



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

SERGIO LEVY NOBRE DOS SANTOS

**DINÂMICA DE PACOTES DE ONDA EM MONOCAMADA DE GRAFENO COM
DEFORMAÇÕES NÃO UNIFORMES**

FORTALEZA

2021

SERGIO LEVY NOBRE DOS SANTOS

DINÂMICA DE PACOTES DE ONDA EM MONOCAMADA DE GRAFENO COM
DEFORMAÇÕES NÃO UNIFORMES

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação 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 Junior.

Coorientador: Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

- S238d Santos, Sergio Levy Nobre dos.
Dinâmica de pacotes de onda em monocamada de grafeno com deformações não uniformes / Sergio Levy Nobre dos Santos. - 2021.
114 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Cuso de Física, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. João Milton Pereira Junior.
Coorientação: Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa.
1. Pacote de Onda. 2. Deformação. 3. Split Operator. 4. Dinâmica. 5. Equação de Dirac. I.Título.

CDD

SERGIO LEVY NOBRE DOS SANTOS

DINÂMICA DE PACOTES DE ONDA EM MONOCAMADA DE GRAFENO COM
DEFORMAÇÕES NÃO UNIFORMES

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
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 01 de Abril de 2021.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Ma. Sofia Magalhães Cunha
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À Deus e a minha família...

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus por ter me dado essa maravilhosa oportunidade de estudar e entender suas magnificas criações.

Aos meus pais, Sergio e Lena, pelo suporte financeiro e emocional que me foi concedido durante toda minha vida.

Ao Departamento de Física da UFC pelo suporte com os professores.

Ao meu orientador, João Milton Pereira Junior e meu co-orientador Diego Rabelo da Costa, pelo suporte neste trabalho.

Aos membros do Grupo de Teoria da Matéria Condensada (GTMC), aos amigos de outros grupos e da minha turma: Nathan, Sofia, Sabrina, Welisson, Brehmer, Pedro Holanda, Pedro Henrique, Ribamar, entre outros pelo grande apoio.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

*“A prova real de que você está na presença de Deus é que você
ou esquece completamente de si ou se vê como um objeto pequeno e sujo.”
(Clive Staples Lewis - C. S. Lewis)*

RESUMO

Desde a obtenção do grafeno, uma simples camada de carbono, em 2004, tem havido um forte interesse na investigação do transporte de portadores de carga nesse sistema. Elétrons no grafeno apresentam uma dispersão linear para baixas energias em torno dos pontos K_+ e K_- na zona de Brillouin, o que os leva a se comportarem como Férmions sem massa descritos pela Equação de Dirac. Essa mesma dispersão de energia está relacionada com a alta condutância de elétrons e condutibilidade térmica do grafeno, o que torna o grafeno um material promissor para aplicações em dispositivos. Neste trabalho, nós consideramos o efeito de perturbações geométricas na propagação de pacotes de ondas em uma rede de grafeno, perturbações estas que, usando modelos aproximativos como o *Tight-Binding* (Ligação Forte) e o modelo contínuo para a descrição do Hamiltoniano do sistema, surgem como pseudos potenciais escalar e vetorial que dependem do tensor de *strain* no Hamiltoniano do sistema. Como isso, considerando essas condições iniciais, aplicamos o operador de evolução temporal através da técnica *Split-Operator* sobre o pacote de onda e analisamos suas possíveis trajetórias a partir do parâmetro de impacto que tomarmos (posição inicial), seus gráficos de densidade de probabilidade e outras particularidades na situação em que o pacote está próximo da deformação.

Palavras-chave: Pacote de Onda. Deformação. Split Operator. Dinâmica. Equação de Dirac.

ABSTRACT

Since the obtention of graphene, a simple carbon layer, in 2004, there has been a strong interest in investigating the transport of cargo carriers in this system. Electrons in graphene show a linear dispersion for low energies around the points K_+ and K_- in the Brillouin zone, which leads them to behave like massless Fermions described by the Dirac Equation. This same energy dispersion is related to the high electron conductance and thermal conductivity of graphene, which makes graphene a promising material for device applications. In this work, we consider the effect of geometric disturbances on the wave packet propagation in a graphene network, which, using approximate models such as Tight-Binding and the continuous model for the description of the Hamiltonian of the system, appear as pseudo scalar and vector potentials that depend on the strain tensor in the Hamiltonian of the system. As a result, considering these initial conditions, we apply the time evolution operator using the Split-Operator technique on the wave package and analyze its possible trajectories based on the impact parameter we take (initial position), its graphs of impact probability density and other particularities in the situation where the package is close to deformation.

Keywords: Wave Packet. Strain. Split Operator. Dynamic. Dirac Equation.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Distribuição de orbitais em um átomo de carbono mostrando a quantidade de orbitais por cada nível eletrônico n sendo que cada orbital pode comportar dois elétrons, um com *spin up* e outro, como *down*. Para $m = 0$, temos 1 orbital a mais devido o orbital para $l = 0$, que é o orbital s 9
- Tabela 2 – Tabela com os valores usados no pacote onda Eq.(5.4) para σ , \mathbf{k}_0 , \mathbf{r}_0 , C_1 e C_2 . Vemos que para C_2 , temos 3 valores diferentes que veremos aplicados nas próximas seções [1]. 46
- Tabela 3 – Tabela com os valores usados no pacote onda Eq.(6.36) para σ , \mathbf{k}_0 , sua posição inicial \mathbf{r}_0 tomado em $x_0 = -150nm$ e $y_0 = 0nm$ e sua polarização de \mathbf{k}_0 , $\theta = 0^\circ$ tomado direção do eixo- x positivo. Tomamos também os valores da deformação h_0 e b_0 relativo a função h Eq.(6.37). 66

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 – Representação do número de transistores em um processador com o decorrer dos anos (pontos em azul) e o crescimento da frequência de processamento durante os anos (pontos em azul escuro), como uma representação da Lei de Moore. Figura adaptada de [2].</p>	2
<p>Figura 2 – a-) Comparação em a representação de um CPU (<i>Central Process Unit</i>) e uma GPU (<i>Graphics Processing Unit</i>). Percebe-se a diferença de unidades de processamento, <i>cores</i>, em verde de uma CPU em comparação com uma GPU. b-) <i>Chipset</i> de uma placa de vídeo Nvidia mais moderna das series Geforce GTX e RTX. Figura adaptada de [3].</p>	2
<p>Figura 3 – Na esquerda: átomo de carbono, no modelo de Bohr, mostrando a camada de valência indicando a ligações (setas) que o carbono pode fazer. Na direita: Oito alotropos de carbonos incluindo: a) diamante, b) grafite, c) Lonsdaleíta, d) C_{60} buckminsterfullereno, e) C_{540}, fullerite f) C_{70}, g) carbono amorfo, e h) nanotubo de carbono. Figura adaptada de [4]</p>	4
<p>Figura 4 – a-) Representação do grafeno. Vemos que a repetição de uma estrutura hexagonal é bastante evidente. Figura adaptada de[5]. b-)Grafeno como base de alguns materiais com fullereno , nanotubos de carbono e o próprio grafite. Figura adaptada de [6].</p>	5
<p>Figura 5 – Na esquerda: Camadas de grafeno empilhadas formando o grafite onde a interação entre as camadas é feitas pela as forças de Van der Waals. Na direita: (a-c) Experimento feito por Andre Geim e Konstantin Novoselov, mostrando pedaços de grafeno de uma ou varias camadas (0, 9 Å ou 19 Å) retiradas do grafite. Figura adaptada de [6].</p>	6
<p>Figura 6 – Representação do Átomo tipo Hidrogênio que é formado por Z prótons p^+, formando o núcleo, e um único elétron e^- onde temos um dado referencial O onde são mostrada as posições \mathbf{r}_n do núcleo, \mathbf{r}_e do elétron, o do centro de massa entre as duas partículas \mathbf{R} e o vetor que une ambos \mathbf{r}. O núcleo te uma carga única de Ze enquanto elétron tem $-e$</p>	7
<p>Figura 7 – Distribuição eletrônica do carbono, ressaltando os 4 elétrons na ultima camada($n = 2$), onde a hibridização ocorre com os orbitais s, p_x, p_y e p_z, formando os 3 orbitais sp^2, deixando o orbital p_z inalterado. A figura dos orbitais foi adaptada de [7].</p>	8

Figura 8 – Estrutura hexagonal regular (favo de mel) do grafeno formada pelos os orbitais $ sp^2\rangle$ com os orbitais p_z inalterados perpendiculares ao plano do grafeno. Figura foi adaptada de [7].	10
Figura 9 – Construção do grafeno como duas rede hexagonais regulares A e B , sendo uma das rede rotacionada de 180° da outra em que, quando sobreposta uma em outra, tem-se a estrutura cristalina do grafeno construída.	11
Figura 10 –a-) Representação da célula unitária da rede real do grafeno pelos sítios A e B dentro da área delimitada em preto com os vetores de base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 que se comporta como uma rede de bravais. b-) Representação da rede recíproca que também é uma rede hexagonal do tipo favo de mel assim como a rede real, com os vetores de base \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2	12
Figura 11 –Célula unitária da rede recíproca, também conhecida como primeira zona de Brillouin. Os pontos Γ , K_+ , K_- e M que são de importante destaque na rede recíproca.	13
Figura 12 –Organização dos vetores primitivos da rede δ_i , representando um arranjo trigonal (os 3 vetores distanciados de 120° entre si) [8]	13
Figura 13 –Organização dos vetores primitivos da rede δ_i (com o referencial O) dessa vez sendo relacionado em função dos vetores $\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_i^B$ com i valendo $i = 1, 2, 3$. Notamos a representação dos termos de <i>Hopping</i> t_{ij} entre cada um dos pares de átomos da sub-rede A e B	22
Figura 14 –Estrutura de bandas do grafeno com as bandas $E^+(\mathbf{k})$ (marron) e $E^-(\mathbf{k})$ (azul), destacando o arranjo hexagonal favo de mel da rede no espaço recíproco em pontos onde a energia se anula.	24
Figura 15 –a-) Estrutura de bandas do grafeno com representação de curvas de nível. Notamos, de outro ponto de vista, a mencionada estrutura hexagonal do tipo favo de mel. Essa estrutura é a Primeira Zona de Brillouin, mencionada no capítulo passado de Anatomia do grafeno, que seria a célula unitária do grafeno na rede recíproca. b-) Estrutura de Bandas em função das direções na Rede Recíproca.	25
Figura 16 –O Cone de Dirac na Estrutura de Bandas do grafeno para baixas energias situado na rede recíproca nos pontos $K = K_+/K_-$ onde adotamos uma pequena distância \mathbf{q}	26
Figura 17 –Algoritmo da técnica <i>Split Operator</i>	40

Figura 18 – Representação da parte real $\Re(\psi(\mathbf{r}))$ para um pacote de onda em uma dimensão. Note a onda (vermelho) no interior do envelope tendo sua amplitude modulada pela a função gaussiana (preto). Vemos que, aumentando a distância, vemos que a onda vai à zero graças ao limitador que é a função envelope.	45
Figura 19 – Densidade de probabilidade de $\rho(\mathbf{r}) = \Psi ^2$ Eq.(5.7) com $\sigma = 2nm$, $\mathbf{k}_0 = (0, 0.6nm^{-1})$ e $\mathbf{r}_0 = (0, 0)$ para $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$, em que $t = 0fs$ temos a densidade de probabilidade do pacote de onda inicial Eq.(5.4).	47
Figura 20 – a-) Densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r}) = \Psi ^2$ para $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$ no instante $t = 7.7fs$ em que a duas partes divididas na propagação dos pacotes de onda aumentam sua largura. b-) Valores médios de x , $\langle x \rangle$ para valores de comprimento σ . Vemos que, para $\sigma = 4nm$ e $\sigma = 8nm$, temos uma oscilações, indicando o movimento trêmulo do pacote, o <i>zitterbewegung</i>	48
Figura 21 – Velocidade $\langle v_x \rangle$ Eq.(5.10) do pacote de onda com $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$	49
Figura 22 – Densidade de probabilidade de $\rho(\mathbf{r}) = \Psi ^2$ Eq.(5.7) com $\sigma = 2nm$, $\mathbf{k}_0 = (0, 0.6nm^{-1})$ e $\mathbf{r}_0 = (0, 0)$ para $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$, em que $t = 0fs$ temos a densidade de probabilidade do pacote de onda inicial Eq.(5.4).	50
Figura 23 – a-) Densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r}) = \Psi ^2$ Eq.(5.7) para $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$ no instante $t = 7.7fs$ em que a duas partes divididas na propagação do pacote de onda não aumentam sua largura como também caminham mais em direção ao eixo positivo de x . b-) Valores médios de x , $\langle x \rangle$ para valores de comprimento σ . Vemos que, para $\sigma = 4nm$ e $\sigma = 8nm$, também temos oscilações assim como em Fig.20-b, indicando a presença do <i>zitterbewegung</i>	51
Figura 24 – Velocidade $\langle v_x \rangle$ Eq.(5.10) do pacote de onda com $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$, para os mesmos parâmetros da Fig.23-b.	51
Figura 25 – Densidade de probabilidade de $\rho(\mathbf{r}) = \Psi ^2$ com $\sigma = 2nm$, $\mathbf{k}_0 = (0, 0.6nm^{-1})$ e $\mathbf{r}_0 = (0, 0)$ para $C_1 = 1$ e $C_2 = i$, em que $t = 0fs$ temos a densidade de probabilidade do pacote de onda inicial Eq.(5.4).	53
Figura 26 – a-) Densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r}) = \Psi ^2$ Eq.(5.7) para $C_1 = 1$ e $C_2 = i$ no instante $t = 7.7fs$ onde, mesmo não se dividindo em duas partes na propagação, o pacote de onda aumenta sua largura assim como os dois casos anteriores. b-) Valores médios de y , $\langle y \rangle$ para valores de comprimento σ . Vemos que praticamente não observamos o efeito de <i>zitterbewegung</i> para esse caso.	54
Figura 27 – Velocidade $\langle v_y \rangle$ Eq.(5.12) do pacote de onda com $C_1 = 1$ e $C_2 = i$, para os mesmos parâmetros da Fig.26-b.	54

Figura 28 –Representação da deformação gaussiana não uniforme no grafeno, com base na equação Eq.(6.37) em que temos $b_0 = 1\text{ nm}$ e $\varepsilon = \frac{h_0}{b_0} = 1$	65
Figura 29 –Representação do campo vetorial do Pseudo-potencial vetor \mathbf{A} Eq.(6.38) para a deformação cujo os parâmetros são dado na tabela 3.	67
Figura 30 –Na esquerda, nos temos o pseudo campo magnético induzido (ou pseudo-campo magnético) \mathbf{B} Eq.(6.40), obtido através do pseudo-potencial vetor \mathbf{A} Eq.(6.38) para o vale K_+ ($\eta = +$), Para o vale K_- seria a inversão do sinal de \mathbf{B} Eq.(6.40) onde regiões em vermelho tornam-se em azul e as regiões em azul tornam-se em vermelho. Na direita, temos o pseudo campo escalar $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38). Ambos são obtidos do tensor de <i>strain</i> \mathbf{U} da deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dado na tabela 3.	68
Figura 31 –Densidade de probabilidade ρ Eq.(5.7), mostrando a dinâmica de pacote de onda sobre o grafeno deformado no vale K_+ ($\eta = +$) e $g = 0\text{ eV}$, reagindo ao campos mostrados na figura Fig.30 onde são obtidos do tensor de <i>strain</i> \mathbf{U} da deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3. Na densidade, regiões mais vermelhas indicam maiores probabilidades e regiões tendendo para o azul escuro seria de menor probabilidade.	69
Figura 32 –Densidade de probabilidade ρ Eq.(5.7), mostrando a dinâmica de pacote de onda sobre o grafeno deformado no vale K_- ($\eta = -$) e $g = 0\text{ eV}$, reagindo ao campos mostrados na figura Fig.30 onde são obtidos do tensor de <i>strain</i> \mathbf{U} da deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3.	70
Figura 33 –Valores médios das posições x , $\langle x \rangle$ e y , $\langle y \rangle$ para o vale K_+ e K_- do pacote de onda relativo à deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3 com $g = 0\text{ eV}$	71
Figura 34 –Densidade de probabilidade ρ Eq.(5.7), mostrando a dinâmica de pacote de onda sobre o grafeno deformado no vale K_+ ($\eta = +$) e $g = 3\text{ eV}$, reagindo ao campos mostrados na figura Fig.30 onde são obtidos do tensor de <i>strain</i> \mathbf{U} da deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3.	72
Figura 35 –Densidade de probabilidade ρ Eq.(5.7), mostrando a dinâmica de pacote de onda sobre o grafeno deformado no vale K_- ($\eta = -$) e $g = 3\text{ eV}$, reagindo ao campos mostrados na figura Fig.30 onde são obtidos do tensor de <i>strain</i> \mathbf{U} da deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3.	73

Figura 36 –Valores médios das posições x , $\langle x \rangle$ e y , $\langle y \rangle$ para o vale K_+ e K_- do pacote de onda relativo à deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3 com $g = 3 eV$	73
Figura 37 –Parâmetro de impacto y_0 e o angulo de deflexão da trajetória média $\langle \mathbf{r} \rangle$ (representado pela a linha preta continua) do pacote de onda θ_d , obtido no final de sua dinâmica temporal. Representação feita para o vale K_-	74
Figura 38 –Trajetórias médias $\langle \mathbf{r} \rangle$ (linhas pretas) do pacote de onda para diferentes valores de parâmetro de impacto y_0 , incidindo a deformação que é a região representada pelo o pseudo-campo magnético \mathbf{B} Eq.(6.40).	75
Figura 39 –Relação entre o parâmetro do potencial escalar g , o parâmetro de impacto y_0 e o angulo de deflexão θ_d , sendo o ultimo calculado pela a equação Eq.(6.41). Temos a análise para o vale K_+ (os dois primeiros gráficos) e K_- (os dois últimos).	77
Figura 40 –Densidade de probabilidade $ n, l, m\rangle ^2$ dos orbitais eletrônicos A.21 para diferentes valores de n , l e m	87
Figura 41 –a-) Representações de células unitárias (“tijolos”) de materiais, como minérios, encontrados na natureza como Cloreto de Césio ($CsCl$), Cloreto de Sódio ou sal do cozinha ($NaCl$), Sulfeto de Zinco ou Esfalerita (ZnS), Fluoreto de Cálcio ou Fluorita (CaF_2), Dióxido de Titânio ou Rutilo (TiO_2) e o Óxido de Cálcio e Titânio ou Perovskita ($CaTiO_3$). b-) Os 14 tipos de Redes de Bravais em que são tipos de redes invariantes a traslações e rotações. Destaque para a rede hexagonal da forma ao grafeno. Figuras adaptadas de [9].	90
Figura 42 –a-) Representação de uma construção de uma célula de Wigner-Seitz bidimensional, trançando retas perpendiculares à ligações entre átomos. b-) Representação de uma construção de uma célula de Wigner-Seitz tridimensional para uma rede cúbica de face centrada. Vemos que, ao invés de traçarmos retas, colocamos planos perpendiculares a retas que ligam os átomos. Figura adaptada de [10] e [11].	90
Figura 43 –a-) Representação da replicação de um célula unitária do tipo BCC (Cúbica de Corpo Centrado), um dos 14 tipos de Redes de Bravais 41, com seus vetores de base \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . b-) Representação da replicação células unitárias bidimensionais (2D), que também são tipos de Redes de Bravais em duas dimensões, com os vetores de base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Vemos que não há pontos sobrepostos, nem células, pelo o fato de n_i na equação (B.2) ser inteiro. Figura adaptada de [9].	91

Figura 44 – Representação de Família de planos em rede cristalinas tridimensionais. Note que, em ambos, os planos estão sempre distanciados igualmente, funcionando como cristas de uma onda. Figura adaptada de [11]. 92

