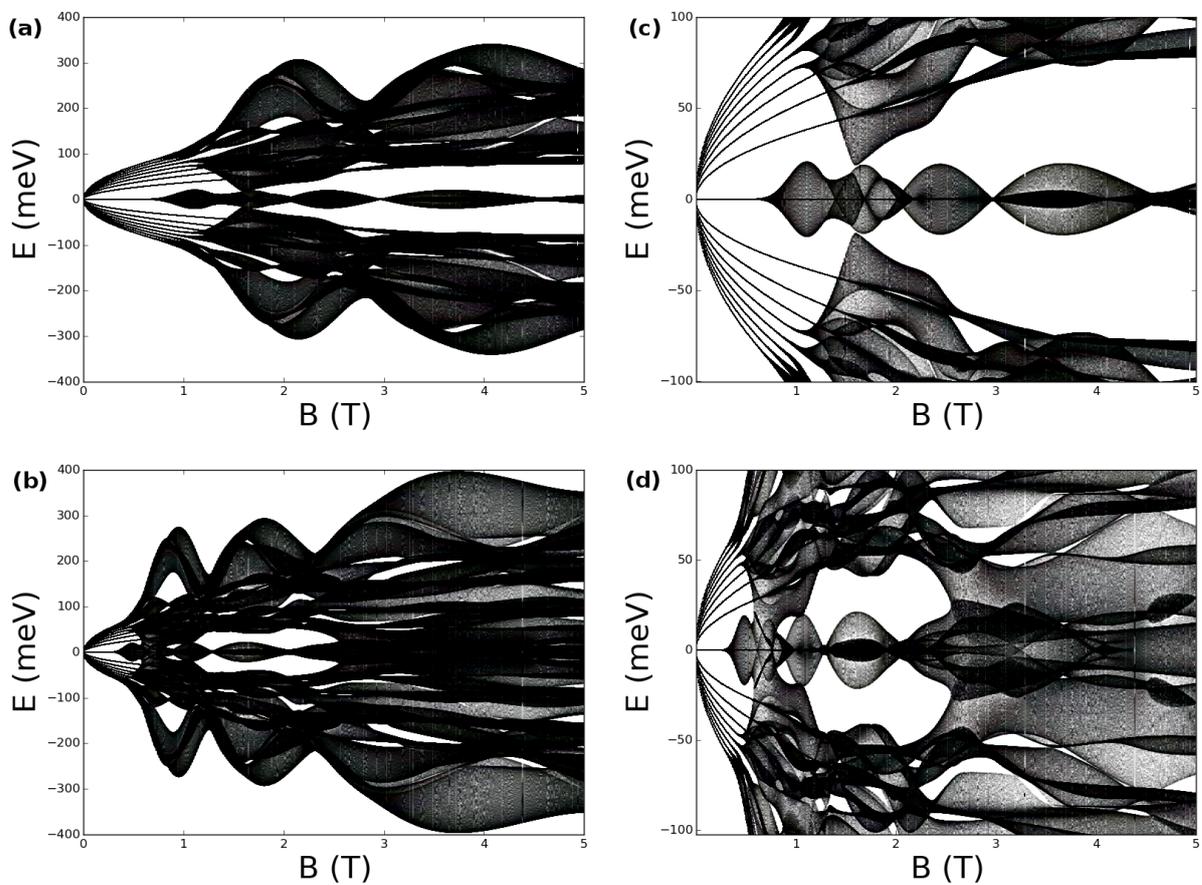


Figura 31 – Os gráficos das Figuras (a) e (b) representam a energia em função do campo magnético para um potencial periódico. (c) é um *zoom* de (a) e (d) é um *zoom* de (b). O valor do período do potencial é $L = 20 \text{ nm}$ (a) e $L = 30 \text{ nm}$ (b).

Potenciais periódicos podem, em geral, representar uma super-rede. Uma super-rede consiste em um arranjo periódico de vários sistemas iguais e espaçados por um comprimento L . Além disso, pode ser visto também como um arranjo periódico e alternado de camadas de dois semicondutores com *gap* de energia diferente[83]. A Figura 32 mostra um exemplo de um potencial que representa uma super-rede. O potencial com

perfil senoidal considerado neste trabalho é bem mais suave que o arranjo periódico de poços quadrados mostrado na Figura 32b.