LISTA DE SÍMBOLOS

e	Carga Elementar $e = 1,6 \times 10^{-19} C$
a_0	Distância carbono-carbono no grafeno $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$
t_0	Termo de <i>Hopping</i> de vizinhos proximos do grafeno $t_0 = -2.78 eV$
h	Constante de Planck $h = 4.135 \times 10^{-15} eV$
\hbar	Constante de Planck reduzida $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 6.582 \times 10^{-16} eV \cdot s$
v_f	Velocidade de Fermi $v_f \approx 10^6 m/s$
c	Velocidade da luz $c = 3 \times 10^8 m/s$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação do trabalho	2
2	GRAFENO: CRISTAL BIDIMENSIONAL	4
2.1	Hibridização do carbono	7
2.2	Estrutura Cristalina	11
2.2.1	Anatomia do Grafeno	11
2.2.2	Rede Recíproca do Grafeno	12
3	MODELO TEÓRICO	14
3.1	Introdução	14
3.2	Modelo <i>Tight-Binding</i>	17
3.2.1	Cálculo do Modelo	17
3.2.1.1	Termos de <i>overlap</i> S_{AA} e S_{BB}	20
3.2.1.2	Termos de <i>overlap</i> S_{AB} e S_{BA}	20
3.2.1.3	Termos de energia <i>on-site</i> H_{AA} e H_{BB}	21
3.2.1.4	Termos de <i>Hopping</i> H_{AB} e H_{BA}	21
3.2.2	Cálculo da energia $E^{\pm}(\mathbf{k})$	23
3.3	Modelo Contínuo	26
3.3.1	Cones de Dirac	26
3.3.2	Cálculo do Modelo	27
3.3.2.1	Cálculo H_I	28
3.3.2.2	Cálculo H_{II}	29
3.3.3	Solução Final para H_{TB}	30
3.3.4	Energias $E^{\pm}(\mathbf{k})$ para o Modelo Contínuo	30
3.3.5	Equação de Dirac para o Grafeno	31
3.3.5.1	Potenciais Vetoriais e Escalares na Equação de Dirac	32
3.3.5.2	Auto-estados $ C\rangle$	33
4	EVOLUÇÃO TEMPORAL	36
4.1	O Operador de Evolução Temporal $\hat{U}(t_0, t)$	36
4.2	A técnica <i>Split Operator</i>	38
4.2.1	Hamiltoniano de Dirac no <i>Split Operator</i>	41
5	DINÂMICA DE PACOTE DE ONDA NO GRAFENO NA MONOCAMADA	43
5.1	Modelo Teórico	43

5.1.1	Definição do pacote de onda gaussiano	43
5.1.2	Pacote de onda no grafeno	45
5.2	Resultados	46
5.2.1	$C_1 = 1$ e $C_2 = 0$	47
5.2.2	$C_1 = 1$ e $C_2 = 1$	50
5.2.3	$C_1 = 1$ e $C_2 = i$	53
6	DINÂMICA DE PACOTE DE ONDA NO GRAFENO NA MONOCAMADA DEFORMADA	56
6.1	Modelo Teórico	56
6.1.1	Deformação não-uniforme no Hamiltoniano do Modelo Contínuo	56
6.1.1.1	Aproximação de primeira ordem	57
6.1.2	Simplificação do novo Hamiltoniano	59
6.1.2.1	O termo H_A : Pseudo-Potencial Vetor	59
6.1.2.2	O Pseudo-Potencial Escalar	62
6.1.3	Hamiltoniano Deformado Final	62
6.1.4	Auto-funções do Hamiltoniano deformado	63
6.2	Resultados	65
6.2.1	Parâmetros iniciais do pacote de onda e da deformação	66
6.2.1.1	Pseudo-campo magnético B e Pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$	66
6.2.2	Dinâmica de pacote de onda	69
6.2.2.1	$g = 0$ eV e o vale K_+ ($\eta = +$)	69
6.2.2.2	$g = 0$ eV e o vale K_- ($\eta = -$)	70
6.2.2.3	$g = 3$ eV e o vale K_+ ($\eta = +$)	71
6.2.2.4	$g = 3$ eV e o vale K_- ($\eta = -$)	72
6.2.3	Varição do parâmetro de impacto y_0	74
6.2.4	Parâmetro de impacto <i>versus</i> Ângulo de deflexão <i>versus</i> Parâmetro g	76
7	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	78
7.1	Conclusão	78
7.2	Perspectivas Futuras	80
	REFERÊNCIAS	81
	APÊNDICE A – RESOLUÇÃO ÁTOMO TIPO HIDROGÊNIO	83
A.1	Equação para o Centro de massa R e a coordenada relativa \mathbf{r}	83
A.2	Mudança para coordenadas esféricas para a coordenada relativa r	84
A.2.1	Solução para ϕ	85
A.2.2	Solução para θ	85
A.2.3	Harmônicos esféricos	86

A.2.4	Solução radial r	86
A.3	Solução Final	87
	APÊNDICE B – FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO	89
B.1	Estrutura Cristalina	89
B.1.1	Célula unitária e primitiva	89
B.1.2	Célula de Wigner-Seitz	90
B.2	Redes de Bravais	91
B.3	Redes Real e Recíproca	91
	APÊNDICE C – TEORIA DA ELASTICIDADE	94
C.1	O tensor de <i>Strain</i>	94
C.2	Tensor de <i>Strain</i> para deformações fora do plano	95

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes estudos do séc. XX foi o de semicondutores que proporcionou várias linhas de pesquisa como estudos mais afundo na física do estado sólido, juntamente com a mecânica quântica que foi bastante desenvolvida e, concomitantemente, com as teorias de física estatística, como a distribuição de Fermi-Dirac ¹ que é um dos fundamentos de toda a eletrônica desenvolvida. Tais estudos originaram o primeiro dispositivo controlador de corrente elétrica, o Diodo, um dispositivo promissor feito apenas com a dopagem de silício, que possui amplas aplicações². Como o passar do tempo, a demanda por uma "nano-eletrônica" culminou em uma busca por dispositivos pequenos como o transistor e isso intensificou o estudo de semicondutores.

Com a invenção do primeiro transistor e seu batismo no Bells Labs em dezembro de 1947 ³, varias aplicações tornaram-se mais rápidas e compactas como chaveamento eletrônico, melhores amplificadores de rádio, dentre outras aplicações.

Na atualidade, a grande aplicação dos transistores está na fabricação de processadores, os quais são foco de estudo na matéria condensada. Tais estudos buscam o melhoramento dos transistores, os quais em sua maioria são feitos a partir do Silício (*Si*). A busca e o estudo de materiais bidimensionais (Grafeno, Fosforeno, Borofeno, Dicalcogenetos de Metais de Transição - TMD's [12]) tem sido bastante intenso tendo em vista de que são materiais muito pequenos e, portanto, podem ser um caminho para a produção de transistores ainda mais pequenos para aumentar a capacidade de processamento (Lei de Moore) (Fig.1).

Atualmente, com o crescimento das linguagens de programação, as maneiras de otimização em relação a processamento de dados tem encontrado espaço na programação em paralelo, que é um tipo de programação que executa vários processos de um código simultaneamente, tornando seu processamento mais rápido. A empresa norte-americana de tecnologia Nvidia® cria placa gráficas, também chamadas de GPU, com alta capacidade de processamento quando comparado aos processadores (CPU) convencionais (Fig.2) por possuírem mais unida-

¹ A distribuição de Fermi-Dirac na Física Estatística diz respeito a taxas de ocupação n (que seria um numero de formas de alocaarmos partículas) de um conjunto de Férmions (como o elétron) para uma energia ε com uma quantidade de estados possíveis d para distribuirmos todos os Férmions, tudo isso a uma temperatura T , resultando em uma taxa de ocupação como $n = \frac{d}{e^{K_B T} + 1}$.

² Uma das principais aplicações com os diodos está na fonte de tensão ou corrente com a transformação da tensão e corrente alternada na saída de transformadores em contínua (Pulsante) e, como o filtro de capacitores, contínua por completo com uma pequena oscilação.

³ O primeiro transistor foi idealizado teoricamente e experimentalmente por John Bardeen (1908-1991) e por Walter H. Brattain (1902-1987) através da manipulação de um cristal de germânio. Ambos eram chefiados no Bells Lab por William Bradford Shockley (1910-1989) em que, embora tenha deixado a pesquisa com o transistor de lado durante o período da segunda guerra mundial, acabou levando todo o credito.

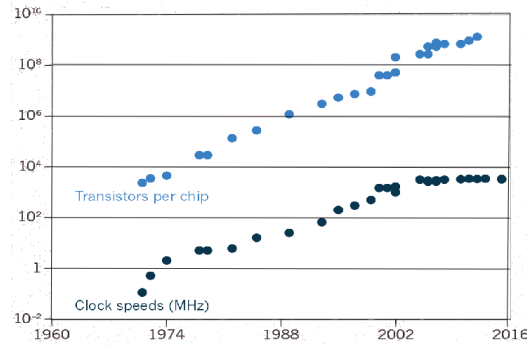


Figura 1: Representação do número de transistores em um processador com o decorrer dos anos (pontos em azul) e o crescimento da frequência de processamento durante os anos (pontos em azul escuro), como uma representação da Lei de Moore. Figura adaptada de [2].

des de processamento (*cores*). A mesma empresa, Nvidia, criou a tecnologia de programação em paralelo *Compute Unified Device Architecture* (Arquitetura de Dispositivo de Computação Unificada), CUDA®⁴, que permite a utilização dessas placas gráficas para um dado processamento em paralelo. A capacidade de processamento, em ultima análise, se resume a quantos transistores conseguimos colocar dentro de uma unidade de processamento, *core* (Fig.2-a). Para isso, o estudo de materiais bidimensionais tem se intensificado bastante na tentativa de diminuir ainda mais a sua litografia⁴.

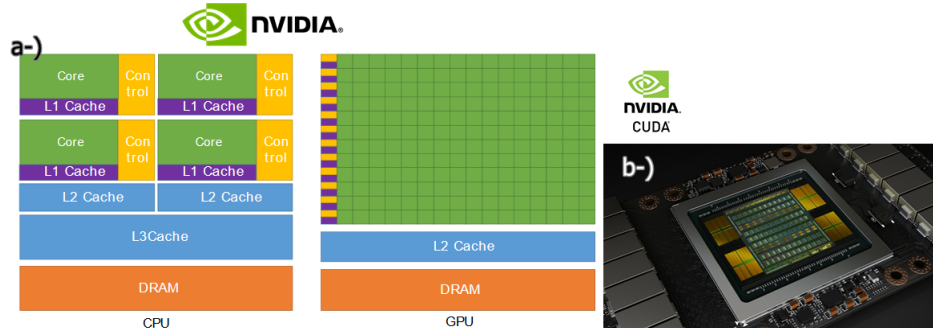


Figura 2: a-) Comparação em a representação de um CPU (*Central Process Unit*) e uma GPU (*Graphics Processing Unit*). Percebe-se a diferença de unidades de processamento, *cores*, em verde de uma CPU em comparação com uma GPU. b-) *Chipset* de uma placa de vídeo Nvidia mais moderna das series Geforce GTX e RTX. Figura adaptada de [3].

1.1 Motivação do trabalho

Diante disso, neste trabalho, iremos focar em algo mais fundamental. Tomando o grafeno em algumas situações, analisamos como o mesmo reage a mudanças geométricas, como uma deformação, e como um dado elétron, representado por um pacote de ondas, sente tais mudanças em comparação com situações sem deformação. Um estudo como esse nos ajuda a entender como tal material bidimensional pode (ou não) vir a ser um bom substitutivo do

⁴tamanho padrão de transistor em um processador

silício e germânio em semicondutores para a fabricação de transistores vide que o grafeno tem espessura de apenas um átomo e, como mencionado, é bastante interessante para diminuição da litografia de processadores. Veremos como tais pacotes de onda, no que diz respeito à suas trajetórias médias, como se comportam através de técnicas envolvendo mecânica quântica aplicada ao grafeno.

2 GRAFENO: CRISTAL BIDIMENSIONAL

O carbono é um dos elementos da tabela periódica mais abundante na natureza, compondo toda a matéria orgânica existente. Com um número atômico $Z = 6$ (Fig.3), isso garante ao carbono a formação de grandes cadeias moleculares que usamos em nosso dia-dia desde uma simples aspirina (Ácido Acetilsalicílico) que tomamos para amenizar nossa dor de cabeça até uma estrutura muito complexa como polímeros¹ naturais e sintéticos.

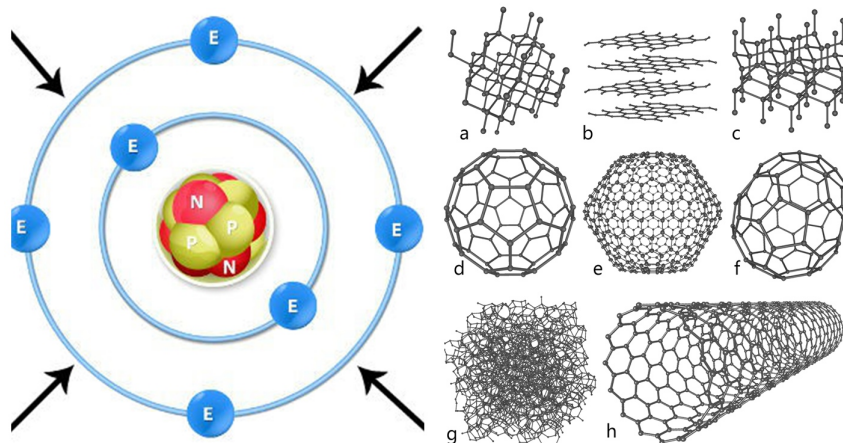


Figura 3: Na esquerda: átomo de carbono, no modelo de Bohr, mostrando a camada de valência indicando as ligações (setas) que o carbono pode fazer. Na direita: Oito alótropos de carbonos incluindo: a) diamante, b) grafite, c) Lonsdaleíta, d) C_{60} buckminsterfulereno, e) C_{540} , fullerite f) C_{70} , g) carbono amorfo, e h) nanotubo de carbono. Figura adaptada de [4]

Na natureza, podemos encontrar diversos alótropos do carbono². Na figura (Fig.3), temos diferentes formas de representação do carbono como diamantes (Fig.3-a), grafite (Fig.3-b), fulerenos (Fig.3- d,e,f), cristais amorfos (Fig.3-g) e nanotubos de carbono (Fig.3-h). Tais formas existem como condição de estabilidade do carbono para formar grandes cadeias, seja para produzir um arranjo uniforme como o diamante ou um arranjo irregular como o cristal amorfo.

Na década de 30, Landau e Peierls argumentaram que estruturas cristalinas de baixas dimensões como a bidimensional (plano) são termodinamicamente instáveis e, portanto, não poderiam existir, o que levaria à inexistência do grafeno [6](Fig.4-a). A instabilidade termodinâmica dá-se pelo fato de que redes cristalinas em baixas dimensões apresentariam flutuações térmicas, fazendo com que átomos na rede poderiam ter deslocamentos da ordem da distância interatômica. Quando diminuimos a dimensionalidade de uma estrutura cristalina, ou

¹Composto orgânico formado pela repetição de uma única molécula. Muitos polímeros são utilizados na fabricação de plásticos, sendo esse sintéticos. Outros existem naturalmente como uma parede celular de uma célula vegetal feita por celulose, um polímero bastante complexo também devido à sua molécula ser grande como de praxís de todo polímero.

²Do grego *állos-tropos*, significa outra maneira.

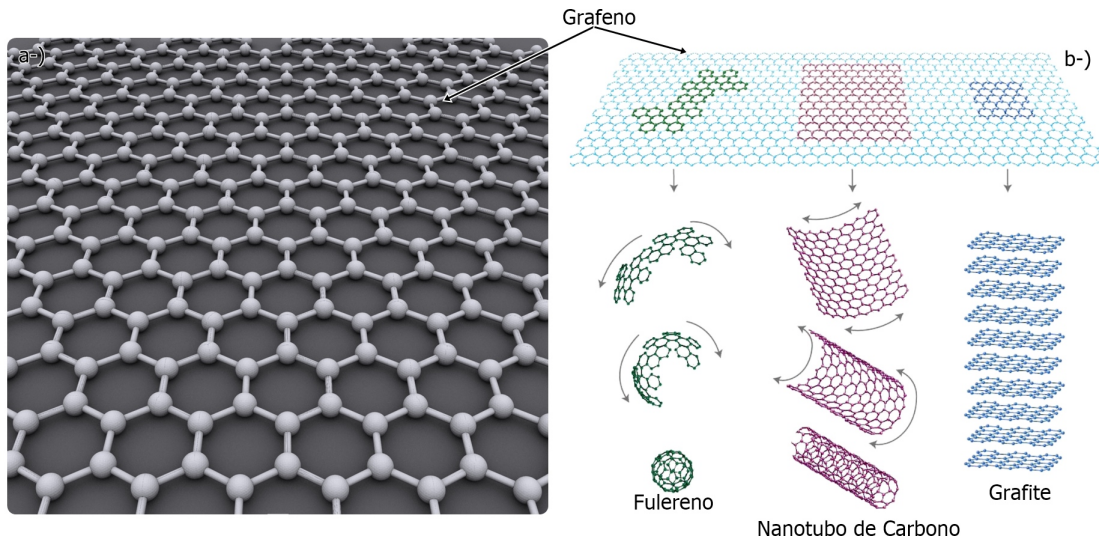


Figura 4: a-) Representação do grafeno. Vemos que a repetição de uma estrutura hexagonal é bastante evidente. Figura adaptada de [5]. b-) Grafeno como base de alguns materiais com fulereno, nanotubos de carbono e o próprio grafite. Figura adaptada de [6].

seja, diminuindo aspectos como espessura ou número de camadas (como o grafite), implica em temperaturas mais baixas devido a diminuição de graus de liberdade no sistema³ em que cada grau contribui para o incremento da temperatura T do material e, com isso, temos que os materiais que "poderiam" ser formados, na verdade torna-se instáveis e fragmentam-se, formando estruturas de maior complexidade (dimensionalidade) com maior espessura ou camadas.

Embora as previsões eram de que materiais como o grafeno não poderiam existir por questões de estabilidade, para a surpresa de muitos, a obtenção do grafeno em 2004 foi feita, experimentalmente, pelo os cientistas Andre Geim juntamente com Konstantin Novoselov na universidade de Manchester na Inglaterra [6]. Os cientistas conseguiram obter o material usando a técnica chamada de Esfoliação Mecânica. Tal técnica consiste em tirar as camadas do grafite como um material semelhante a uma fita adesiva (Fig.5), onde na mesma estarão localizadas as camadas retiradas, e, então coloca-las sobre um substrato metálico, por exemplo. A técnica é possível pelo fato de que cada camada é ligada a outra por ligações fracas chamada de ligações (ou forças) de Van der Waals⁴, que são forças de interação entre moléculas na qual, no grafeno, é feita pela a formação de dipolos induzidos do orbital p_z do carbono hibridizado, ortogonal ao plano, que veremos mais adiante na seção 2.1 sobre Hibridização do carbono.

A vantagem do grafeno é que o mesmo pode servir com fundamento para a construção de alguns alótropos do carbono como o fulereno, que possui suas particularidades com relação a

³Capacidade de mobilidade eletrônica no que diz respeito a como um elétron pode caminhar sobre o material. No grafeno, por ser 2D, a mobilidade do elétron fica restrito a um plano, diferente de um cristal de dimensões maiores onde o movimento em um plano ou superfície é só um dos tipos, podendo o elétron se mover de outras formas.

⁴Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) foi um físico neerlandês (nascido nos Países Baixos) que trabalhou com gases e líquidos, descrevendo seu comportamento microscópico, chegando a formular equações e sendo agraciado com o Nobel de Física de 1910.

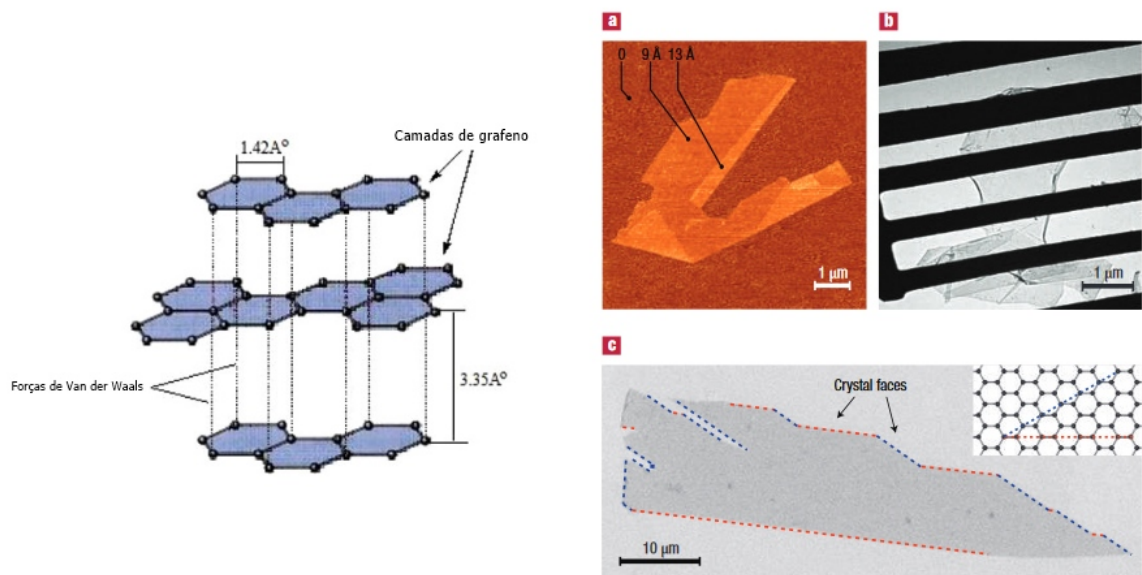


Figura 5: Na esquerda: Camadas de grafeno empilhadas formando o grafite onde a interação entre as camadas é feita pela as forças de Van der Waals. Na direita: (a-c) Experimento feito por Andre Geim e Konstantin Novoselov, mostrando pedaços de grafeno de uma ou varias camadas (0, 9 Å ou 19 Å) retiradas do grafite. Figura adaptada de [6].

estabilização, formando com cadeias diferentes com 50, 60 e até mesmo 540 carbonos presentes 3, formando um material de dimensão 0D (dimensão zero) uma vez que partículas podem ficar confinadas no seu interior.

O nanotubo de carbono pode possuir altas quantidades de carbono em seu sistema (diferente do fulereno que é muito limitado). O nanotubo, podemos enxergar como um material unidimensional, semelhante a um fio onde, embora seja limitado pela a sua secção transversal, a partícula é livre para mover-se direção do fio.

O Grafite pode ser visto como uma estrutura tridimensional (3D) pelo o fato de que possui graus de liberdade tanto em duas dimensões que representa as camadas de grafeno quanto o grau de liberdade na ao longo da altura do grafite.

Todos esses materiais, no caso os alótropos, dependendo de como podemos cortar o grafeno, nos permite monta-los, semelhante a um cubo de papel onde devemos cortar o papel da maneira certa para construirmos o cubo, como podemos na figura (Fig.4-b).

2.1 Hibridização do carbono

Para a formação do grafeno, o carbono deve reorganizar sua nuvem eletrônica para criar ligações estáveis. Tal reorganização de nuvem eletrônica é chamada de hibridização onde a formação de uma nuvem eletrônica dar-se em função dos orbitais de elétrons ligado ao núcleo do átomo. A solução de tais orbitais pode ser obtido usando a Equação de Schrodinger Eq.(2.1) simulando a ligação de um único elétron à um núcleo atômico com Z prótons p^+ Fig.6, algo semelhante ao átomo de Hidrogênio. Os nêutrons no núcleo são contabilizados apenas na massa do núcleo m_p e não nas interações coulombianas com as cargas, o que de fato importa, pois afinal, são neutras.

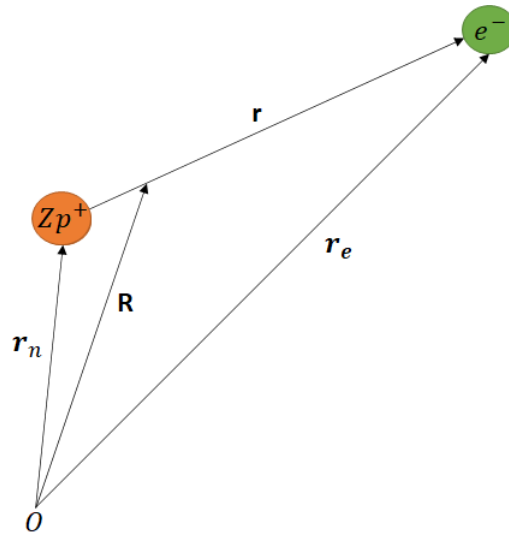


Figura 6: Representação do Átomo tipo Hidrogênio que é formado por Z prótons p^+ , formando o núcleo, e um único elétron e^- onde temos um dado referencial O onde são mostrada as posições \mathbf{r}_n do núcleo, \mathbf{r}_e do elétron, o do centro de massa entre as duas partículas \mathbf{R} e o vetor que une ambos \mathbf{r} . O núcleo tem uma carga única de Ze enquanto o elétron tem $-e$

$$H\Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e) = E\Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e), \quad (2.1)$$

No apêndice A, vemos a resolução para os orbitais para elétrons representado na figura (Fig.6) onde consideramos apenas a dependência pela coordenada relativa \mathbf{r} pelo fato de se tratar de um núcleo bastante massivo frente ao elétron e, por isso, o centro de massa \mathbf{R} está bastante próximo do núcleo de Z prótons. Além disso, a função relativa à coordenada do centro de massa $\chi(\mathbf{R})$ Eq.(A.3) não contribui para análise física dos orbitais através da amplitude de probabilidade $|\Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e)|^2$ por ser uma simples onda plana e, então, $|\Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e)|^2$ depende apenas da função de onda da coordenada relativa \mathbf{r} , $\psi(\mathbf{r})$ Eq.(A.5).

Os orbitais são dados pelo vetor de estado $|n, l, m\rangle$ na equação Eq.(A.21) onde n seria o número quântico principal que está relacionado com a energia do orbital E_{rel} , l o número

quântico azimutal que tem relação com o momento angular (no que diz a respeito o seu modulo) do elétron e do formato de sua orbita e m , numero quântico magnético, tem relação com a direção de um momento angular intrínseco, que seria uma grandeza mais próxima do *spin* de uma partícula como o elétron.

O *Spin* de um elétron S trata-se de um momento angular especial. Também chamado de momento angular intrínseco ao uma partícula, algo como a partícula "rodar" em torno de si mesma (independente do orbital). O *spin* S funciona como l para o momento angular convencional mas, no caso do elétron, temos um valor fixo $S = \frac{1}{2}$, podendo ter duas formas de m na teoria do átomo de hidrogênio, $m_s = \frac{1}{2}$ *spin up* e $m_s = -\frac{1}{2}$ *spin down* Eq.(A.13).

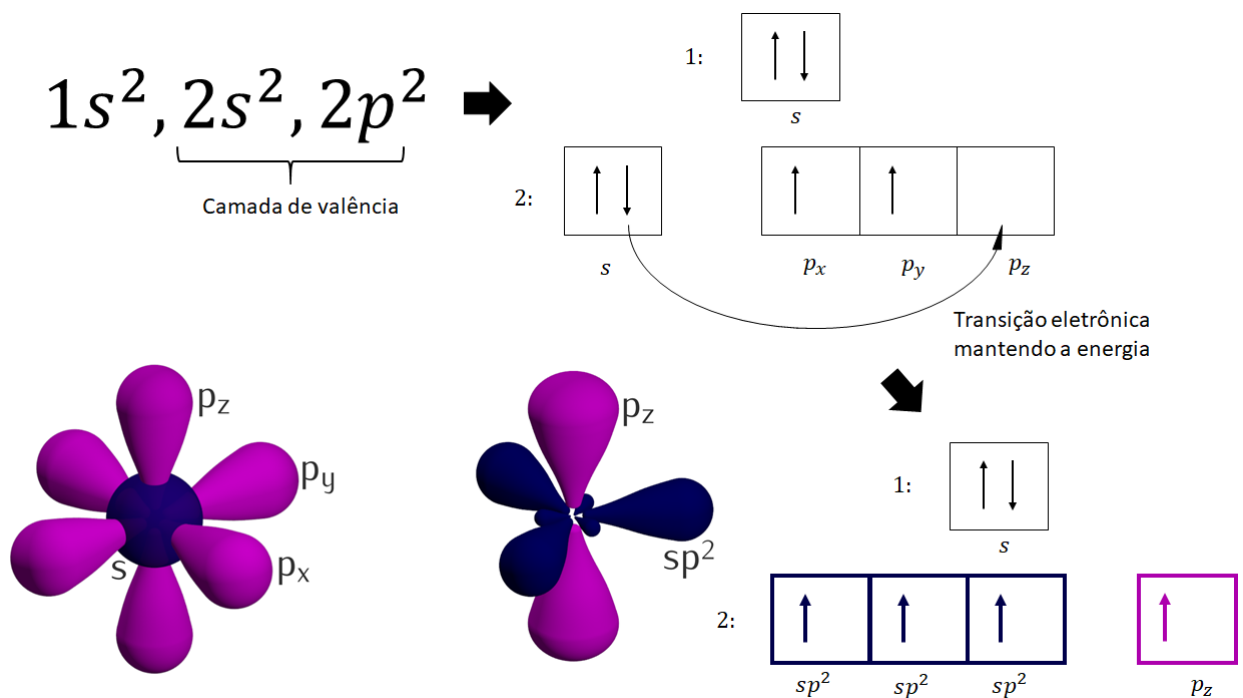


Figura 7: Distribuição eletrônica do carbono, ressaltando os 4 elétrons na última camada ($n = 2$), onde a hibridização ocorre com os orbitais s , p_x , p_y e p_z , formando os 3 orbitais sp^2 , deixando o orbital p_z inalterado. A figura dos orbitais foi adaptada de [7].

Para representar a solução da figura (Fig.6) na equação Eq.(A.21) para o carbono, fazemos $Z = 6$ que representa a quantidade de prótons no núcleo. Com isso, analisamos os orbitais da camada de valência (ou última camada) mostrados na figura Fig.7. Na última camada, temos que o orbital s ($l = 0$) já está ocupado totalmente dois elétrons, um com *spin up* (seta para cima) e outro com *spin down* (seta para baixo) (graças ao Princípio de Exclusão de Pauli⁵), em que, ambas, tem as mesmas equações estado $|2,0,0\rangle$ onde $l = 0$ e m só pode ter valor $m = 0$ (respeitando as regras Eq.(A.13)). Logo, um dos elétrons no orbital s mencionado, sofre uma transição eletrônica mantendo a energia (tendo em vista que a energia depende apenas de

⁵Em um sistema constituído por partículas descritas pela estatística de Fermi-Dirac, como os elétrons, todas as partículas não deve ter todos os parâmetros que define seus estados (como n , l , m , *spin* S e o sentido do *spin* m_s) iguais, necessitando de, no mínimo, apenas um ser diferente do outro em um sistema de duas partículas.

n) apenas com a mudança em seu valor de l , fazendo $l = 1$, formando o orbital p_z .

Com a transição, temos então os três orbitais formados para o segundo nível de energia $n = 2$ Eq.(2.2), Eq.(2.3), Eq.(2.4) e Eq.(2.5), assim como na distribuição de orbitais mostrado na tabela 1 para a ultima camada, que tem 4 orbitais.

n Camada	l Orbital	m	Orbitais p/ camada
$n = 1$	$l = 0$ (orbital s)	$m = 0$	1
$n = 2$ (última camada)	$l = 0$ (orbital s) e $l = 1$ (orbital p)	$m = -1, 0, 1$	4

Tabela 1: Distribuição de orbitais em um átomo de carbono mostrando a quantidade de orbitais por cada nível eletrônico n sendo que cada orbital pode comportar dois elétrons, um com *spin up* e outro, como *down*. Para $m = 0$, temos 1 orbital a mais devido o orbital para $l = 0$, que é o orbital s .

$$|s\rangle = |2, 0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}, \quad (2.2)$$

$$|p_x\rangle = |2, 1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta e^{-i\phi}, \quad (2.3)$$

$$|p_y\rangle = |2, 1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta e^{i\phi}, \quad (2.4)$$

$$|p_z\rangle = |2, 1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos\theta, \quad (2.5)$$

A hibridização é conceituada pela a formação dos orbitais como $|sp^2\rangle$, presentes na ligações carbônicas do grafeno, feita com três combinações lineares diferentes entre os orbitais $|s\rangle$, $|p_x\rangle$ e $|p_y\rangle$, formando os orbitais $|sp^2\rangle$ [Eq.(2.6),Eq.(2.7) e Eq.(2.8)] normalizados e mantendo inalterado o orbital p_z , também chamado de orbital π 7.

$$|sp^2\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle), \quad (2.6)$$

$$|sp^2\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(|s\rangle + |p_x\rangle - 2|p_y\rangle), \quad (2.7)$$

$$|sp^2\rangle_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p_x\rangle), \quad (2.8)$$

Com orbitais $|sp^2\rangle$, vemos que os 3 são distanciados de 120° entre si. Isso permite a formação da estrutura hexagonal regular (ângulos nos vértices igual a 120°) do grafeno, com na figura 4 . Na figura 8, nos mostra uma ideia de uma estrutura hexagonal, também chamada de Favo de Mel (*Honeycomb*), que os orbitais $|sp^2\rangle$ (σ) constrói no grafeno com os orbitais p_z

(π) perpendicular ao plano.

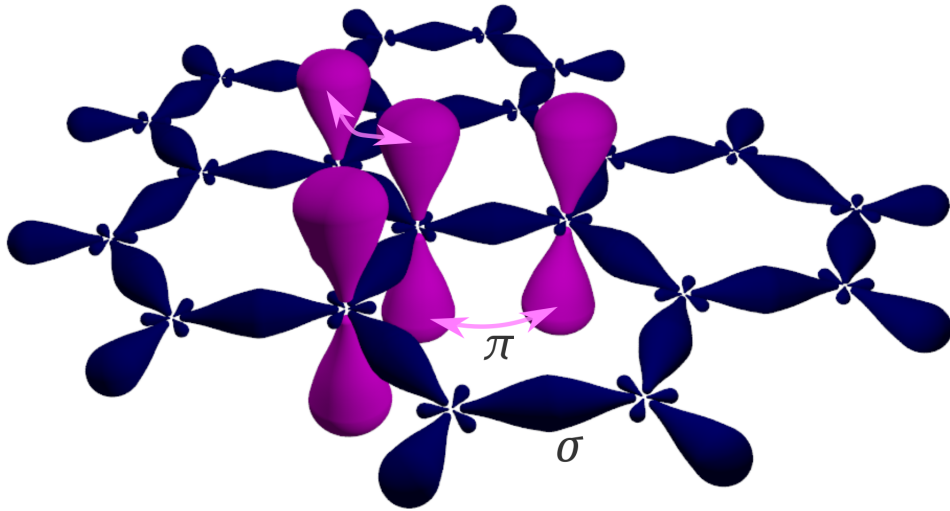


Figura 8: Estrutura hexagonal regular (favo de mel) do grafeno formada pelos orbitais $|sp^2\rangle$ com os orbitais p_z inalterados perpendiculares ao plano do grafeno. Figura foi adaptada de [7].

Na próxima seção, veremos aspectos geométricos da estrutura do grafeno com vetores de base e redes de bravais, vistas em Física do estado sólido. Na seção de modelo teórico, veremos aspectos eletrônicos do grafeno.

2.2 Estrutura Cristalina

Na seção anterior de hibridização, vimos que a organização da rede do grafeno é feita pelos orbitais $|sp^2\rangle$ como uma rede hexagonal do tipo "favo de mel" (Fig.8). Nesta seção analisaremos a características geométricas do grafeno e a sua construção como cristal com base na Física do Estado Sólido no apêndice B, analisando sua rede real e recíproca.

2.2.1 Anatomia do Grafeno

O grafeno, geometricamente, pode ser representado como duas redes hexagonais regulares, mostradas na figura (Fig.43-b) no apêndice B, na qual uma tem sua célula unitária rotacionada de 180° da outra.

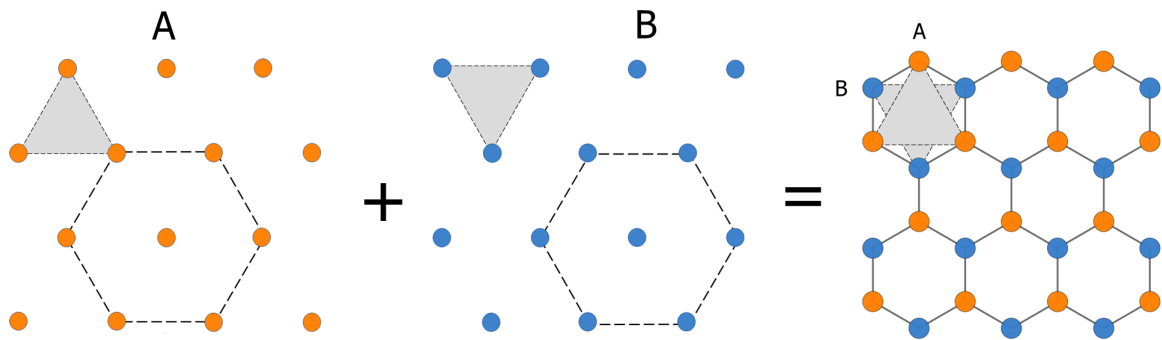


Figura 9: Construção do grafeno como duas rede hexagonais regulares A e B , sendo uma das rede rotacionada de 180° da outra em que, quando sobreposta uma em outra, tem-se a estrutura cristalina do grafeno construída.

Com isso, chamamos as redes hexagonais de A , para a rede normal, e B para a rede rotacionada de 180° e fazemos uma sobreposta a outra como na figura (Fig.9), construindo a estrutura geométrica e cristalina do grafeno. As rede A e B são chamadas de sub-redes do grafeno em sua análise geométrica. Essa análise é importante pois a estrutura cristalina do grafeno como "favo de mel", que é como nos a conhecemos, não é considerada com uma Rede de Bravais descrita no apêndice B, sendo tal rede caracterizada por suas simetrias de translação e rotação.

Contudo, podemos construir uma célula unitária para o grafeno na qual respeita as propriedades de simetrias em uma Rede de Bravais, bem como as propriedades de replicação da célula unitária sem se sobrepor. A construção dar-se em tomarmos uma região criada por uma célula de Wigner-Seitz B , não tomando um átomo fixo mas sim dois átomos de carbono ligados entre si, uma da sub-rede A e outro da sub-rede B e, então, fazemos o procedimento para a criação da célula, formando uma estrutura como em (Fig.10-a) em que temos uma área delimitada em preto que é, de fato, nossa célula unitária com seus vetores da base real \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 (Eq.(2.9)) da própria teoria de Redes de Bravais 1.