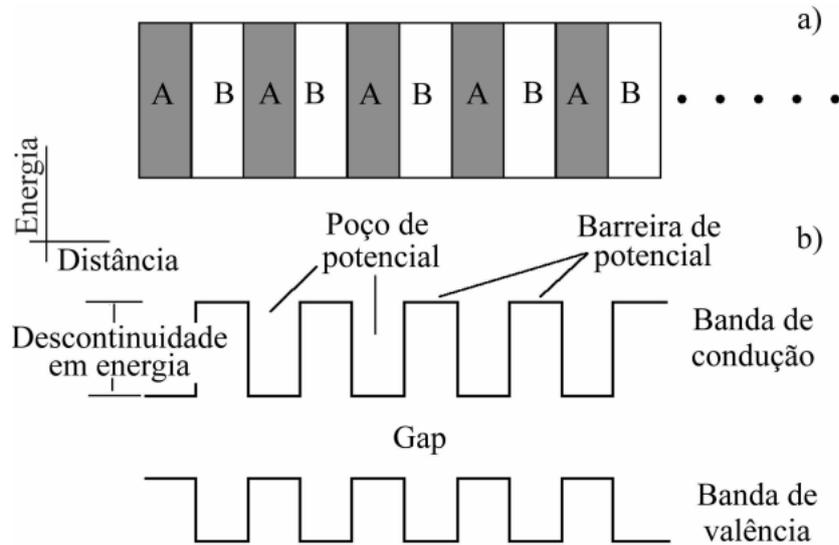


Figura 32 – (a) Modelo de uma super-rede formada pelo arranjo periódico e alternado de camadas de dois semicondutores com gap diferentes. (b) Esquema de um potencial que representa este sistema. [83]

Quando temos vários sistemas idênticos separados por uma distância L , seus espectros de energia diferem do que seria para um único sistema isolado devido à superposição das funções de onda para cada sistema. Porém, se em seguida afastássemos todos eles à uma distância muito grande, o espectro de energia de cada sistema se tornaria igual ao de um único sistema isolado. Com isto em mente, é razoável esperar que, com o aumento de L , as relações de dispersão na Figura 30 tendam aos níveis de Landau obtidos para o caso de um potencial uniforme U_0 . Outra maneira de enxergar este limite é olhando para a Eq. (2.83). Podemos observar que quando $L \rightarrow \infty$, $h \rightarrow 0$ e, conseqüentemente, $u(\xi - \kappa) \approx u_0$. Portanto, tendo em vista a relação de ortogonalidade dos polinômios de Hermite, vemos que $S_{mn} \rightarrow u_0 \delta_{mn}$.

Um efeito interessante que pode ser observado em superredes é a oscilação de Bloch. Este ocorre quando um elétron em um cristal está sujeito a uma força externa constante (um campo elétrico \mathcal{E} , por exemplo). Resolvendo a equação do movimento no espaço recíproco obtemos um movimento oscilatório do elétron no espaço real com frequência $\omega_B = e\mathcal{E}a/\hbar$, onde a é o parâmetro de rede (veja a Referência [38]). Essas oscilações são, na verdade, muito difíceis de serem observadas, uma vez que em cristais o valor de a é muito pequeno (da ordem de angstroms), o que implica em uma frequência de oscilação muito pequena. Entretanto, em super-redes, o parâmetro de rede é muito maior (da ordem de nanômetros) e, dessa forma, essas oscilações podem ser mais facilmente

observadas[84]. No nosso problema, L funciona como uma espécie de parametro de rede e, por esta razão, verifica-se ser possível a existência deste efeito no sistema em consideração. Existem alguns trabalhos sobre o estudo das oscilações de Bloch no grafeno, entre eles a Referência [85].

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Inicialmente, no Capítulo 1, foi feita uma introdução em linhas gerais sobre o grafeno e uma pequena discussão sobre os orbitais e hibridizações no átomo de carbono. Em seguida, comentamos sobre outros tipos de nanoestruturas de carbono que vieram ganhando algum interesse de estudo ao longo das últimas décadas. Foi feito também um breve comentário a respeito dos trabalhos do grupo de Manchester que levaram à primeira síntese deste material em laboratório, concluindo o capítulo com um apanhado geral a cerca das propriedades físicas do grafeno.