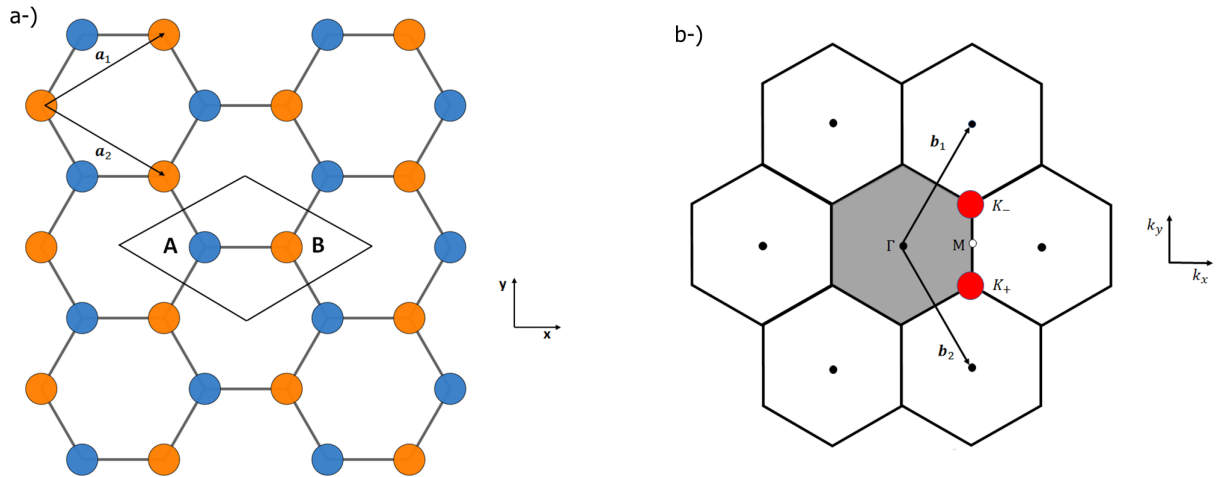


Figura 10: a-) Representação da célula unitária da rede real do grafeno pelos sítios A e B dentro da área delimitada em preto com os vetores de base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 que se comporta como uma rede de bravais. b-) Representação da rede recíproca que também é uma rede hexagonal do tipo favo de mel assim como a rede real, com os vetores de base \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_0}{2}(3\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}) ; \mathbf{a}_2 = \frac{a_0}{2}(3\hat{\mathbf{x}} - \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}), \quad (2.9)$$

2.2.2 Rede Recíproca do Grafeno

Para a construção da Rede Recíproca do grafeno, usamos a relação entre base real \mathbf{a}_i e base recíproca \mathbf{b}_i (Eq.(B.9)) no apêndice B. Com essa relação, chegamos em dois sistemas de equações 2×2 onde descobrimos as coordenadas de \mathbf{b}_1 (b_1^x e b_1^y) e \mathbf{b}_2 (b_2^x e b_2^y) (Eq.(2.10)).

$$\begin{cases} \frac{3a_0}{2}b_1^x + \frac{a_0\sqrt{3}}{2}b_1^y = 2\pi \\ \frac{3a_0}{2}b_1^x - \frac{a_0\sqrt{3}}{2}b_1^y = 0 \end{cases} ; \begin{cases} \frac{3a_0}{2}b_2^x + \frac{a_0\sqrt{3}}{2}b_2^y = 0 \\ \frac{3a_0}{2}b_2^x - \frac{a_0\sqrt{3}}{2}b_2^y = 2\pi \end{cases}, \quad (2.10)$$

Com as equações Eq.(2.10), temos que os vetores da rede recíproca do grafeno é dado por Eq.(2.11) e, com isso, temos a construção da rede (ou espaço) recíproca. Vemos que a nova rede forma é, também, uma rede do tipo "favo de mel" mas rotacionada de 90° da rede real como mostra a figura 10-b.

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0}(\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}) ; \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0}(\hat{\mathbf{x}} - \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}), \quad (2.11)$$

A rede recíproca do grafeno é também uma Rede de Bravais tendo em vista que qualquer vetor \mathbf{k} pode ser escrito como mostra a definição 1 e pelas mesmas propriedades de simetria da rede real. A célula unitária da rede recíproca forma a chamada primeira zona de Brillouin, em que tal zona é caracterizada como pela a presença dos pontos Γ , sendo a origem no espaço recíproco $\Gamma = (0,0)$, M , K_+ e K_- , vistos como na figura 11 e mostrado na equação (Eq.(2.12)).

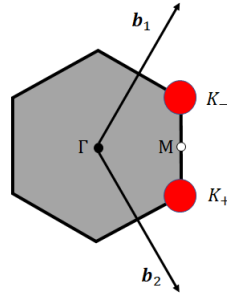


Figura 11: Célula unitária da rede recíproca, também conhecida como primeira zona de Brillouin. Os pontos Γ , K_+ , K_- e M que são de importante destaque na rede recíproca.

Os pontos K_+ e K_- são chamados de vales eletrônicos do grafeno que tem importâncias em suas características eletrônicas que iremos ver na próxima seção.

$$M = \frac{2\pi}{3a_0}\hat{\mathbf{x}}; K_+ = \frac{2\pi}{3a_0}\left(\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}}{3}\hat{\mathbf{y}}\right); K_- = \frac{2\pi}{3a_0}\left(\hat{\mathbf{x}} - \frac{\sqrt{3}}{3}\hat{\mathbf{y}}\right), \quad (2.12)$$

Alem de uma base com vetores que formam o espaço real, como a base \mathbf{a}_1 , podemos tomar outra classe de vetores que representam δ_i (Eq.(2.13)) chamados de vetores primitivos da rede, que representa a posição de átomos em um arranjo chamado trigonal no plano do grafeno (graças aos orbitais $|sp^2\rangle$) com representado na figura (Fig.12). Esses vetores são de extrema importância pelo o fato de que os mesmos determinam a estrutura geométrica do grafeno e isso implica que, qualquer mudança que eles venham sofrer, alterará a forma do grafeno. Estudaremos mais, futuramente, o comportamentos desses vetores utilizando a Teoria de Deformações, juntamente com a Teoria da Elasticidade.

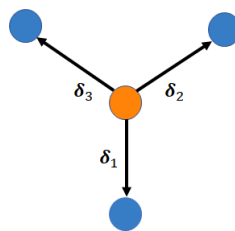


Figura 12: Organização dos vetores primitivos da rede δ_i , representando um arranjo trigonal (os 3 vetores distanciados de 120° entre si) [8]

$$\delta_1 = -a_0\hat{\mathbf{y}}; \delta_2 = \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}); \delta_3 = \frac{a_0}{2}(-\sqrt{3}\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}), \quad (2.13)$$

3 MODELO TEÓRICO

3.1 Introdução

Nesta seção, começaremos a estudar as propriedades eletrônicas do grafeno. Olhando a maneira como construímos o grafeno na figura (Fig.9), onde temos uma sub-rede A e B , podemos modelar os átomos em ambas as sub-redes como um potencial periódico $U(\mathbf{r})$ Eq.(3.1) onde cada átomo presente implica na presença de um poço de potencial onde elétrons ficam presos [13]. O período do potencial equivaleria ao vetor que representa o período de uma célula unitária na Rede de Bravais no grafeno \mathbf{R} , dado pela definição 1.

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

Com isso, as funções de onda para quais quer elétrons $\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (de vetor de onda \mathbf{k} localizado no na rede recíproca) no grafeno, podem ser representados por um combinação linear de funções de onda características do carbono no grafeno no que diz respeito a sub-rede A ($\Phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$) e B ($\Phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$) [14] (Equação Eq.(3.2)).

$$\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = c_A(\mathbf{k})\Phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + c_B(\mathbf{k})\Phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

A formação das funções características $\Phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, para a sub-rede A , e $\Phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, para sub-rede B , consiste em outro tipo de combinação linear mas com todos os orbitais π (ou $|p_z\rangle$)¹ de todos os átomos presentes na sub-rede A e B , respectivamente, sendo, então, representado por equações como Eq.(3.3) e Eq.(3.4), sendo uma quantidade N de átomos presentes em cada uma das sub-redes.

$$\Phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^A} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A), \quad (3.3)$$

$$\Phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^B} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B), \quad (3.4)$$

A função ϕ , mostrada nas equações Eq.(3.3) e Eq.(3.4), é uma representação de um único orbital π cujo seu comportamento consiste nas funções de Wannier², também chamado de envelope³ onde, para r tendendo à infinito, vai a zero e, para r tendendo à $\mathbf{R}_j^{(A,B)}$, atinge o valor máximo, como na equação Eq.(2.5) para o orbital $\pi(|p_z\rangle)$. O vetor $\mathbf{R}_j^{A,B}$ seria a posição

¹ Sendo estes os únicos orbitais livres em um átomo de carbono no grafeno, como mostra a figura (Fig.8), e isso implica serem os responsáveis pela mobilidade eletrônica no grafeno.

² Gregory Wannier (1911-1983) foi um físico suíço que trabalhou na área de Estado Sólido.

³ Tipo de função que modula a amplitude de uma onda

do j -ésimo átomo com base na rede bravais da sub-rede A (\mathbf{R}_j^A) e B (\mathbf{R}_j^B) [14].

Sendo $\mathbf{R}^{(A,B)}$ o período da Rede de Bravais da sub-rede A (\mathbf{R}^A) e B (\mathbf{R}^B), checamos a periodicidade de $\Phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ e $\Phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ abaixo.

$$\begin{aligned}
\Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{A,B}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j^{A,B}} \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{A,B} - \mathbf{R}_j^{A,B}) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j^{A,B}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{A,B}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{A,B}} \phi(\mathbf{r} - [\mathbf{R}_j^{A,B} - \mathbf{R}^{A,B}]) \\
&= \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{A,B}}}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j^{A,B} - \mathbf{R}^{A,B})} \phi(\mathbf{r} - [\mathbf{R}_j^{A,B} - \mathbf{R}^{A,B}]) \\
&= \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{A,B}}}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j^{*A,B}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{*A,B}) \\
\Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{A,B}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{A,B}} \Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{3.5}
\end{aligned}$$

Para que $\Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}$ ⁴ seja periódica Eq.(3.7), a equação Eq.(3.6) deve ser verdade e para isso, \mathbf{k} e $\mathbf{R}^{(A,B)}$ devem pertencer a suas respectivas redes recíproca e real, que são redes de bravais e obedecem a equação Eq.(B.5), que diz respeito à construção de uma rede recíproca em detrimento de uma rede real.

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{A,B}} = 1, \tag{3.6}$$

$$\Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{A,B}) = \Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{3.7}$$

Portanto, $\Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}$ são funções periódicas. As mesmas são chamadas de orbitais atômicas ou funções de Bloch que fundamenta o Teorema de Bloch⁵ para funções de onda eletrônicas em sólidos cristalinos, seja bidimensional, como o grafeno, ou tridimensional como rede do tipo *FCC* e *BCC* vistos no apêndice B.

Teorema 1 (Teorema de Bloch) *Dando um potencial periódico $U(\mathbf{r})$ Eq.(3.1), as soluções para funções de onda para partículas como elétrons pode ser dado por Eq.(3.2) em que as funções $\Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ também são periódicas Eq.(3.7).*

As funções de Wannier ϕ são normalizadas e ortogonais entre si Eq.(3.8) em todo espaço Ω onde o cristal, de dimensão D , está situado. Isso implica também na normalização e

⁴O vetor $\mathbf{R}_j^{*(A,B)}$ seria uma translação nas sub-redes que ainda consegue varrer todos os átomos $\mathbf{R}_j^{(A,B)}$ presentes.

⁵Felix Bloch (1905-1983) foi um físico suíço que também trabalhou com Física do Estado Sólido e foi o primeiro diretor do CERN.

ortogonalidade das funções de Bloch $\Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ Eq.(3.9) em os termos $\delta_{i,j}$ e $\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ são os deltas de Kronecker convencionais.

$$\int_{\Omega} \Phi_{A,B}^{*\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Phi_{A,B}^{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^D \mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_{i,j}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i^{A,B}} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_j^{A,B}} \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^{A,B}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{A,B}) d^2 \mathbf{r}$$

$$\int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^{A,B}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{A,B}) d^D \mathbf{r} = \delta_{i,j}, \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Phi_{A,B}^{*\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Phi_{A,B}^{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^D \mathbf{r} &= \frac{1}{N} \sum_{i,j}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i^{A,B}} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_j^{A,B}} \delta_{i,j} \\ &= \frac{1}{N} \sum_i^N e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i^{A,B}} \\ &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \end{aligned} \quad (3.9)$$

As funções de Bloch, bem como seu teorema, fundamentam toda a teoria eletrônica do grafeno, uma vez que as funções ϕ , que representam os orbitais π (ou $|p_z\rangle$), por formarem $\Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ [15], são responsáveis por toda a mobilidade eletrônica.

O modelo *Tight-Binding* que será apresentado na próxima seção, tratará das funções de Bloch $\Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ do ponto de vista da Equação de Schrödinger em que, por ser uma equação de auto-valor ⁶, tomaremos os auto-valores (energias permitidas) que um elétron no grafeno, como um condutor, pode ter.

⁶Equações do tipo $\hat{A}f = \lambda f$ onde \hat{A} é um operador onde, quando aplicado em sua auto-função f , resulta em um múltiplo λf onde λ é seu auto-valor.

3.2 Modelo *Tight-Binding*

O modelo (ou aproximação) *Tight-Binding*, idealizado anteriormente para grafite (que são camadas de grafeno) por P.R. Wallace em 1947 [15], consiste em um modelo de aproximação de energias permitidas (ou bandas) para partículas no material em que, no grafeno, tomamos um dado átomo fixo em uma sub-rede A ou B e seus vizinhos próximos através de suas ligações covalente onde o elétron compartilhado realiza "saltos" entre os dois vizinhos A e B . Esses saltos são representados, energeticamente, pelo o parâmetro de *Hopping* (salto) contribui energeticamente para as bandas.

3.2.1 Cálculo do Modelo

No Modelo *Tight-Binding*, tomamos um dado átomo fixo na sub-rede A juntamente com os seus primeiros vizinhos na sub-rede B como na figura (Fig.12) com os 3 vetores primitivos δ_1 , δ_2 e δ_2 . Resolvemos a Equação de Schrödinger Eq.(3.10) em notação de Dirac ⁷ para a função de onda $\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ em Eq.(3.2), tomando como vetores de estados (vetores estes localizados no Espaço de Hilbert ⁸) as funções de Bloch $\Phi_A^{\mathbf{k}}$ e $\Phi_B^{\mathbf{k}}$ (Fig.3.11) e resolvemos a equação afim de descobrirmos as energias (bandas) de estados de partículas que pode existir no grafeno em, como característica principal, temos o Hamiltoniano *Tight-Binding* H_{TB} onde adotamos na Equação de Schrödinger Eq.(3.10).

$$H_{TB}|\psi^{\mathbf{k}}\rangle = E(\mathbf{k})|\psi^{\mathbf{k}}\rangle, \quad (3.10)$$

$$|\psi^{\mathbf{k}}\rangle = C_A(\mathbf{k})|\Phi_A^{\mathbf{k}}\rangle + C_B(\mathbf{k})|\Phi_B^{\mathbf{k}}\rangle, \quad (3.11)$$

Tendo a equação Eq.(3.10), substituímos $|\psi^{\mathbf{k}}\rangle$ dado em Eq.(3.11).

$$\begin{aligned} H_{TB}\left(C_A|\Phi_A^{\mathbf{k}}\rangle + C_B|\Phi_B^{\mathbf{k}}\rangle\right) &= E(\mathbf{k})\left(C_A|\Phi_A^{\mathbf{k}}\rangle + C_B|\Phi_B^{\mathbf{k}}\rangle\right) \\ C_A H_{TB}|\Phi_A^{\mathbf{k}}\rangle + C_B H_{TB}|\Phi_B^{\mathbf{k}}\rangle &= C_A E(\mathbf{k})|\Phi_A^{\mathbf{k}}\rangle + C_B E(\mathbf{k})|\Phi_B^{\mathbf{k}}\rangle, \end{aligned} \quad (3.12)$$

Na equação (Fig.3.12), multiplicamos em ambos os lados da equação pelo o bra $\langle\Phi_A^{\mathbf{k}}|$ e em seguida pelo o outro bra $\langle\Phi_B^{\mathbf{k}}|$, formando duas novas equações Eq.(3.13) e Eq.(3.14), ambas em função dos vetores de estados das funções de Bloch $\Phi_A^{\mathbf{k}}$ e $\Phi_B^{\mathbf{k}}$.

$$C_A \langle\Phi_A^{\mathbf{k}}|H_{TB}|\Phi_A^{\mathbf{k}}\rangle + C_B \langle\Phi_A^{\mathbf{k}}|H_{TB}|\Phi_B^{\mathbf{k}}\rangle = C_A E(\mathbf{k}) \langle\Phi_A^{\mathbf{k}}|\Phi_A^{\mathbf{k}}\rangle + C_B E(\mathbf{k}) \langle\Phi_A^{\mathbf{k}}|\Phi_B^{\mathbf{k}}\rangle, \quad (3.13)$$

⁷A chamada notação de Dirac consiste em uma abstração geral de estados quânticos de uma ou várias partículas onde temos a representação de tais estados por ket's $|\psi\rangle$ e seu complexo conjugado, os bra's $\langle\psi|$ em que, quando feito o chamado bra-ket $\langle\psi|\mathbf{r}\rangle$ com o vetor de estado da posição $|\mathbf{r}\rangle$, temos a própria função $\psi(\mathbf{r})$.

⁸Um espaço métrico (que possui uma noção de distância) onde os vetores de estado bra's $\langle\psi|$ e ket's $|\psi\rangle$ moram juntamente com operadores da mecânica quântica [16]. Esse espaço foi idealizado por David Hilbert em 1929 com a publicação.

$$C_A \langle \Phi_B^{\mathbf{k}} | H_{TB} | \Phi_A^{\mathbf{k}} \rangle + C_B \langle \Phi_B^{\mathbf{k}} | H_{TB} | \Phi_B^{\mathbf{k}} \rangle = C_A E(\mathbf{k}) \langle \Phi_B^{\mathbf{k}} | \Phi_A^{\mathbf{k}} \rangle + C_B E(\mathbf{k}) \langle \Phi_B^{\mathbf{k}} | \Phi_B^{\mathbf{k}} \rangle, \quad (3.14)$$

Com as duas equação Eq.(3.13) e Eq.(3.14), podemos formar um sistema de equações 2×2 cuja a representação matricial pode ser dada pela a equação Eq.(3.15)

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_A^{\mathbf{k}} | H_{TB} | \Phi_A^{\mathbf{k}} \rangle & \langle \Phi_A^{\mathbf{k}} | H_{TB} | \Phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \\ \langle \Phi_B^{\mathbf{k}} | H_{TB} | \Phi_A^{\mathbf{k}} \rangle & \langle \Phi_B^{\mathbf{k}} | H_{TB} | \Phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} \langle \Phi_A^{\mathbf{k}} | \Phi_A^{\mathbf{k}} \rangle & \langle \Phi_A^{\mathbf{k}} | \Phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \\ \langle \Phi_B^{\mathbf{k}} | \Phi_A^{\mathbf{k}} \rangle & \langle \Phi_B^{\mathbf{k}} | \Phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

A primeira matriz consiste na representação matricial do Hamiltoniano *Tight-Binding* H_{TB} com os seu termos H_{ij} e a segunda matriz à direita da equação consiste no *overlap* (sobreposição) S Eq.(3.16) que analisa a projeção de funções de onda $\Phi_{A,B}^{\mathbf{k}}$ entre si através de seus termos S_{ij} . Os termos H_{ij} e S_{ij} são calculados como na equação Eq.(3.17) e Eq.(3.18) [15].

$$H_{TB} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix}, \quad (3.16)$$

$$H_{ij} = \langle \Phi_i^{\mathbf{k}} | H_{TB} | \Phi_j^{\mathbf{k}} \rangle = \int_{\Omega} \Phi_i^{*\mathbf{k}}(\mathbf{r}) H_{TB} \Phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r}, \quad (3.17)$$

$$S_{ij} = \langle \Phi_i^{\mathbf{k}} | \Phi_j^{\mathbf{k}} \rangle = \int_{\Omega} \Phi_i^{*\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r}, \quad (3.18)$$

Em Eq.(3.15), podemos representar o vetor coluna de C_A e C_B por um simples ket $|C\rangle$ e, então, redefinimos a Equação de Schrödinger Eq.(3.19).

$$\begin{aligned} |C\rangle &= \begin{pmatrix} C_A & C_B \end{pmatrix}^T, \\ H_{TB} |C\rangle &= E(\mathbf{k}) S |C\rangle, \end{aligned} \quad (3.19)$$

Deixando a equação Eq.(3.19) de forma homogenia, temos:

$$[H_{TB} - E(\mathbf{k})S] |C\rangle = \mathbb{O}, \quad (3.20)$$

em que \mathbb{O} é um vetor coluna nulo de ordem 2.

Logo, para que Eq.(3.20) seja verdade, o determinante Eq.(3.21) de ser nulo. A equação Eq.(3.21) consiste no polinômio de grau 2 onde iremos procurar suas raízes que são os auto-valores, que no caso são as energias $E(\mathbf{k})$.

$$\det[H_{TB} - E(\mathbf{k})S] = 0, \quad (3.21)$$

Resolvendo Eq.(3.21), temos:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E(\mathbf{k})S_{AA} & H_{AB} - E(\mathbf{k})S_{AB} \\ H_{BA} - E(\mathbf{k})S_{BA} & H_{BB} - E(\mathbf{k})S_{BB} \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{AA} - E(\mathbf{k})S_{AA})(H_{BB} - E(\mathbf{k})S_{BB}) - (H_{BA} - E(\mathbf{k})S_{BA})(H_{AB} - E(\mathbf{k})S_{AB}) = 0,$$

Resolvendo os produtos, temos:

$$\begin{aligned} & H_{AA}H_{BB} - E(\mathbf{k})S_{BB}H_{AA} - E(\mathbf{k})H_{BB}S_{AA} + E^2(\mathbf{k})S_{AA}S_{BB} - \\ & H_{BA}H_{AB} + H_{BA}S_{AB}E(\mathbf{k}) + E(\mathbf{k})S_{BA}H_{AB} - E^2(\mathbf{k})S_{AB}S_{BA} = 0 \end{aligned}$$

Agrupando os termos, chegamos em uma equação de 2º grau em $E(\mathbf{k})$.

$$E^2(\mathbf{k})(S_{AA}S_{BB} - S_{AB}S_{BA}) + E(\mathbf{k})(H_{BA}S_{AB} + H_{AB}S_{BA} - H_{AA}S_{BB} - H_{BB}S_{AA}) + H_{AA}H_{BB} - H_{BA}H_{AB} = 0$$

Para a simplificação, definimos o termo $E_0(\mathbf{k})$.

$$E_0(\mathbf{k}) = H_{AA}S_{BB} + H_{BB}S_{AA} - H_{BA}S_{AB} - H_{AB}S_{BA}, \quad (3.22)$$

Então a equação do 2º grau em $E(\mathbf{k})$ fica como:

$$E^2(\mathbf{k})(S_{AA}S_{BB} - S_{AB}S_{BA}) - E(\mathbf{k})E_0(\mathbf{k}) + H_{AA}H_{BB} - H_{BA}H_{AB} = 0$$

Pelo o convencional método de Bhaskara, obtemos as raízes $E^\pm(\mathbf{k})$, que são as energias.

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \frac{E_0(\mathbf{k}) \pm \sqrt{[E_0(\mathbf{k})]^2 - 4(S_{AA}S_{BB} - S_{AB}S_{BA})(H_{AA}H_{BB} - H_{BA}H_{AB})}}{2(S_{AA}S_{BB} - S_{AB}S_{BA})}, \quad (3.23)$$

Tendo então as energias permitidas $E^\pm(\mathbf{k})$ no grafeno Eq.(3.23), calculamos os termos do Hamiltoniano *Tight-Binding* H_{TB} e da matriz de *overlap* S Eq.(3.16). Os termos H_{AA} e H_{BB} são chamados de energias *on-site* que está diretamente ligado com a energia de um orbital atômico ϕ que, como uma função de Wannier, representa um único orbital π na sub-rede A ou B do grafeno. Os termos H_{AB} e H_{BA} são chamados de *Hopping*, já mencionado no começo dessa seção, em que faz referencia aos "saltos"(ou transições) que elétrons fazem da sub-rede A para a B ou vice-versa.

Os termos H_{AA} e H_{BB} são praticamente os mesmos no grafeno tendo vista a composição ser somente carbono em ambas as sub-redes. H_{AB} e H_{BA} são relacionados entre si pelo fato de um ser o complexo conjugado do outro Eq.(3.24). Ambas as características são repetidas para os termos de *overlap* S Eq.(3.25).

$$H_{AA} = H_{BB}, \quad H_{AB} = H_{BA}^*, \quad (3.24)$$

$$S_{AA} = S_{BB}, \quad S_{AB} = S_{BA}^*, \quad (3.25)$$

Para o modelo *Tight-Binding*, como ja mencionando, tomamos como exemplo a figura (Fig.12), mostrando um átomo da sub-rede A ($N_A = 1$) e três na B ($N_B = 3$) Isso implica justamente células unitárias mostradas (que no caso são 3). Com isso, redefinimos as funções de Bloch Eq.(3.3) e Eq.(3.4) no que diz respeito a normalização N e a quantidade de átomos presente na rede. Essa é o ponto principal do modelo *Tight-Binding*: aproximação de energias com base um único átomo da rede e seus vizinhos.

Calculamos então os termos das referidas matrizes partindo, primeiramente, para a matriz de *overlap*.

3.2.1.1 Termos de *orverlap* S_{AA} e S_{BB}

Usando a equação Eq.(3.18) e Eq.(3.25), calculamos S_{AA} e S_{BB} .

$$\begin{aligned} S_{AA} = S_{BB} &= \langle \Phi_A^{\mathbf{k}} | \Phi_A^{\mathbf{k}} \rangle \\ &= \int_{\Omega} \Phi_A^{*\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N_A} \sum_{i,j}^{N_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^A)} \int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^A) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) d^2\mathbf{r} \end{aligned}$$

Pela a ortogonalidade e normalização das funções de Wannier ϕ em Eq.(3.8), temos:

$$S_{AA} = S_{BB} = \frac{1}{N_A} \sum_{i,j}^{N_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^A)} \delta_{ij} = \frac{1}{N_A} \sum_i^{N_A} 1$$

Então, S_{AA} e S_{BB} valem:

$$S_{AA} = S_{BB} = 1, \quad (3.26)$$

3.2.1.2 Termos de *orverlap* S_{AB} e S_{BA}

Usando a equação Eq.(3.18) e Eq.(3.25), calculamos S_{AB} e S_{BA} .

$$\begin{aligned} S_{AB} = S_{BA}^* &= \langle \Phi_A^{\mathbf{k}} | \Phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \\ &= \int_{\Omega} \Phi_A^{*\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_A N_B}} \sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^B)} \int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^A) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B) d^2\mathbf{r} \end{aligned}$$

Ainda na ortogonalidade das funções de Wannier Eq.(3.8), pelo fato de termos duas sub-redes diferente \mathbf{R}_i^A e \mathbf{R}_j^B , a integral acima na funções irá à 0 para qualquer valor que seja i e j . Logo, os valores de S_{AB} e S_{BA} são:

$$S_{AB} = S_{BA}^* = 0, \quad (3.27)$$

Calculamos, agora, os termos do Hamiltoniano *Tight-Binding* H_{TB} .

3.2.1.3 Termos de energia *on-site* H_{AA} e H_{BB}

Usando a equação Eq.(3.17) e Eq.(3.24), calculamos H_{AA} e H_{BB} .

$$\begin{aligned} H_{AA} = H_{BB} &= \langle \Phi_A^{\mathbf{k}} | H_{TB} | \Phi_A^{\mathbf{k}} \rangle \\ &= \int_{\Omega} \Phi_A^{*\mathbf{k}}(\mathbf{r}) H_{TB} \Phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N_A} \sum_{i,j}^{N_A} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^A)} \int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^A) H_{TB} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) d^2\mathbf{r} \end{aligned}$$

A integral acima com o Hamiltoniano *Tight-Binding* aplicado nas funções de Wannier ϕ em uma mesma sub-rede (no caso a A), por representar o próprio orbital π ($|p_z\rangle$), resulta na própria energia do subnível $2p$, E_{2p} , como representado na figura (Fig.7), com respeito ao i -ésimo átomo na sub-rede A Eq.(3.28). Os energias E_{2p} são conhecidas como como energias *on-site* que representa ao valor energético de um único orbital π em um átomo no grafeno, seja na sub-rede A ou B

$$\int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^A) H_{TB} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) d^2\mathbf{r} = E_{2p} \delta_{ij}, \quad (3.28)$$

Então, calculando H_{AA} e H_{BB} temos:

$$H_{AA} = H_{BB} = E_{2p} \frac{1}{N_A} \sum_{i,j}^{N_A} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^A)} \delta_{ij} = E_{2p} \frac{1}{N_A} \sum_i^{N_A} 1$$

Então H_{AA} e H_{BB} são:

$$H_{AA} = H_{BB} = E_{2p}, \quad (3.29)$$

3.2.1.4 Termos de *Hopping* H_{AB} e H_{BA}

Usando a equação Eq.(3.17) e Eq.(3.24), calculamos H_{AB} e H_{BA} .

$$\begin{aligned} H_{AB} = H_{BA}^* &= \langle \Phi_A^{\mathbf{k}} | H_{TB} | \Phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \\ &= \int_{\Omega} \Phi_A^{*\mathbf{k}}(\mathbf{r}) H_{TB} \Phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_A N_B}} \sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^B)} \int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^A) H_{TB} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B) d^2\mathbf{r} \end{aligned}$$

A integral acima resulta no conhecido termo de *Hopping* t_{ij} entre o i -ésimo átomo da sub-rede A e o j -ésimo átomo da sub-rede B, fazendo, então a relação entre as duas sub-redes como os, ja mencionados, os saltos entre dois vizinhos A e B. Por se tratar de energia, t_{ij} é um fator real.

$$t_{ij} = \frac{1}{\sqrt{N_A N_B}} \int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^A) H_{TB} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B) d^2\mathbf{r}$$

Substituindo a integral, temos:

$$H_{AB} = H_{BA}^* = \sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^B)} t_{ij}$$

Sendo que $N_A = 1$ e $N_B = 3$, temos:

$$\begin{aligned} H_{AB} = H_{BA}^* &= \sum_i^1 \sum_j^3 e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^B)} t_{ij} \\ &= t_{11} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_1^B)} + t_{12} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_2^B)} + t_{13} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_3^B)} \end{aligned}$$

Os vetores $\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_1^B$, $\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_2^B$ e $\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_3^B$, representados na figura (Fig.13), resultam, na verdade, nos vetores primitivos da rede δ_i , mostrado na figura (Fig.12) e na equação Eq.(2.13).

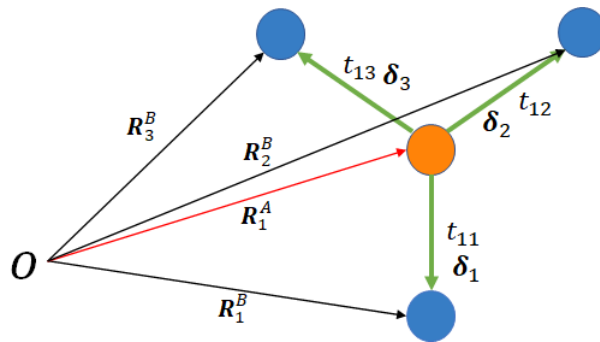


Figura 13: Organização dos vetores primitivos da rede δ_i (com o referencial O) dessa vez sendo relacionado em função dos vetores $\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_i^B$ com i valendo $i = 1, 2, 3$. Notamos a representação dos termos de *Hopping* t_{ij} entre cada um dos pares de átomos da sub-rede A e B .

$$\delta_1 = -(\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_1^B), \quad \delta_2 = -(\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_2^B), \quad \delta_3 = -(\mathbf{R}_1^A - \mathbf{R}_3^B)$$

Tendo apenas 3 termos de *Hopping* t_{ij} , o redefinimos como:

$$t_1 = t_{11}, \quad t_2 = t_{12}, \quad t_3 = t_{13}$$

Com isso, H_{AB} e H_{BA} são escritos como:

$$\begin{aligned} H_{AB} = H_{BA}^* &= t_1 e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_1} + t_2 e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_2} + t_3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_3} \\ &= \sum_{n=1}^3 t_n e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_n} \\ &= f(\mathbf{k}) \end{aligned} \tag{3.30}$$

Então, as matrizes do Hamiltoniano *Tight-Binding* H_{TB} e *overlap* S são dadas por Eq.(3.31), com destaque para a matriz de *overlap* que se iguala a uma matriz identidade $\mathbb{I} 2 \times 2$.

$$H_{TB} = \begin{pmatrix} E_{2p} & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & E_{2p} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.31)$$

3.2.2 Cálculo da energia $E^\pm(\mathbf{k})$

Calculando $E_0(\mathbf{k})$ (Fig.3.22) com os valores dos termo do Hamiltoniano *Tight-Binding* H_{TB} e *overlap* S , temos:

$$E_0(\mathbf{k}) = H_{AA}S_{BB} + H_{BB}S_{AA} - H_{BA}S_{AB} - H_{AB}S_{BA} = H_{AA} + H_{BB} = 2E_{2p}$$

Calculando $E^\pm(\mathbf{k})$, temos:

$$\begin{aligned} E^\pm(\mathbf{k}) &= \frac{E_0(\mathbf{k}) \pm \sqrt{[E_0(\mathbf{k})]^2 - 4(S_{AA}S_{BB} - S_{AB}S_{BA})(H_{AA}H_{BB} - H_{BA}H_{AB})}}{2(S_{AA}S_{BB} - S_{AB}S_{BA})} \\ &= \frac{2E_{2p} \pm \sqrt{4[E_{2p}]^2 - 4([E_{2p}]^2 - f^*(\mathbf{k})f(\mathbf{k}))}}{2} \\ &= E_{2p} \pm \sqrt{[E_{2p}]^2 - [E_{2p}]^2 + f^*(\mathbf{k})f(\mathbf{k})} \\ E^\pm(\mathbf{k}) &= E_{2p} \pm \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

Calculamos, então, o modulo quadrado $|f(\mathbf{k})|^2$ mostrado na equação Eq.(3.32). Tendo a equação Eq.(3.30), temos:

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^3 t_n e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_n} = t_1 e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_1} + t_2 e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_2} + t_3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_3}$$

Como só temos átomos de carbono, os "saltos"(ou transições) do orbital π de um átomo em uma sub-rede para seu vizinho em outra serão sempre os mesmo energeticamente. Logo, os termos de *Hopping* serão os mesmos para qualquer n , tendo então um t_0 de referencia.

$$t_1 = t_2 = t_3 = -t_0$$

$$f(\mathbf{k}) = t_0(e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_3})$$

Tendo que:

$$\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}}$$

Então, com os valores de δ_i em Eq.(2.13), temos:

$$f(\mathbf{k}) = t_0 \left(e^{iky a_0} + e^{-ia_0 \left(\frac{k_x \sqrt{3}}{2} + \frac{k_y}{2} \right)} + e^{-ia_0 \left(\frac{-k_x \sqrt{3}}{2} + \frac{k_y}{2} \right)} \right)$$

Calculando, então $|f(\mathbf{k})|^2$, temos:

$$|f(\mathbf{k})|^2 = f^*(\mathbf{k})f(\mathbf{k}) = t_0^2 \left(1 + 4 \cos \left[k_x \frac{a_0 \sqrt{3}}{2} \right] \cos \left[k_y \frac{a_0}{2} \right] + 4 \cos^2 \left[k_y \frac{a_0}{2} \right] \right), \quad (3.33)$$

Tendo que os potenciais periódica no grafeno pode ser definidos de forma arbitrária, podemos assumir que $E_{2p} = 0$ e, então, assumimos a energia de Fermi no grafeno como referência. As bandas de energia no grafeno $E^\pm(\mathbf{k})$:

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \pm t_0 \sqrt{1 + 4 \cos \left[k_x \frac{a_0 \sqrt{3}}{2} \right] \cos \left[k_y \frac{a_0}{2} \right] + 4 \cos^2 \left[k_y \frac{a_0}{2} \right]}, \quad (3.34)$$

As Energias $E^\pm(\mathbf{k})$ Eq.(3.34) formam, então, a Estrutura de Bandas do grafeno (Fig.14) composto pela as energias permitidas $E^+(\mathbf{k})$ e $E^-(\mathbf{k})$. Vemos, como destaque, a formação do arranjo hexagonal do tipo favo de mel nos pontos onde a energia se anula, caracterizando a relação da Rede Reciproca do grafeno com o seu caráter energético.

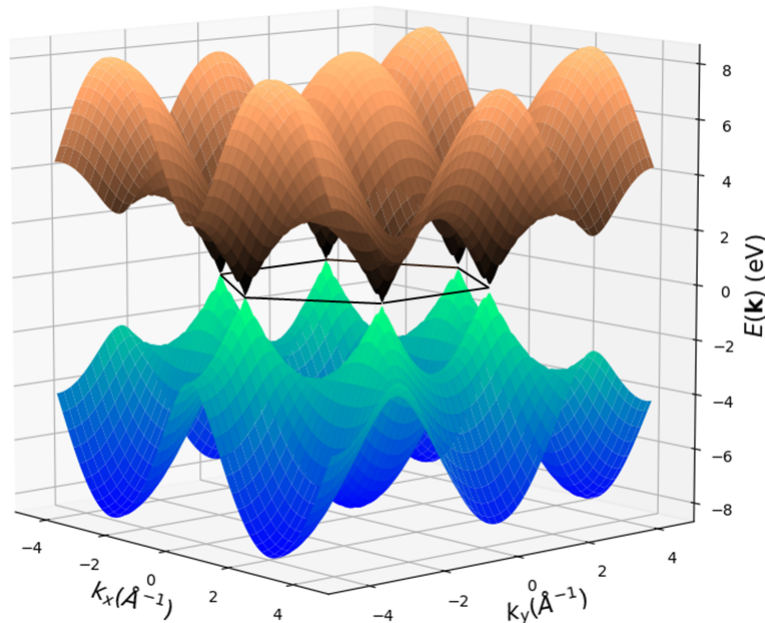


Figura 14: Estrutura de bandas do grafeno com as bandas $E^+(\mathbf{k})$ (marron) e $E^-(\mathbf{k})$ (azul), destacando o arranjo hexagonal favo de mel da rede no espaço recíproco em pontos onde a energia se anula.

Com uma representação da Estrutura de Bandas do grafeno (Fig.14) mas como curvas de nível (Fig.15-a), vemos que é notória a representação do tipo favo-de-mel com base do espaço recíproco do grafeno, logo, como o mesmo período da Rede de Bravais do grafeno para a sua célula unitária. Como na figura (Fig.11), vemos alguns pontos destacados como na rede recíproca como Γ , os vales eletrônicos K_+ e K_- , que são os pontos na regiões pretas, e o ponto intermediário M , mostrados em Eq.(2.12).