No Capítulo 2 foram introduzidas as ferramentas necessárias para se chegar no Hamiltoniano do grafeno, passando pelo formalismo de segunda quantização e pelo método *tight-binding*. Tendo feito isto, aplicamos este método ao grafeno com o intuito de obter sua relação de dispersão e, a partir dela, concluir algumas informações a respeito da estrutura eletrônica. Por meio de uma aproximação para baixas energias foi observada a existência de um comportamento bem diferente dos portadores de carga, os férmions de Dirac sem massa. Devido a isto, foi feita uma breve discussão sobre alguns efeitos relativísticos que ocorrem neste material. Ainda no Capítulo 2, incluímos a presença de um campo magnético uniforme na equação de Schrödinger e, posteriormente, extendemos o problema para a equação de Dirac do grafeno. Concluímos este capítulo introduzindo um método que inclui, além de um campo magnético uniforme, a presença de um potencial externo e unidimensional que depende da posição.

Para ilustrar tal método introduzido neste trabalho, no Capítulo 3 aplicamos ele a dois exemplos bastante simples de potenciais: uniforme e periódico. Calculamos a relação de dispersão e vimos como se comportam as energias com a mudança do valor do campo magnético. A maior parte da discussão qualitativa dos resultados obtidos foi baseada nos valores relativos do comprimento magnético com algum comprimento característico do sistema (como, por exemplo, o período do potencial senoidal).

Uma vantagem interessante deste método é que sua aplicação exige um baixo custo computacional. Para o truncamento feito neste trabalho (em $n = 8$) foi preciso diagonalizar uma matriz 18×18 que, em geral, é bem menor do que as matrizes utilizadas em métodos de diferenças finitas. De certa forma, a aplicação deste método foi analítica, através do cálculo das integrais S_{mn} . A parte computacional deste trabalho foi somente utilizar uma rotina de diagonalização para obter os autovalores (energias), uma vez que os elementos da matriz já foram calculados analiticamente. Para uma possível extensão a um valor maior de n , é sugerido que o cálculo dos elementos da matriz S seja feito

numericamente utilizando técnicas de integração numérica.

Por outro lado, verifica-se que para potenciais com uma descontinuidade o método não obtém os resultados com boa precisão pois, nas equações que descrevem o comportamento do sistema, aparece a derivada dos potenciais externos (veja a Eq. (2.77)). Perfis de potenciais bem conhecidos e importantes não podem ser implementados por esta razão. Dois exemplos importantes são a função de Heaviside e a barreira quadrada (ou um poço). Uma maneira de contornar este problema é “suavizando” o potencial nos pontos de descontinuidade utilizando representações destas funções, por exemplo. Ao incluir estas representações, é mais conveniente utilizar uma integração numérica para calcular S_{mn} .

Alguns exemplos de resultados que podem futuramente serem acrescentados à este trabalho é a implementação deste método para outros perfis de potenciais. Para o potencial periódico, em especial, pode ser interessante estender um pouco mais a análise a respeito de super-redes e das oscilações de Bloch neste sistema. A obtenção da densidade de estados deste sistema, a aplicação deste método à nanoestruturas de grafeno (como nanofitas, pontos e anéis quânticos) e, possivelmente, o cálculo de grandezas relacionadas ao transporte quântico (como condutância, por exemplo) são outras possibilidades de futuros resultados a serem incluídos.

APÊNDICE A – ELEMENTOS DA MATRIZ S PARA O POTENCIAL PERIÓDICO

Resolvendo as integrais da Eq. (2.83), de $m, n = 0$ até $m, n = 8$, para o potencial acima obtemos os elementos da matriz S :