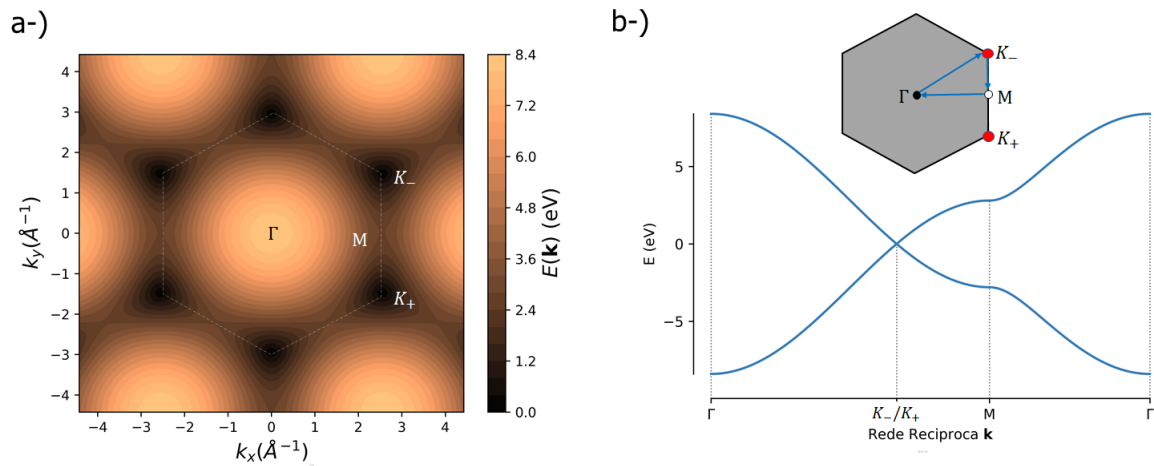


Figura 15: a-) Estrutura de bandas do grafeno com representação de curvas de nível. Notamos, de outro ponto de vista, a mencionada estrutura hexagonal do tipo favo de mel. Essa estrutura é a Primeira Zona de Brillouin, mencionada no capítulo passado de Anatomia do grafeno, que seria a célula unitária do grafeno na rede recíproca. b-) Estrutura de Bandas em função das direções na Rede Recíproca.

Com os pontos destacados na figura (Fig.15-a), podemos representar as estrutura de bandas em um simples gráfico em função das direções de vetores na rede recíproca. Tomamos tais direções como mostrado na figura (Fig.15-b) onde notamos que o ponto Γ constitui um máximo de energia e ponto como K_- ou K_+ , um mínimo de energia $E^+(\mathbf{k})$ e, para $E^-(\mathbf{k})$, temos a banda abaixo.

Na figura (Fig.14), nos pontos onde a energia $E^\pm(\mathbf{k})$ é próxima de zero, vemos um comportamento linear se assemelhando à um cone. Esse é o chamado Cone de Dirac. Essa seria a região em que iremos trabalhar com elétrons para a Dinâmica de pacotes de onda onde iremos deixar mais claro na seção de *Split Operator*.

Pelo o fato do Cone de Dirac ser uma região de baixas energias, muitas análises que fizemos até aqui mudam como, por exemplo, elétrons próximos do nível de Fermi $E^\pm(\mathbf{k}) = 0$ são mais acelerados, como velocidades próximas da velocidade de Fermi v_f e, com isso, tem-se efeitos relativísticos.

Então, é necessário que façamos alterações no nosso modelo *Tight-Binding* para podermos estudar tais efeitos e isso é assunto da próxima seção chamada de Modelo Contínuo.

3.3 Modelo Contínuo

3.3.1 Cones de Dirac

O modelo contínuo no grafeno seria uma aproximação do modelo *Tight-Binding* em séries de Taylor para primeira ordem, algo que comumente não ocorre em outros tipos de material, como o fosforeno, onde a aproximação é feita sobre as bandas de energia obtidas do modelo *Tight-Binding* é de segunda ordem, em que é também conhecida como modelo de massa efetiva [11], algo bem distinto do que seria o modelo contínuo.

Fazemos a aproximação de primeira ordem com series de Taylor nos termos da matriz do Hamiltoniano *Tight-Binding* Eq.(3.31), sendo o termo de energia *on-site* E_{2p} nulo. A aproximação é feita ao redor do Cone de Dirac, ou seja, em um dos vales eletrônicos $\mathbf{K} = K_+$ ou $\mathbf{K} = K_-$ onde iremos trabalhar com um pequena distância desses pontos representado por um vetor \mathbf{q} (Fig.16), em que representa apenas uma translação do sistema de coordenadas da Rede Reciproca para o ponto \mathbf{K} , deixando inalterado suas estruturas algébricas como sua relação com o espaço real Eq.(3.36) [16], onde ∇ é o próprio vetor gradiente no espaço real $\nabla = (\partial_x, \partial_y)$.

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}, \quad (3.35)$$

$$\mathbf{q} = -i\nabla, \quad (3.36)$$

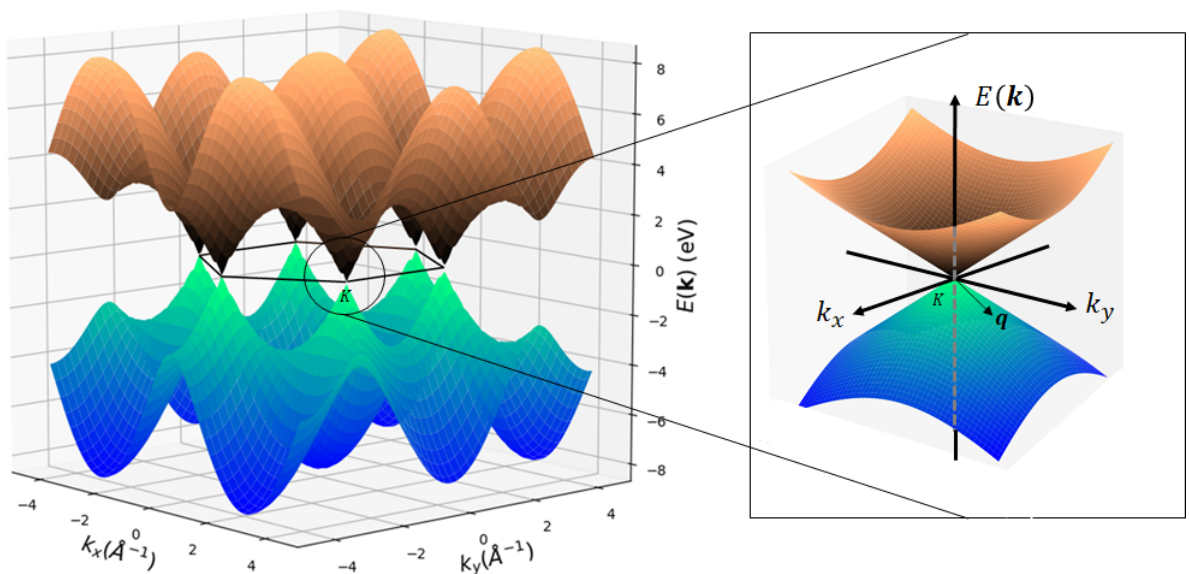


Figura 16: O Cone de Dirac na Estrutura de Bandas do grafeno para baixas energias situado na rede recíproca nos pontos $K = K_+/K_-$ onde adotamos uma pequena distância \mathbf{q} .

3.3.2 Cálculo do Modelo

$$H_{TB} = \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}$$

Substituindo $f(\mathbf{k})$, temos:

$$H_{TB} = \sum_n^3 t_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta_n} \\ e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_n} & 0 \end{pmatrix}$$

Através da equação Eq.(3.35), substituímos \mathbf{k} .

$$H_{TB} = \sum_n^3 t_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot\delta_n} \\ e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot\delta_n} & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.37)$$

A matriz acima pode ser reescrita como um produto de duas matrizes [8].

$$H_{TB} = \sum_n^3 t_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_n} \\ e^{i\mathbf{K}\cdot\delta_n} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{q}\cdot\delta_n} & 0 \\ 0 & e^{-i\mathbf{q}\cdot\delta_n} \end{pmatrix}$$

Fazemos, então, a mencionada aproximação em séries de Taylor de primeira ordem, nesse caso, para a função exponencial. Tendo que:

$$e^x \approx 1 + x$$

para x muito pequeno ($x \ll 1$), então, aproximando as exponenciais da segunda matriz pelo o fato de \mathbf{q} possuir um distância muito pequena, H_{TB} , já aproximado, é:

$$H_{TB} \approx \sum_n^3 t_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_n} \\ e^{i\mathbf{K}\cdot\delta_n} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + i\mathbf{q}\cdot\delta_n & 0 \\ 0 & 1 - i\mathbf{q}\cdot\delta_n \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

Podemos escrever a segunda matriz como:

$$\begin{pmatrix} 1 + i\mathbf{q}\cdot\delta_n & 0 \\ 0 & 1 - i\mathbf{q}\cdot\delta_n \end{pmatrix} = \mathbb{I} + i\sigma_z \mathbf{q}\cdot\delta_n, \quad (3.39)$$

onde σ_z é uma das 3 Matrizes de Pauli Eq.(3.40).

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3.40)$$

Por uma identidade dada em [8], a primeira pode ser reescrita como:

$$\begin{pmatrix} 0 & e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_n} \\ e^{i\mathbf{K}\cdot\delta_n} & 0 \end{pmatrix} = \frac{i\sigma\cdot\delta_n}{a_0} \sigma_z, \quad (3.41)$$

onde $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$.

Logo, substituímos Eq.(3.39) e Eq.(3.41) em Eq.(3.38) e fazemos as devidas operações.

$$H_{TB} \approx \sum_n^3 t_n \frac{i\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \sigma_z (\mathbb{I} + i\sigma_z \mathbf{q} \cdot \delta_n)$$

$$H_{TB} \approx \sum_n^3 t_n \left(\frac{i\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \sigma_z - \frac{\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \sigma_z \sigma_z \mathbf{q} \cdot \delta_n \right)$$

Tendo que $\sigma_z \sigma_z = \mathbb{I}$, temos:

$$H_{TB} \approx \sum_n^3 t_n \left(\frac{i\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \sigma_z - \frac{\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \mathbf{q} \cdot \delta_n \right), \quad (3.42)$$

Tendo que $t_1 = t_2 = t_3 = -t_0$, como mencionado anteriormente, temos:

$$H_{TB} \approx -t_0 \sum_n^3 \left(\frac{i\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \sigma_z - \frac{\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \mathbf{q} \cdot \delta_n \right)$$

Dividimos o Hamiltoniano H_{TB} em uma soma de dois termo H_I e H_{II} .

$$H_{TB} = H_I + H_{II}, \quad (3.43)$$

$$H_I \approx -t_0 \sum_n^3 \frac{i\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \sigma_z, \quad H_{II} \approx t_0 \sum_n^3 \frac{\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \mathbf{q} \cdot \delta_n, \quad (3.44)$$

3.3.2.1 Cálculo H_I

Calculando H_I primeiramente, temos:

$$H_I \approx -t_0 \sum_n^3 \frac{i\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \sigma_z = -\frac{it_0}{a_0} \left(\sigma \cdot \delta_1 + \sigma \cdot \delta_2 + \sigma \cdot \delta_3 \right) \sigma_z$$

Tendo as matrizes de Pauli Eq.(3.40) e os vetores primitivos da rede δ_n Eq.(2.13), calculamos o termo em parenteses acima.

$$\sigma \cdot \delta_1 + \sigma \cdot \delta_2 + \sigma \cdot \delta_3 = a_0 \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} + a_0 \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} + a_0 \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

Somando as matrizes, temos:

$$\sigma \cdot \delta_1 + \sigma \cdot \delta_2 + \sigma \cdot \delta_3 = a_0 \begin{pmatrix} 0 & i + \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2} \\ -i + \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} =$$

$$\sigma \cdot \delta_1 + \sigma \cdot \delta_2 + \sigma \cdot \delta_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \mathbb{O}$$

Logo, como a soma acima é praticamente nula (uma matriz nula \mathbb{O}), H_I também será nulo.

$$H_I \approx \mathbb{O}, \quad (3.45)$$

3.3.2.2 Cálculo H_{II}

Calculando H_{II} agora, temos:

$$H_{II} \approx t_0 \sum_n^3 \frac{\sigma \cdot \delta_n}{a_0} \mathbf{q} \cdot \delta_n = \frac{t_0}{a_0} \left(\sigma \cdot \delta_1 \mathbf{q} \cdot \delta_1 + \sigma \cdot \delta_2 \mathbf{q} \cdot \delta_2 + \sigma \cdot \delta_3 \mathbf{q} \cdot \delta_3 \right)$$

Tendo que:

$$\mathbf{q} = q_x \hat{\mathbf{x}} + q_y \hat{\mathbf{y}}$$

Resolvemos H_{II} semelhantemente à H_I em que, tendo as matrizes de Pauli Eq.(3.40) e os vetores primitivos da rede δ_n Eq.(2.13) e, então, calculamos o termo em parenteses acima.

$$\begin{aligned} \sigma \cdot \delta_1 \mathbf{q} \cdot \delta_1 + \sigma \cdot \delta_2 \mathbf{q} \cdot \delta_2 + \sigma \cdot \delta_3 \mathbf{q} \cdot \delta_3 &= (a_0)^2 \left[\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} q_y + \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \left(\frac{q_x \sqrt{3}}{2} + \frac{q_y}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \left(-\frac{q_x \sqrt{3}}{2} + \frac{q_y}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\sigma \cdot \delta_1 \mathbf{q} \cdot \delta_1 + \sigma \cdot \delta_2 \mathbf{q} \cdot \delta_2 + \sigma \cdot \delta_3 \mathbf{q} \cdot \delta_3 = (a_0)^2 \left[\begin{pmatrix} 0 & -iq_y \\ iq_y & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \frac{3q_x}{2} - \frac{iq_y}{2} \\ \frac{3q_x}{2} + \frac{iq_y}{2} & 0 \end{pmatrix} \right]$$

$$\sigma \cdot \delta_1 \mathbf{q} \cdot \delta_1 + \sigma \cdot \delta_2 \mathbf{q} \cdot \delta_2 + \sigma \cdot \delta_3 \mathbf{q} \cdot \delta_3 = (a_0)^2 \begin{pmatrix} 0 & \frac{3q_x}{2} - \frac{3iq_y}{2} \\ \frac{3q_x}{2} + \frac{3iq_y}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma \cdot \delta_1 \mathbf{q} \cdot \delta_1 + \sigma \cdot \delta_2 \mathbf{q} \cdot \delta_2 + \sigma \cdot \delta_3 \mathbf{q} \cdot \delta_3 = \frac{3(a_0)^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix}$$

Substituindo a soma em H_{II} , temos:

$$H_{II} \approx \frac{t_0}{a_0} \left(\sigma \cdot \delta_1 \mathbf{q} \cdot \delta_1 + \sigma \cdot \delta_2 \mathbf{q} \cdot \delta_2 + \sigma \cdot \delta_3 \mathbf{q} \cdot \delta_3 \right) = \frac{t_0}{a_0} \frac{3(a_0)^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix}$$

H_{II} é:

$$H_{II} \approx \frac{3t_0 a_0}{2} \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix}$$

Temos que o fator $\frac{3t_0 a_0}{2}$ pode ser dado por $\hbar v_f$ [8] em que \hbar é a constante de Planck reduzida. Então a solução final de H_{II} é:

$$H_{II} \approx \hbar v_f \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.46)$$

3.3.3 Solução Final para H_{TB}

Tendo H_I Eq.(3.45) e H_{II} Eq.(3.46), H_{TB} aproximado, definido por Eq.(3.43), onde chamamos agora de Hamiltoniano aproximado H é:

$$H \approx \hbar v_f \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.47)$$

Como podemos ver, H ainda consegue conservar aspectos do modelo *Tight-Binding* como o fato de ainda ser Hermitiano, ou seja, $H^\dagger = H$ onde \dagger é a operação caracterizada pela a transposta de um complexo conjugado de uma matriz quadrada ou operador na mecânica quântica e isso faz com que o mesmo tenha auto-valores reais [16] em que, nesse caso, são as energias $E^\pm(\mathbf{k})$.

3.3.4 Energias $E^\pm(\mathbf{k})$ para o Modelo Contínuo

Tomando a equação Eq.(3.20), calculamos as auto-energias $E(\mathbf{k})$ de H , com a matriz de *overlap* S igual a identidade \mathbb{I} Eq.(3.31).

$$[H - E(\mathbf{k})\mathbb{I}] |C\rangle = \mathbb{O}, \quad (3.48)$$

$$\det[H - E(\mathbf{k})\mathbb{I}] = 0$$

O determinante é dado como:

$$\begin{vmatrix} -E(\mathbf{k}) & \hbar v_f(q_x - iq_y) \\ \hbar v_f(q_x + iq_y) & -E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0$$

Logo o polinômio característico dos auto-valores é:

$$[E(\mathbf{k})]^2 - \hbar^2 v_f^2 (q_x^2 + q_y^2) = 0$$

Então a energia $E(\mathbf{k})$ é:

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_f \sqrt{q_x^2 + q_y^2}, \quad (3.49)$$

As energias Eq.(3.49), bem como sua equação, formam o já mencionado Cone de Dirac (Fig.16) tendo em vista que sua equação é a do cone no espaço $z = \sqrt{x^2 + y^2}$.

3.3.5 Equação de Dirac para o Grafeno

Como uma forma de simplificação, podemos representar H Eq.(3.47) em função das matrizes de Pauli como:

$$H = \hbar v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q}, \quad (3.50)$$

onde $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$. Escrevendo H como uma Equação de Schrödinger dependente do tempo, temos:

$$\begin{aligned} H |C\rangle &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |C\rangle \\ \hbar v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} |C\rangle &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |C\rangle, \end{aligned} \quad (3.51)$$

A equação Eq.(3.51) é uma equação análoga à famosa Equação de Dirac para o grafeno em que, diferente da Equação de Schrödinger para o modelo *Tight-Binding*, a de Dirac tem a capacidade de incluir efeitos semelhante à fenômenos ditos relativísticos, mais especificamente da relatividade restrita de Einstein ⁹, para baixas energias $E(\mathbf{k})$ no grafeno representados pelo o Cone de Dirac (Fig.16), em que temos uma dependência linear de energia $E(\mathbf{k})$ com relação ao vetor de momento \mathbf{k} .

A forma canônica da Equação de Dirac é dada por Eq.(3.52) em que as 3 matrizes γ^α são dadas em função das matrizes de pauli Eq.(3.40) [17] para caso o bidimensional e m seria o termo de massa de uma partícula como elétron. As derivadas ∂_α seria as convencionais derivadas do espaço real em função das coordenadas espaciais x (∂_x), y (∂_y) e o tempo t ($\frac{\partial_t}{v_f}$).

$$\begin{aligned} \gamma^\alpha &= [\gamma^1, \gamma^2, \gamma^3] = [\mathbb{I}, \sigma_x, \sigma_y] \\ (i\gamma^\alpha \partial_\alpha - m\mathbb{I}) |C\rangle &= \mathbb{O}, \end{aligned} \quad (3.52)$$

Reorganizando a equação Eq.(3.51), com base na equação de Dirac Eq.(3.52) e tendo que \mathbf{q} sendo definido por Eq.(3.36), temos:

$$\begin{aligned} \left[-i\hbar v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla - \mathbb{I} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] |C\rangle &= \mathbb{O} \\ i \left[\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y + \mathbb{I} \frac{\partial_t}{v_f} \right] |C\rangle &= \mathbb{O} \\ i [\mathbb{I}, \sigma_x, \sigma_y] \cdot \left[\frac{\partial_t}{v_f}, \partial_x, \partial_y \right] |C\rangle &= \mathbb{O} \end{aligned}$$

Tendo a presença das matrizes γ^α já apresentadas, o termo no produto escalar $\left[\frac{\partial_t}{v_f}, \partial_x, \partial_y \right]$ é na verdade ∂_α . Logo, como uma forma de escrever a equação Eq.(3.51), temos

⁹Não seria um efeito relativístico de fato por estarmos trabalhando com uma equação de Dirac modificada em relação a sua versão original relativística em que, ao invés de trabalhar com a velocidade de fermi v_f nas equações, seria a velocidade da luz c .

que a representação da Equação de Dirac no grafeno pode ser dada por:

$$i\gamma^\alpha \partial_\alpha |C\rangle = \mathbb{O}, \quad (3.53)$$

Comparando as equação Eq.(3.52) e Eq.(3.53), vemos que em Eq.(3.53) não há termo de massa m para uma partícula no grafeno e isso implica no corolário abaixo.

Corolário 1.1 *Elétrons com baixas energias no grafeno (na região do Cone de Dirac (Fig.16)) se comportam como partículas fermiônicas sem massa e com a velocidade de Fermi v_f . Tais partículas são denominadas de Férmions de Dirac sem massa [18].*

A equação Eq.(3.53) está relacionada ao Cone de Dirac situado em $\mathbf{K} = K_+$. Para obtermos para $\mathbf{K} = K_-$, tiramos o complexo conjugado de Eq.(3.53), obtendo novas matrizes γ^α , as $\gamma^{*\alpha}$ [18].

$$\begin{aligned} \gamma^{*\alpha} &= [\gamma^{*1}, \gamma^{*2}, \gamma^{*3}] = [\mathbb{I}, \sigma_x, -\sigma_y] \\ i\gamma^{*\alpha} \partial_\alpha |C\rangle &= \mathbb{O}, \end{aligned} \quad (3.54)$$

3.3.5.1 Potenciais Vetoriais e Escalares na Equação de Dirac

No Eletrodinâmica, com as Equações de Maxwell, costumamos representar um campo magnético \mathbf{B} por seu potencial vetorial $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ e o campo elétrico \mathbf{E} , não dependendo somente de $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ como também de seu potencial escalar $V(\mathbf{r})$ 19, em que:

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \\ \mathbf{E} &= -\nabla V(\mathbf{r}) - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \end{aligned}$$

Para um caso onde aplicamos um certo campo magnético \mathbf{B} no grafeno ou um potencial escalar $V(\mathbf{r})$, a equação de Dirac, como na equação Eq.(3.51) [20], fica na forma:

$$\left[v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) + V(\mathbf{r})\mathbb{I} \right] |C\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |C\rangle, \quad (3.55)$$

em que \mathbf{p} é o operador *momentum* $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ 16.

Um ponto de vista da Equação de Dirac como em Eq.(3.55) é importante pois é útil para sabermos como um dado elétron com baixas energias no grafeno se comporta na presença de campos elétricos ou magnéticos. Escrevemos, então, a equação Eq.(3.55) semelhante à Eq.(3.52) contudo, mais geral. Tendo que $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ [16], temos:

$$\begin{aligned} \left[v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \left(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A} \right) + V(\mathbf{r})\mathbb{I} \right] |C\rangle &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |C\rangle \\ \left[-i\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\nabla + i\frac{e}{\hbar}\mathbf{A} \right) + \frac{V(\mathbf{r})}{\hbar v_f}\mathbb{I} - i\frac{1}{v_f} \frac{\partial}{\partial t} \right] |C\rangle &= \mathbb{O} \end{aligned}$$

Fazendo os devidos produtos escalares, temos:

$$\begin{aligned} & \left[-i \left[\sigma_x \left(\partial_x + i \frac{e}{\hbar} A_x \right) + \sigma_y \left(\partial_y + i \frac{e}{\hbar} A_y \right) \right] + \frac{V(\mathbf{r})}{\hbar v_f} \mathbb{I} - i \frac{1}{v_f} \frac{\partial}{\partial t} \right] |C\rangle = \mathbb{O} \\ & \left[-i \left[\sigma_x \left(\partial_x + i \frac{e}{\hbar} A_x \right) + \sigma_y \left(\partial_y + i \frac{e}{\hbar} A_y \right) + \mathbb{I} \frac{1}{v_f} \frac{\partial}{\partial t} \right] + \frac{V(\mathbf{r})}{\hbar v_f} \mathbb{I} \right] |C\rangle = \mathbb{O} \\ & \left[-i \left[[\mathbb{I}, \sigma_x, \sigma_y] \cdot \left(\left[\frac{\partial}{\partial t}, \partial_x, \partial_y \right] + \left[0, i \frac{e}{\hbar} A_x, i \frac{e}{\hbar} A_y \right] \right) \right] + \frac{V(\mathbf{r})}{\hbar v_f} \mathbb{I} \right] |C\rangle = \mathbb{O} \end{aligned}$$

Por fim, temos as matrizes γ^α , as derivada ∂_α e as componentes do potencial vetor \mathbf{A} , A_α .

$$\begin{aligned} & \left[-i \gamma^\alpha \left(\partial_\alpha + i \frac{e}{\hbar} A_\alpha \right) + \frac{V(\mathbf{r})}{\hbar v_f} \mathbb{I} \right] |C\rangle = \mathbb{O} \\ & i \gamma^\alpha \left(\partial_\alpha + i \frac{e}{\hbar} A_\alpha \right) |C\rangle = \frac{V(\mathbf{r})}{\hbar v_f} |C\rangle, \end{aligned} \quad (3.56)$$

Temos uma forma mais geral da equação de Dirac Eq.(3.56) para o grafeno [21], tendo em vista a equação Eq.(3.53), em que conseguimos colocar potenciais vetoriais $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ para campos magnéticos e potenciais escalares $V(\mathbf{r})$ relativo não só a campos elétricos como também a outros de forças ou tensões conservativas ¹⁰.

Vemos que tais alterações nas propriedades eletrônicas com a inclusão desses campos podem acontecer como uma simples mudanças no *momentum*, que foi alterado $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + e\mathbf{A}$. Usaremos mais vezes as formas acima mostrada, como Eq.(3.51), principalmente na seção de grafeno sofrendo deformações (*strain*).

3.3.5.2 Auto-estados $|C\rangle$

Tomando a equação Eq.(3.48) (independente do tempo e sem potenciais) e calculamos os ket's (auto-estados) $|C\rangle$ para $\mathbf{K} = K_+$ e $\mathbf{K} = K_-$. Tendo que:

$$\hbar v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} |C\rangle = E^\pm(\mathbf{k}) |C\rangle, \quad |C\rangle = \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

Usando a equação Eq.(3.48) e as energias Eq.(3.49), chegamos em um sistema de duas equações para $\mathbf{K} = K_+$:

$$\begin{cases} \mp \hbar v_f \sqrt{q_x^2 + q_y^2} C_1 + \hbar v_f (q_x - i q_y) C_2 = 0 \\ \hbar v_f (q_x + i q_y) C_1 \mp \hbar v_f \sqrt{q_x^2 + q_y^2} C_2 = 0 \end{cases}$$

¹⁰Forças ou tensões que podem ser expressos como o gradiente de um potencial $\nabla V(\mathbf{r})$.

Simplificando, temos:

$$\begin{cases} \mp \sqrt{q_x^2 + q_y^2} C_1 + (q_x - iq_y) C_2 = 0 \\ (q_x + iq_y) C_1 \mp \sqrt{q_x^2 + q_y^2} C_2 = 0 \end{cases}$$

Dividindo ambas as equações por $\sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ temos:

$$\begin{cases} \mp C_1 + e^{-i\phi} C_2 = 0 \\ e^{i\phi} C_1 \mp C_2 = 0 \end{cases}$$

onde

$$e^{i\phi} = \frac{q_x + iq_y}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}}, \quad e^{-i\phi} = \frac{q_x - iq_y}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}}, \quad \phi = \arctan\left(\frac{q_y}{q_x}\right)$$

Pela as duas equações, temos que:

$$C_2 = \pm C_1 e^{i\phi}$$

Logo, os ket's $|C^\pm(\phi)\rangle$, já normalizados, é:

$$|C_{K_+}^\pm(\phi)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\phi} \end{pmatrix}, \quad (3.57)$$

para o vale K_+ e para o vale K_- , como é o complexo conjugado [18], temos:

$$|C_{K_-}^\pm(\phi)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i\phi} \end{pmatrix}, \quad (3.58)$$

Logo, a solução geral para um dado $\Psi(\mathbf{r}, t)$ para uma partícula no grafeno para baixas energias pode ser dado por:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi\hbar\sqrt{2}} e^{i(\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r} - E^\pm(\mathbf{k})t)} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\eta\phi} \end{pmatrix}, \quad (3.59)$$

sendo $E^\pm(\mathbf{k})$ as energias do cone de Dirac no grafeno Eq.(3.49) com a solução da parte temporal $e^{-\frac{i}{\hbar}E^\pm(\mathbf{k})t}$, η é $\eta = 1$ para o vale K_+ e $\eta = -1$ para o vale K_- e, por fim, \mathbf{p}_0 seria o *momentum* da partícula representada por Ψ .

O *momentum* \mathbf{p}_0 é fixo pela a própria lei de conservação do momento em que, quando não há nenhuma interferência externa com forças ou potenciais V , a variação do *momentum* é nula. \mathbf{p}_0 trata-se de um vetor localizado no espaço recíproco do grafeno e é dependente do pequeno vetor \mathbf{q} ($\mathbf{p}_0 = \hbar\mathbf{q}$) que está bastante próximo do vértice do cone de Dirac (Fig.16).

Para cada um dos vales $\mathbf{K} = K_+$ ou $\mathbf{K} = K_-$, temos duas soluções possíveis \pm .

Essas duas soluções foi consequência do trabalho do físico P. A. M Dirac ¹¹ responsável pela a equação Eq.(3.52).

As duas soluções que Dirac encontrou através de sua equação, tendo uma dispersão de energia $E^\pm(\mathbf{k})$ que forma os Cones de Dirac (Fig.16), viu-se que uma diz respeito a banda superior, para o sinal + (marron), e a outra, para a banda inferior, sinal – (azul), onde ambas são simétricas quanto suas características. Dirac sabia que a banda positiva (marron) de energia estava relacionado à elétrons, contudo, não se sabia qual partícula se relaciona com a banda inferior (marron), que até então era previsto uma carga positiva para mesma de módulo igual ao do elétron.

Então Dirac cunhou tal partícula até então desconhecida de anti-partícula que, no caso do elétron, é pósitron, que foi descoberto um pouco depois da publicação de sua equação em 1932.

Na próxima seção, iremos ver, de forma aplicada, como o modelo contínuo do *Tight-Binding*, através da Equação de Dirac, constitui a dinâmica de elétrons em que feito através de um método denominado *Split Operator*.

¹¹Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) foi um físico britânico que trabalhou com Mecânica quântica e foi o responsável, não só pela a predição da anti-matéria como também pela a criação da Eletrodinâmica Quântica.

4 EVOLUÇÃO TEMPORAL

Na seção passada, vimos o comportamento de estados eletrônicos no diz respeito à sua energia quando possui o *momentum* \mathbf{q} bastante próximos do ponto $\mathbf{K} = K_+/K_-$ onde está situado o Cone de Dirac Fig.16.

Supondo, então, que temos um dado vetor de estado $|\Psi\rangle$ em região de baixas energias no grafeno, é necessário que saibamos como $|\Psi(t_0)\rangle$ se comporta em tempos posteriores à t_0 , ou seja, em um tempo t , $|\Psi(t)\rangle$ e assim conseguimos entender a evolução temporal de vetores de estados que podem representar não só elétrons como também outras partículas.

4.1 O Operador de Evolução Temporal $\hat{U}(t_0, t)$

Tomando a Equação de Schrödinger dependente do tempo em função do operador Hamiltoniano \hat{H} ¹ para o estado $|\Psi(t)\rangle$, temos:

$$\hat{H}|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle$$

Multiplicando em ambos os lados pelo o bra $\langle \mathbf{r}|$, que representa um vetor de estado para o espaço real na coordenada \mathbf{r} .

$$\langle \mathbf{r}|\hat{H}|\Psi(t)\rangle = i\hbar \langle \mathbf{r}|\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle, \quad (4.1)$$

Tendo que \hat{H} é Hermitiano, então o mesmo atua em $\langle \mathbf{r}|$. Sendo que \hat{H} é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}(\hat{\mathbf{p}}) + \hat{V}(\hat{\mathbf{r}})$$

em que $\hat{T}(\hat{\mathbf{p}})$ é o operador energia cinética em função do operador *momentum* $\hat{\mathbf{p}}$ e $\hat{V}(\hat{\mathbf{r}})$ o operador energia potencial em função do operador posição $\hat{\mathbf{r}}$. Tendo que H atuando em $\langle \mathbf{r}|$, temos:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}|\hat{H} &= \langle \mathbf{r}| \left(\hat{T}(\hat{\mathbf{p}}) + \hat{V}(\hat{\mathbf{r}}) \right) \\ &= \langle \mathbf{r}|\hat{T}(\hat{\mathbf{p}}) + \langle \mathbf{r}|\hat{V}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= T(\mathbf{p}) \langle \mathbf{r}| + V(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r}| \\ &= \left(T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{r}) \right) \langle \mathbf{r}| \\ &= H \langle \mathbf{r}|, \end{aligned} \quad (4.2)$$

¹Sendo \hat{H} definido no espaço de Hilbert.

onde H seria o auto-valor do operador Hamiltoniano \hat{H} ². Substituindo $\langle \mathbf{r} | \hat{H}$ em Eq.(4.1), temos:

$$H \langle \mathbf{r} | \Psi(t) \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r} | \Psi(t) \rangle$$

implicando, então, na convencional Equação de Schrödinger no espaço real, ou seja, fora do espaço de abstrato Hilbert, onde mora os vetores de estados como $|\Psi(t)\rangle$ e operadores como \hat{H} .

$$H\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r},t), \quad (4.3)$$

em que $\langle \mathbf{r} | \Psi(t) \rangle = \Psi(\mathbf{r},t)$.

Com isso, para o cálculo do $\Psi(\mathbf{r},t)$ em um tempo posterior, dividimos ambos os lados da equação Eq.(4.3) por $\Psi(\mathbf{r},t)$.

$$\frac{1}{\Psi(\mathbf{r},t)} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r},t) = -\frac{i}{\hbar} H$$

Integrando no tempo do instante t_0 à um tempo posterior t , temos:

$$\int_{t_0}^t \frac{1}{\Psi(\mathbf{r},t')} \frac{\partial}{\partial t'} \Psi(\mathbf{r},t') dt' = - \int_{t_0}^t \frac{i}{\hbar} H dt'$$

Supondo que H seja dependente do tempo, $H \equiv H(t)$, temos:

$$\ln[\Psi(\mathbf{r},t)] - \ln[\Psi(\mathbf{r},t_0)] = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt'$$

$$\ln[\Psi(\mathbf{r},t)] = \ln[\Psi(\mathbf{r},t_0)] - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt'$$

Chegamos em $\Psi(\mathbf{r},t)$ para um tempo posterior t .

$$\Psi(\mathbf{r},t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt'} \Psi(\mathbf{r},t_0) = \hat{U}(t_0,t) \Psi(\mathbf{r},t_0)$$

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \hat{U}(t_0,t) \Psi(\mathbf{r},t_0), \quad (4.4)$$

Então, o Operador de Evolução Temporal $\hat{U}(t_0,t)$ é:

$$\hat{U}(t_0,t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt'}, \quad (4.5)$$

Se H for independente do tempo, temos:

$$\hat{U}(t_0,t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H \Delta t}, \quad (4.6)$$

² T sendo o operador energia cinética convencional $T = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}$ e o potencial $V(\mathbf{r})$, também convencional. Ambos são "auto-valores", quando aplicado em $\langle \mathbf{r} |$, de suas respectivas representações de operadores no espaço de Hilbert \hat{T} e \hat{V} que são Hermitianos, obrigatoriamente, para que \hat{H} também seja. \mathbf{r} seria a coordenada no espaço real e \mathbf{p} , por se tratar de *momentum*, é a coordenada no espaço recíproco.

em que $\Delta t = t - t_0$.

Temos então as duas formas do operador de evolução temporal $\widehat{U}(t_0, t)$ Eq.(4.5) e Eq.(4.6) onde diferem quanto a dependência do hamiltoniano H no tempo. Como o Hamiltoniano que iremos usar é como na equação Eq.(3.55), por ser independente do tempo, usaremos o operador Eq.(4.6).

4.2 A técnica *Split Operator*

Tendo primeiramente um estado em um dado tempo t_0 , $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$, queremos conhecê-lo em um dado instante posterior a t como $t = t_0 + \Delta t$, logo $\Psi(\mathbf{r}, t = t_0 + \Delta t)$, que é a sua evolução temporal usando o operador $\widehat{U}(t_0, t)$.

A técnica *Split Operator* se baseia em um método de multiplicarmos, computacionalmente, o operador de evolução temporal $\widehat{U}(t_0, t)$ em um dado Ψ que representa um elétron no grafeno e obter-lo em um tempo posterior (dinâmica). É importante fazermos essa distinção de uma simples multiplicação pois estamos trabalhando com operadores, não no espaço de Hilbert mas operadores normais que podem envolver não só matrizes como também derivadas, como o operador energia cinética $T(\mathbf{p})$ Eq.(4.2). Logo, em muitas vezes, não se trata de produtos meramente comutativos.

Sabendo que $H = T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{r})$ como na equação Eq.(4.2), expandimos uma exponencial do tipo $e^{\lambda(\widehat{A} + \widehat{B})}$, em que \widehat{A} e \widehat{B} são operadores, até a 3ª ordem de λ [22].

$$e^{\lambda(\widehat{A} + \widehat{B})} \approx S(\widehat{A}, \widehat{B}, \lambda) + S'(\widehat{A}, \widehat{B}, \lambda) + \mathcal{O}(\lambda^4)$$

em que S e S' são ³:

$$S(\widehat{A}, \widehat{B}, \lambda) = e^{\frac{\lambda}{2}\widehat{A}} e^{\lambda\widehat{B}} e^{\frac{\lambda}{2}\widehat{A}}, \quad S'(\widehat{A}, \widehat{B}, \lambda) = \frac{1}{24}[\widehat{A} + 2\widehat{B}, [\widehat{A} + \widehat{B}]]\lambda^3$$

Calculando o comutador $[A + 2B, [A + B]]$, temos:

$$\begin{aligned} [\widehat{A} + 2\widehat{B}, [\widehat{A} + \widehat{B}]] &= [\widehat{A}, [\widehat{A} + \widehat{B}]] + 2[\widehat{B}, [\widehat{A} + \widehat{B}]] \\ &= \widehat{A}[\widehat{A} + \widehat{B}] - [\widehat{A} + \widehat{B}]\widehat{A} + 2\widehat{B}[\widehat{A} + \widehat{B}] - 2[\widehat{A} + \widehat{B}]\widehat{B} \\ &= \widehat{A}^2 + \widehat{A}\widehat{B} - \widehat{A}^2 - \widehat{B}\widehat{A} + 2\widehat{B}\widehat{A} + 2\widehat{B}^2 - 2\widehat{A}\widehat{B} - 2\widehat{B}^2 \\ &= \widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A} + 2\widehat{B}\widehat{A} - 2\widehat{A}\widehat{B} \\ &= \widehat{B}\widehat{A} - \widehat{A}\widehat{B} \\ &= [\widehat{B}, \widehat{A}] \end{aligned} \tag{4.7}$$

³A operação $[v, w]$ é conhecido como comutador na mecânica quântica onde v e w são operadores. $[v, w]$ é dado por $[v, w] = vw - wv$.