$$S_{00} = u_0 e^{-(\pi h)^2} \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{01} = 2u_0 \pi h e^{-(\pi h)^2} \operatorname{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{02} = -u_0 (2\pi h)^2 e^{-(\pi h)^2} \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{03} = -u_0 (2\pi h)^3 e^{-(\pi h)^2} \operatorname{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{04} = u_0 (2\pi h)^4 e^{-(\pi h)^2} \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{05} = u_0 (2\pi h)^5 e^{-(\pi h)^2} \operatorname{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{06} = -u_0 (2\pi h)^6 e^{-(\pi h)^2} \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{07} = -u_0 (2\pi h)^7 e^{-(\pi h)^2} \operatorname{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{08} = u_0 (2\pi h)^8 e^{-(\pi h)^2} \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{11} = u_0 e^{-(\pi h)^2} [1 - 2(\pi h)^2] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{12} = 4u_0 \pi h e^{-(\pi h)^2} [1 - (\pi h)^2] \operatorname{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{13} = u_0 (2\pi h)^2 e^{-(\pi h)^2} [-3 + 2(\pi h)^2] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{14} = 2u_0 (2\pi h)^3 e^{-(\pi h)^2} [-2 + (\pi h)^2] \operatorname{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{15} = u_0 (2\pi h)^4 e^{-(\pi h)^2} [5 - 2(\pi h)^2] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{16} = -2u_0 (2\pi h)^5 e^{-(\pi h)^2} [-3 + (\pi h)^2] \operatorname{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{17} = u_0 (2\pi h)^6 e^{-(\pi h)^2} [-7 + 2(\pi h)^2] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{18} = 2u_0 (2\pi h)^7 e^{-(\pi h)^2} [-4 + (\pi h)^2] \operatorname{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{22} = u_0 e^{-(\pi h)^2} [1 - 4(\pi h)^2 + 2(\pi h)^4] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{23} = 2u_0 \pi h e^{-(\pi h)^2} [3 - 6(\pi h)^2 + 2(\pi h)^4] \operatorname{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{24} = -2u_0(2\pi h)^2 e^{-(\pi h)^2} [3 - 4(\pi h)^2 + (\pi h)^4] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{25} = -2u_0(2\pi h)^3 e^{-(\pi h)^2} [5 - 5(\pi h)^2 + (\pi h)^4] \sin(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{26} = u_0(2\pi h)^4 e^{-(\pi h)^2} [15 - 12(\pi h)^2 + 2(\pi h)^4] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{27} = u_0(2\pi h)^5 e^{-(\pi h)^2} [21 - 14(\pi h)^2 + 2(\pi h)^4] \sin(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{28} = -2u_0(2\pi h)^6 e^{-(\pi h)^2} [14 - 8(\pi h)^2 + (\pi h)^4] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{33} = \frac{u_0}{3} e^{-(\pi h)^2} [3 - 12(\pi h)^2 + 18(\pi h)^4 - 4(\pi h)^6] \cos(2\pi h\kappa - \phi)$$

$$S_{34} = \frac{8u_0}{3} \pi h e^{-(\pi h)^2} [3 - (\pi h)^2(-3 + (-3 + (\pi h)^2)^2)] \sin(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{35} = \frac{2u_0}{3} (2\pi h)^2 e^{-(\pi h)^2} [-15 + 30(\pi h)^2 - 15(\pi h)^4 + 2(\pi h)^6] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{36} = \frac{2u_0}{3} (2\pi h)^3 e^{-(\pi h)^2} [-30 + 45(\pi h)^2 - 18(\pi h)^4 + 2(\pi h)^6] \sin(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{37} = \frac{u_0}{3} (2\pi h)^4 e^{-(\pi h)^2} [105 - 126(\pi h)^2 + 42(\pi h)^4 - 4(\pi h)^6] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{38} = -\frac{4u_0}{3} (2\pi h)^5 e^{-(\pi h)^2} [-42 + 42(\pi h)^2 - 12(\pi h)^4 + (\pi h)^6] \sin(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{44} = \frac{u_0}{3} e^{-(\pi h)^2} [3 + 2(\pi h)^2(-2 + (\pi h)^2)(6 - 6(\pi h)^2 + (\pi h)^4)] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{45} = \frac{16}{u_0} 3\pi h e^{-(\pi h)^2} [15 - 60(\pi h)^2 + 60(\pi h)^4 - 20(\pi h)^6 + 2(\pi h)^8] \sin(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{46} = \frac{8u_0}{3} (2\pi h)^2 e^{-(\pi h)^2} [-45 + 120(\pi h)^2 - 90(\pi h)^4 + 24(\pi h)^6 - 2(\pi h)^8] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{47} = -\frac{u_0}{3} (2\pi h)^3 e^{-(\pi h)^2} [105 - 210(\pi h)^2 + 126(\pi h)^4 - 28(\pi h)^6 + 2(\pi h)^8] \sin(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{48} = \frac{u_0}{3} (2\pi h)^4 e^{-(\pi h)^2} [105 - 168(\pi h)^2 + 84(\pi h)^4 - 16(\pi h)^6 + (\pi h)^8] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{55} = \frac{u_0}{15} e^{-(\pi h)^2} [15 - (2(\pi h)^2)(5 - 5(\pi h)^2 + (\pi h)^4)(15 - 15(\pi h)^2 + 2(\pi h)^4)] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{56} = -\frac{4u_0}{15} \pi h e^{-(\pi h)^2} [-45 + (\pi h)^2(225 - 300(\pi h)^2 + 150(\pi h)^4 - 30(\pi h)^6 + 2(\pi h)^8)] \sin(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{57} = \frac{u_0}{15} (2\pi h)^2 e^{-(\pi h)^2} [-315 + (2(\pi h)^2)(525 - 525(\pi h)^2 + 210(\pi h)^4 - 35(\pi h)^6 + 2(\pi h)^8)] \cos(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{58} = \frac{4u_0}{15}(2\pi h)^3 e^{-(\pi h)^2} [-210 + (\pi h)^2(525 - 420(\pi h)^2 + 140(\pi h)^4 - 20(\pi h)^6 + (\pi h)^8)] \text{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{66} = \frac{u_0}{45} e^{-(\pi h)^2} [45 + 2(\pi h)^2(-3 + (\pi h)^2)(90 - 195(\pi h)^2 + 135(\pi h)^4 - 30(\pi h)^6 + 2(\pi h)^8)] \text{cos}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{67} = \frac{2u_0}{45} \pi h e^{-(\pi h)^2} [315 + 2(\pi h)^2(-945 + (\pi h)^2(1575 - 1050(\pi h)^2 + 315(\pi h)^4 - 42(\pi h)^6 + 2(\pi h)^8))] \text{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{68} = -\frac{4u_0}{45} (2\pi h)^2 e^{-(\pi h)^2} [315 + (\pi h)^2(-1260 + (\pi h)^2(1575 - 840(\pi h)^2 + 210(\pi h)^4 - 24(\pi h)^6 + (\pi h)^8))] \text{cos}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{77} = -\frac{u_0}{315} e^{-(\pi h)^2} [-315 + 2(\pi h)^2(2205 + (\pi h)^2(-6615 + (\pi h)^2(7350 - 3675(\pi h)^2 + 882(\pi h)^4 - 98(\pi h)^6 + 4(\pi h)^8))] \text{cos}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{78} = -\frac{16u_0}{315} \pi h e^{-(\pi h)^2} [-315 + (\pi h)^2(2205 + (\pi h)^2(-4410 + (\pi h)^2(3675 - 1470(\pi h)^2 + 294(\pi h)^4 - 28(\pi h)^6 + (\pi h)^8))] \text{sen}(2\pi h\kappa - \phi),$$

$$S_{88} = \frac{u_0}{315} e^{-(\pi h)^2} [315 + 2(\pi h)^2(-2520 + (\pi h)^2(8820 + (\pi h)^2(-11760 + (\pi h)^2(7350 - 2352(\pi h)^2 + 392(\pi h)^4 - 32(\pi h)^6 + (\pi h)^8))] \text{cos}(2\pi h\kappa - \phi).$$

onde os elementos simétricos podem ser relacionados da definição dos elementos S_{mn} na Eq. (2.83), trocando seus respectivos valores de m .

Estas integrais podem ser resolvidas analiticamente ou utilizando alguma ferramenta computacional que seja capaz de resolvê-las.

REFERÊNCIAS

- [1] “Graphene”. Wikipedia.org. Acessado em: 27 Fev 2016. <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>.
- [2] N. W. Ashcroft; N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt Saunders, Philadelphia (1976).
- [3] S. H. R. Sena, *Electronic properties of trilayer graphene and strained carbon nanoribbons*, Doctoral thesis, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará / Departement Fysica, Universiteit Antwerpen, Fortaleza (2012).
- [4] P. Atkins; L. Jones, *Chemical Principles*, Fifth edition, W. H. Freeman and Company, Nova Yorque (2010).
- [5] C. J. Ballhausen; H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory: An Introductory Lecture Note and Reprint Volume*, W. A. Benjamin, Nova Yorque (1964).
- [6] M. O. Goerbig, *Electronic properties of graphene in a strong magnetic field*, Rev. Mod. Phys. **83**, 1193 (2011).
- [7] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Second edition, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ (2005).
- [8] I. S. Oliveira; V. L. B. de Jesus, *Introdução à Física do Estado Sólido*, Segunda edição revisada e ampliada, Editora Livraria da Física, São Paulo (2011).
- [9] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung)*, Ann. Phys. **79**, 361 (1926).
- [10] W. W. Bell, *Special Functions for Scientists and Engineers*, Dover Publications, Mineola, NY (2004).
- [11] C. Cohen-Tannoudji; B. Diu; F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Vol. 1, Hermann and John Wiley & Sons, Paris (1997).
- [12] “Essential Chemistry”. Mhhe.com. Acessado em: 28 Fev 2016. <http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/hybrv18.swf>.
- [13] R. Saito; G. Dresselhaus; M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, Londres (1998).
- [14] “Molecular Orbital Theory”. Grandinet.org. Acessado em: 28 Fev 2016. <http://www.grandinetti.org/molecular-orbital-theory>.
- [15] “Hybrid Orbitals”. Ck12.org. Acessado em: 03 Mar 2016. <http://www.ck12.org/book/CK-12-Chemistry-Concepts-Intermediate/section/9.19/>.
- [16] M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, Cambridge University Press, Cambridge (2012).

- [17] D. R. da Costa, *Transportes e confinamento em monocamada e bicamada de nano-estruturas de grafeno com diferentes bordas, interfaces e potenciais*, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará / Departement Fysica, Universiteit Antwerpen, Fortaleza (2014).
- [18] A. H Castro Neto; F. Guinea; N. M. R. Peres; K. S. Novoselov; A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. (**81**), 109 (2009).
- [19] H. W. Kroto; J. R. Heath; S. C. O'Brien; R. F. Curl; R. E. Smalley, *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature **318**, 162 (1985).
- [20] R. F. Curl, *Dawn of the Fullerenes: Conjecture and Experiment*, Rev. Mod. Phys. **69**, 691 (1997).
- [21] H. Kroto, *Symmetry, Space, Stars and C₆₀*, Rev. Mod. Phys. **69**, 703 (1997).
- [22] R. E. Smalley, *Discovering the Fullerenes*, Rev. Mod. Phys. **69**, 723 (1997).
- [23] S. Iijima, *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*, Nature **354**, 56 (1991).
- [24] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. **71**, 9 (1946).
- [25] K. S. Novoselov; A. K. Geim; S. V. Morozov; D. Jiang; Y. Zhang; S. V. Dubonos; I. V. Gregorieva; A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666 (2004).
- [26] H. Zhou; W. J. Yu; L. Liu; R. Cheng; Y. Chen; X. Huang; Y. Liu; Y. Wang; Y. Huang; X. Duan, *Chemical vapor deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene*, Nat. Commun. **4**, 2096 (2013).
- [27] L. D. Landau, *Zur Theorie der Phasenumwandlungen II*, Phys. Z. Sowjetunion **11**, 26 (1935).
- [28] R. E. Peierls, *Quelques propriétés typiques des corps solides*, Ann. I. H. Poincaré **5**, 177 (1935).
- [29] N. D. Mermin, *Crystalline Order in Two Dimensions*, Phys. Rev. **176**, 250 (1968).
- [30] N. D. Mermin; H. Wagner, *Absence of Ferromagnetism and Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models*, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [31] P. C. Hohenberg, *Existence of Long-Range Order in One and Two Dimensions*, Phys. Rev. **158**, 383 (1967).
- [32] K. S. Novoselov, *Graphene: Materials in the Flatland*, Nobel Lecture, Rev. Mod. Phys. **83**, 837 (2011).
- [33] B. C. Brodie, *On the Atomic Weight of Graphite*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **149**, 249-259 (1859).
- [34] K. S. Novoselov; D. Jiang; F. Schedin; T. J. Booth; V. V. Khotkevich; S. V. Morozov; A. Geim, *Two-dimensional Atomic Crystals*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **102**, 10451 (2005).

- [35] A. K. Geim; K. S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, Nature **6**, 1849 (2007).
- [36] S. V. Morozov; K. S. Novoselov; M. I. Katsnelson; F. Schedin; D.C. Elias; J. A. Jaszczak; A.K. Geim, *Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer*, Phys. Rev. Lett. **100**, 16602 (2008).
- [37] K. S. Novoselov; A. K. Geim; S. V. Morozov; D. Jiang; M. I. Katsnelson; I. V. Grigorieva; S. V. Dubonos; A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature **438**, 197 (2005).
- [38] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Eighth edition, John Wiley; Sons, Danvers (2005).
- [39] C. Lee; X. Wei; J. W. Kysar; J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science **321**, 385 (2008).
- [40] A. B. Kuzmenko; E. van Heumen; F. Carbone; D. van der Marel, *Universal Optical Conductance of Graphite*, Phys. Rev. Lett. **100**, 117401 (2008).
- [41] K. F. Mak; M. Y. Sfeir; Y. Wu; C. H. Lui; J. A. Misewich; Tony F. Heinz, *Measurement of the Optical Conductivity of Graphene*, Phys. Rev. Lett. **101**, 196405 (2008).
- [42] R. R. Nair; P. Blake; A. N. Grigorenko; K. S. Novoselov; T. J. Booth; T. Stauber; N. M. R. Peres; A. K. Geim, *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, Science **320**, 1308 (2008).
- [43] A. A. Balandin, *Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials*, Nat. Mat. **10**, 569 (2011).
- [44] E. Pop; V. Varshney; A. K. Roy, *Thermal Properties of Graphene: Fundamentals and Applications*, Mat. Res. Soc. **37**, 1237 (2012).
- [45] F. Schwierz, *Graphene Transistors*, Nat. Nanotech. **5**, 487 (2010).
- [46] F. Xia; T. Mueller; Y. Lin; A. Valdes-Garcia; P. Avouris, *Ultrafast Graphene Photodetector*, Nat. Nanotech. **4**, 839 (2009).
- [47] F. Schedin; A. K. Geim; S. V. Morozov; E. W. Hill; P. Blake; M. I. Katsnelson; K. S. Novoselov, *Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed On Graphene*, Nat. Mater. **6**, 652 (2007).
- [48] C. G. Granqvist, *Transparent Conductors as Solar Energy Materials: A Panoramic Review*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **91**, 1529 (2007).
- [49] S. J. Kim; K. Choi; B. Lee; Y. Kim; B. H. Hong, *Materials for Flexible, Stretchable Electronics: Graphene and 2D Materials*, Annu. Rev. Mater. Res. **45**, 63 (2015).
- [50] "A new approach to water desalination". Mit.edu. Acessado em: 11 Mar 2016. <http://news.mit.edu/2012/graphene-water-desalination-0702>.
- [51] H. Bruus; K. Flensberg, *Many-body quantum theory in condensed matter physics*, Oxford University Press, Oxford (2004).

- [52] J. J. Sakurai; J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics*, Second edition, Addison-Wesley, San Francisco (2011).
- [53] A. Altland; B. Simons, *Condensed Matter Field Theory*, Second edition, Cambridge University Press, Cambridge (2010).
- [54] T. Ouisse, *Electron Transport in Nanostructures and Mesoscopic Devices - An Introduction*, John Wiley & Sons, Londres (2008).
- [55] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Zeitschrift für Physik **52**, 555 (1929).
- [56] L. E. F. Foa Torres; S. Roche; J.-C. Charlier, *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport*, Cambridge University Press, Nova Yorque (2014).
- [57] D. J. P. Sousa, *Nanofitas de nitreto de boro dopadas sob efeito de um campo magnético uniforme*, Monografia de bacharelado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (2013).
- [58] A. Chaves, *Dinâmica de pacotes de onda em semicondutores e grafeno e de vórtices em supercondutores*, Tese de doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará / Departement Fysica, Universiteit Antwerpen, Fortaleza (2010).
- [59] M. Zarenia, *Confined states in mono- and bi-layer graphene nanostructures*, Doctoral thesis, Departement Fysica, Universiteit Antwerpen, Atwerpen (2013).
- [60] D. J. P. Sousa, *Transporte eletrônico em anéis quânticos de grafeno*, Dissertação de mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (2015).
- [61] P. A. M. Dirac, *The Quantum Theory of the Electron*, Proc. R. Soc. Lond. **117**, 610 (1928).
- [62] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Third edition, John Wiley & Sons, New York (1998).
- [63] M. I. Katsnelson; K. S. Novoselov; A. K. Geim, *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*, Nat. Phys. **2**, 620 (2006).
- [64] A. Bostwick; T. Ohta; T. Seyller; K. Horn; E. Rotenberg, *Quasiparticle dynamics in graphene*, Nature Physics **3**, 36 (2007).
- [65] F. A. S. Coelho, *Fármacos e quiralidade*, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, **3**, 23 (2001).
- [66] R. A. Hegstrom; D. K. Kondepudi, *The Handedness of the Universe*, Sci. Am. **262**, 108 (1990).
- [67] “Chirality in Organic Chemistry”. Chemwiki.ucdavis.edu. Acessado em: 21 Jun 2016. [http://chemwiki.ucdavis.edu/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chemistry%3A_The_Central_Science_\(Brown_et_al.\)/25._Chemistry_of_Life%3A_Organic_and_Biological_Chemistry/25.07%3A_Chirality_in_Organic_Chemistry](http://chemwiki.ucdavis.edu/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chemistry%3A_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/25._Chemistry_of_Life%3A_Organic_and_Biological_Chemistry/25.07%3A_Chirality_in_Organic_Chemistry).

- [68] “Chirality (physics)”. Wikipedia.org. Acessado em: 21 Jun 2016. [https://en.wikipedia.org/wiki/Chirality_\(physics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Chirality_(physics)).
- [69] O. B. Klein, *Die reflexion von elektronen an einem potentialsprung nach der relativistischen dynamik von Dirac*, Z. Phys. **53**, 157–165 (1929).
- [70] A. F. Young; P. Kim, *Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions*, Nature Physics **5**, 222 (2009).
- [71] E. Schrödinger, *Sitzungsber*, Preuss. Akad. Wiss. Physik-Math. **24**, 418 (1930).
- [72] W. Greiner, *Relativistic Quantum Mechanics, Wave Equations*, Third edition, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [73] M. I. Katsnelson, *Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene*, Eur. Phys. J. B. **51**, 157 (2006).
- [74] L. D. Landau; E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, Non-relativistic Theory*, Second edition (revised and enlarged), Pergamon Press, Bristol (1965).
- [75] L. Landau, *Diamagnetismus der Metalle*, Z. Phys. **64**, 629 (1930).
- [76] E. Y. Andrei; G. Li; X. Du, *Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport*, Rep. Prog. Phys. **75**, 56501 (2012).
- [77] G. Li; E. Y. Andrei, *Observation of Landau levels of Dirac fermions in graphite*, Nat. Phys. **3**, 623 (2007).
- [78] Z. Lenarčič; A. Ramšak, *Landau levels in graphene*, http://mafija.fmf.uni-lj.si/seminar/files/2010_2011/zala_lenarcic.pdf, Seminar - 4. letnik, , Ljubljana (2010).
- [79] Y. Zheng; T. Ando, *Hall conductivity of a two-dimensional graphite system*, Phys. Rev. B **65**, 245420 (2002).
- [80] E. Hall, *On a New Action of the Magnet on Electric Currents*, Am. J. Math. **2**, 287 (1879).
- [81] K. Von Klitzing; G. Dorda; M. Pepper, *New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance*, Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
- [82] Y. Zhang; Y. Tan; H. L. Stormer; P. Kim, *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene*, Nature **438**, 201-204 (2005).
- [83] A. J. Chiquito; F. Lanciotti Jr., *Super-redes semicondutoras: Um laboratório de Mecânica Quântica*, Rev. Bras. Ensino Fís. **26**, 315 (2004).
- [84] K. Leo; P. H. Bolivar; F.Brüggemann; R. Schwedler, *Observation of Bloch oscillations in a semiconductor superlattices*, Solid State Commun. **84**, 943 (1992).
- [85] V. Krueckl; K. Richter, *Bloch-Zener oscillations in graphene and topological insulators*, Phys. Rev. B **85**, 115433 (2012).