Para representar H , como na equação Eq.(4.2), fazemos $\widehat{A} = V(\mathbf{r})$ e $\widehat{B} = T(\mathbf{p})$. Com isso, resolvemos Eq.(4.7), temos:

$$[\widehat{B}, \widehat{A}] = [T, V]$$

Como $V = H - T$ pela a equação Eq.(4.2), temos

$$\begin{aligned} [T, V] &= [T, H - T] \\ &= [T, H] - [T, T] \\ &= [T, H] \end{aligned}$$

em que $[T, T]$ é nulo. Como a energia cinética T sempre vai comutar com o Hamiltoniano H , então:

$$[T, H] = 0$$

Logo, $e^{\lambda(\widehat{A}+\widehat{B})}$ aproximado para $\lambda = -\frac{i}{\hbar}\Delta t$, $\widehat{A} = V(\mathbf{r})$ e $\widehat{B} = T(\mathbf{p})$, com $S' = 0$, temos:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{\hbar}(V(\mathbf{r})+T(\mathbf{p}))\Delta t} &\approx S(T(\mathbf{p}), V(\mathbf{r}), -\frac{i}{\hbar}\Delta t) + \mathcal{O}\left[\left(-\frac{i}{\hbar}\Delta t\right)^3\right] \\ e^{-\frac{i}{\hbar}H\Delta t} &\approx e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}T\Delta t} e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t} + \mathcal{O}\left[\left(-\frac{i}{\hbar}\Delta t\right)^3\right], \end{aligned} \quad (4.8)$$

onde tomamos o erro \mathcal{O} da ordem de λ^3 com a aproximação de 2ª ordem S .

A equação Eq.(4.8) consiste na aproximação de segunda ordem feito por M. Suzuki, publicado em 1990 [23] para teoria de muitos corpos e simulações usando Monte Carlo. Desprezando o erro \mathcal{O} , podemos simplesmente, representar o operador de evolução temporal como:

$$\widehat{U}(t_0, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H\Delta t} \approx e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}T\Delta t} e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t}, \quad (4.9)$$

A equação Eq.(4.9) é a base para a técnica *Split Operator*, onde seu algoritmo tem a forma da figura Fig.17 onde o operador de evolução temporal é aplicado N vezes, por exemplo.

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t_0 + N\Delta t) &= [\widehat{U}(t_0, t)]^N \Psi(\mathbf{r}, t_0) \\ \Psi(\mathbf{r}, t_0 + N\Delta t) &\approx \left[e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}T\Delta t} e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t} \right]^N \Psi(\mathbf{r}, t_0), \end{aligned} \quad (4.10)$$

Dado um $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$, multiplicamos, primeiramente pelo o termo de energia potencial $e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t}$ e formamos função:

$$\alpha(\mathbf{r}, t_0) = e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t} \Psi(\mathbf{r}, t_0)$$

Em seguida, fazemos uma Transformada rápida de Fourier (FFT) em $\alpha(\mathbf{r}, t_0)$ para

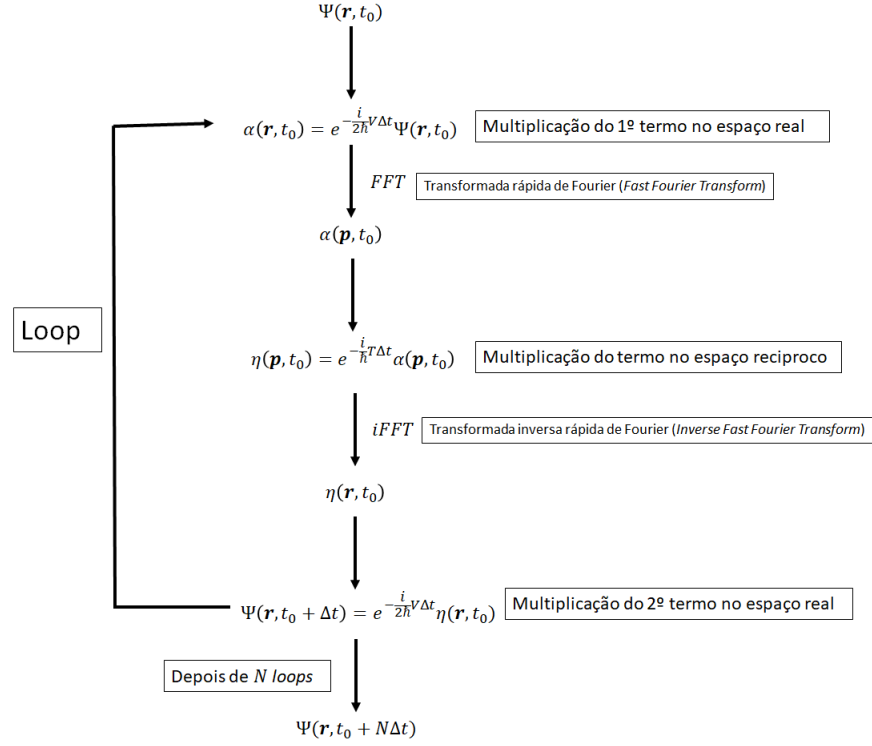


Figura 17: Algoritmo da técnica *Split Operator*

o espaço recíproco de \mathbf{p} ⁴.

$$\alpha(\mathbf{p}, t_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \alpha(\mathbf{r}, t_0) d^2\mathbf{r}$$

Tendo então a FFT de $\alpha(\mathbf{r}, t_0)$, $\alpha(\mathbf{p}, t_0)$, multiplicamos pelo o termo $e^{-\frac{i}{\hbar}T\Delta t}$ em que T está no espaço recíproco $T \equiv T(\mathbf{p})$.

$$\eta(\mathbf{p}, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}T\Delta t} \alpha(\mathbf{p}, t_0)$$

Com isso, fazemos a Transformada rápida inversa de Fourier (iFFT) em $\eta(\mathbf{p}, t_0)$ e voltamos para o espaço real.

$$\eta(\mathbf{r}, t_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \eta(\mathbf{p}, t_0) d^2\mathbf{p}$$

Por ultimo, multiplicamos $\eta(\mathbf{r}, t_0)$ pelo o ultimo termo do espaço real $e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t}$ e obtemos $\Psi(\mathbf{r}, t_0 + \Delta t)$.

$$\Psi(\mathbf{r}, t_0 + \Delta t) = e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t} \eta(\mathbf{r}, t_0)$$

Repetindo esse processo mais $N - 1$ vezes, como no *Loop* na figura Fig.17, chegamos no $\Psi(\mathbf{r}, t_0 + N\Delta t)$. O uso de transformadas de Fourier é bastante útil na multiplicação pelo

⁴Lembrando que espaço real e recíproco remetem à redes reais e recíprocas, respectivamente, no grafeno

o termo cinético $e^{-\frac{i}{\hbar}T\Delta t}$ tendo que T , por está no espaço recíproco, pode representar derivadas o que não seria muito interessante para o cálculo, computacionalmente falando.

4.2.1 Hamiltoniano de Dirac no *Split Operator*

Adotaremos nas próximas seções o Hamiltoniano de Dirac H como na equação Eq.(3.55) que, por ser mais geral, aborda vários aspectos que iremos ver no grafeno.

$$H = v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) + V(\mathbf{r})\mathbb{I}, \quad (4.11)$$

Fazemos, então, H composto por uma parte no espaço recíproco $H_{\mathbf{p}}$ e outra parte no espaço real $H_{\mathbf{r}}$, todos mostrados abaixo.

$$\begin{aligned} H &= H_{\mathbf{p}} + H_{\mathbf{r}} \\ H_{\mathbf{p}} &= v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \quad H_{\mathbf{r}} = v_f e \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A} + V(\mathbf{r})\mathbb{I}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

O operador de evolução temporal Eq.(4.6) para o Hamiltoniano de Dirac seria como:

$$\begin{aligned} \widehat{U}(t_0, t) &= e^{-\frac{i}{\hbar}H\Delta t} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}(H_{\mathbf{p}}+H_{\mathbf{r}})\Delta t} \\ &\approx e^{-\frac{i}{2\hbar}H_{\mathbf{r}}\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}H_{\mathbf{p}}\Delta t} e^{-\frac{i}{2\hbar}H_{\mathbf{r}}\Delta t} \end{aligned} \quad (4.13)$$

onde $H_{\mathbf{p}}$ e $H_{\mathbf{r}}$, dados em Eq.(4.12), remetem, respectivamente, aos espaços recíproco e real, assim como $T(\mathbf{p})$ e $V(\mathbf{r})$ na equação Eq.(4.9). Reescrevemos o operador $\widehat{U}(t_0, t)$ como:

$$\widehat{U}(t_0, t) \approx M_{\mathbf{r}} M_{\mathbf{p}} M_{\mathbf{r}}$$

em que $M_{\mathbf{r}}$ e $M_{\mathbf{p}}$ são:

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{r}} &= e^{-\frac{i}{2\hbar}H_{\mathbf{r}}\Delta t}, \quad M_{\mathbf{p}} = e^{-\frac{i}{\hbar}H_{\mathbf{p}}\Delta t} \\ M_{\mathbf{r}} &= e^{-\frac{iv_f e \Delta t}{2\hbar} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}} e^{-\frac{i}{2\hbar} V \mathbb{I} \Delta t}, \quad M_{\mathbf{p}} = e^{-\frac{iv_f \Delta t}{\hbar} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

As exponenciais como operações usando as matrizes de Pauli Eq.(3.40) do tipo $e^{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S}}$ podem ser representadas com a identidade [20][24]:

$$e^{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S}} = \cos(S)\mathbb{I} + i \frac{\sin(S)}{S} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S}), \quad (4.15)$$

onde \mathbf{S} seria um vetor como \mathbf{p} e \mathbf{A} e S o seu módulo $S = |\mathbf{S}|$, sendo $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$. A equação Eq.(4.15) ainda pode ser escrita como:

$$e^{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S}} = \cos(S)\mathbb{I} + i \frac{\sin(S)}{S} \begin{pmatrix} 0 & S_x - iS_y \\ S_x + iS_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

onde S_x e S_y são componentes de \mathbf{S} . Logo, as matrizes $M_{\mathbf{r}}$ e $M_{\mathbf{p}}$ podem ser escritas como:

$$M_{\mathbf{r}} = \left[\cos(A')\mathbb{I} + i\frac{\sin(A')}{A'} \begin{pmatrix} 0 & A'_x - iA'_y \\ A'_x + iA'_y & 0 \end{pmatrix} \right] e^{-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t}, \quad (4.17)$$

$$M_{\mathbf{p}} = \cos(p')\mathbb{I} + i\frac{\sin(p')}{p'} \begin{pmatrix} 0 & p'_x - ip'_y \\ p'_x + ip'_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.18)$$

em que \mathbf{A}' e \mathbf{p}' são dados por:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= -\frac{v_f e \Delta t}{2\hbar} \mathbf{A}, & A' &= |\mathbf{A}'| = \frac{v_f e \Delta t}{2\hbar} |\mathbf{A}| \\ \mathbf{p}' &= -\frac{v_f \Delta t}{\hbar} \mathbf{p}, & p' &= |\mathbf{p}'| = \frac{v_f \Delta t}{\hbar} |\mathbf{p}| \end{aligned}$$

Tendo as a forma das matrizes $M_{\mathbf{r}}$ e $M_{\mathbf{p}}$ Eq.(4.17) e Eq.(4.18), temos que, depois do operador de evolução temporal $\widehat{U}(t_0, t)$ sendo redefinido, um dado $\Psi(\mathbf{r}, t)$ (dado em Eq.(3.59)) em um tempo posterior $\Psi(\mathbf{r}, t + \Delta t)$, pode ser dado por:

$$\Psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) \approx M_{\mathbf{r}} M_{\mathbf{p}} M_{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (4.19)$$

Nas próximas duas seções, veremos a aplicação do operador de evolução temporal, como mostrado em Eq.(4.19), em duas situações para o grafeno: um simples camada e um camada deformada. Nessas duas situações, usaremos Ψ 's iniciais iguais Eq.(3.59), no que diz respeito a sua forma, e veremos seu comportamento de amplitude de probabilidade e de trajetórias médias frente a um cenário normal e outro com uma perturbação no grafeno, sendo ambos os caso tendo sua dinâmica de evolução temporal realizada pela a técnica *Split Operator*, cujo seu algoritmo é mostrado na figura Fig.17.

5 DINÂMICA DE PACOTE DE ONDA NO GRAFENO NA MONOCAMADA

5.1 Modelo Teórico

5.1.1 Definição do pacote de onda gaussiano

No século XX, vimos os desdobramentos da mecânica quântica à respeito da natureza ondulatória e corpuscular¹ do elétron postulada por De Broglie² em sua tese de doutorado em 1924. De Broglie postulou que as orbitas desempenhadas pelos elétrons ao redor do núcleo atômico são tais que a equação:

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad (5.1)$$

deve ser satisfeita, onde p seria o *momentum* do comportamento corpuscular do elétron e λ o comprimento de onda relativo a sua natureza ondulatória, unindo, então os dois mundos: corpuscular e ondulatório para o elétron.

Com isso, De Broglie também postulou que o comportamento ondulatório eletrônico seria proporcional à chamada onda piloto dada como $e^{i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}}$ em que \mathbf{p}_0 seria não somente o *momentum* da partícula como também implica na direção de propagação de sua onda, semelhante à Eq.(3.59).

A natureza corpuscular e ondulatória foi também discutida para a luz onde se acreditava que a mesma só possuía uma natureza corpuscular que foi uma teoria proposta por Newton no século XVII. Foi somente em 1801 que Thomas Young³, através de seus experimentos com dupla fenda, descobriu que duas fontes luminosas próximas uma da outra se interferem construtivamente e destrutivamente [25], ou seja, geram padrões de interferência semelhante à pequenas ondas próximas na superfície da água feita com a ponta de um dedo ou como fontes sonoras próximas, em que o som também possui essa capacidade.

Depois das Equações de Maxwell em meados de 1865, na virada do século em 1900, Max Planck⁴ provou a natureza corpuscular da luz em que a radiação de corpos negros (o brilho de metais por exemplo) é emitida por um conjunto de "pacotes energéticos" sendo cada um com energia hf , sendo f a frequência da radiação. Planck cunhou o nome de seus pacotes de *quantum* e ele os enxergou como a parte fundamental (indivisível) da radiação de corpo negro. Hoje sabemos que essa parte fundamental consiste no fóton, o *quantum* da radiação de corpo

¹Comportamento de partícula (corpúsculo).

²Louis de Broglie (1892-1987) foi um físico francês ganhador do premio Nobel de 1929 pela descoberta da natureza ondulatório do elétron.

³Thomas Young (1773-1829) foi um físico, médico e egiptólogo do Reino Unido conhecido pelo seu famoso experimento da dupla fenda com a luz, observando seus padrões de interferência.

⁴Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947) foi um físico alemão que, graças à sua teoria sobre o corpo negro, ficou conhecido como o pai da teoria quântica, sendo laureado em 1918 com o prêmio Nobel.

negro e do campo eletromagnético de Maxwell, ou seja, da própria luz.

Tendo a natureza corpuscular não só do elétron como também da luz, é necessário que, como partículas, estejam bem localizadas ou seja, não fiquem dispersas no espaço. Para isso, sendo que partículas possui *momentum* \mathbf{p}_0 como na onda piloto de De Broglie, fazemos com que sua função de onda no espaço recíproco $\phi(\mathbf{p})$ (Eq.(5.2)) seja um gaussiana com o ponto médio no seu *momentum* \mathbf{p}_0 , e comprimento de $\frac{1}{\alpha}$.

$$\phi(\mathbf{p}) = A e^{-\frac{\alpha^2 |\mathbf{p} - \mathbf{p}_0|^2}{\hbar^2}}, \quad (5.2)$$

Para obtermos a $\psi(\mathbf{r})$ no espaço real, fazemos a transformada de Fourier de $\phi(\mathbf{p})$, tal como:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2\hbar^2\pi} \int_{\Omega} e^{i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} \phi(\mathbf{p}) d^2\mathbf{p} \\ &= \frac{A}{2\hbar^2\pi} \int_{\Omega} e^{i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} e^{-\frac{\alpha^2 |\mathbf{p} - \mathbf{p}_0|^2}{\hbar^2}} d^2\mathbf{p} \\ &= \frac{A}{2\hbar^2\pi} e^{i\frac{\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} \int_{\Omega} e^{i\frac{\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} e^{-\frac{\alpha^2 |\mathbf{u}|^2}{\hbar^2}} d^2\mathbf{u} \\ &= \frac{A}{2\hbar^2\pi} e^{i\frac{\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{u_x x}{\hbar}} e^{-\frac{\alpha^2 u_x^2}{\hbar^2}} du_x \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{u_y y}{\hbar}} e^{-\frac{\alpha^2 u_y^2}{\hbar^2}} du_y \right] \\ &= \frac{A}{2\hbar^2\pi} e^{i\frac{\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} \left(\frac{\hbar\pi}{\alpha} \right) e^{-\frac{x^2+y^2}{4\alpha^2}} \\ &= \frac{A}{2\hbar\alpha} e^{i\frac{\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} e^{-\frac{|\mathbf{r}|^2}{4\alpha^2}}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

Em Eq.(5.3), temos a função de onda da partícula no espaço real $\psi(\mathbf{r})$ que é de fato o Pacote de Onda, onde A é sua normalização. Note que $\psi(\mathbf{r})$ é proporcional à onda piloto de De Broglie $e^{i\frac{\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}$, contudo, a sua amplitude é modulada pela a função gaussiana $e^{-\frac{|\mathbf{r}|^2}{4\alpha^2}}$ Fig.18, fazendo com que a partícula fique localizada para distâncias \mathbf{r} grandes no espaço, funcionando como uma função envelope. Temos algo semelhante às funções de Wannier ϕ vistas no modelo *Tight-Binding* para as funções de Bloch, como nas equações Eq.(3.3) e Eq.(3.4)⁵.

Vemos que $\phi(\mathbf{p})$, pela a conservação do momento, sempre vai se manter a mesma com o passar do tempo, salvo a ocorrência de uma influência externa como uma força. Por outro lado, o pacote de onda no espaço real $\psi(\mathbf{r})$, que também é gaussiano, tem a liberdade de se mover no espaço graças à onda piloto de De Broglie. Veremos a propagação desse pacote de onda no espaço real realizado com aplicação do *Split Operator*, visto no capítulo 4.

⁵Em que atinge o valor máximo na regiões próximas à um átomo de carbono no grafeno e vai à zero para maiores distâncias do átomo de carbono.

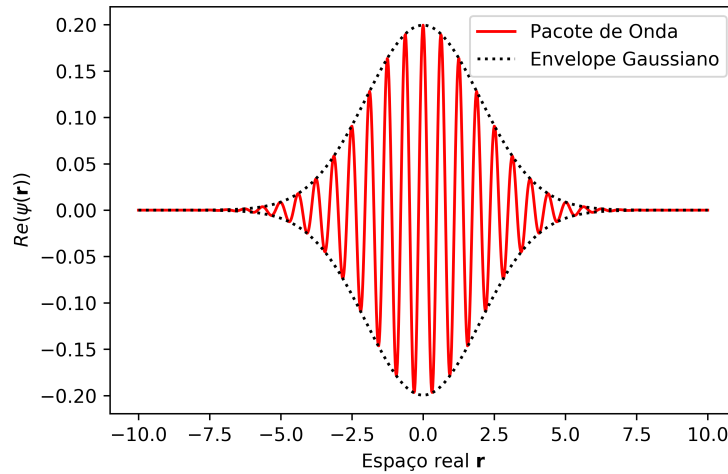


Figura 18: Representação da parte real $\Re(\psi(\mathbf{r}))$ para um pacote de onda em uma dimensão. Note a onda (vermelho) no interior do envelope tendo sua amplitude modulada pela a função gaussiana (preto). Vemos que, aumentando a distância, vemos que a onda não vai à zero graças ao limitador que é a função envelope.

5.1.2 Pacote de onda no grafeno

Agora, tomamos a mesma ideia de partículas localizadas no espaço mas para o grafeno. Sabendo que as auto-funções são dadas por Eq.(3.59) para baixas energias usando o Hamiltoniano de Dirac Eq.(4.11), um pacote de onda gaussiano no grafeno, assim como em Eq.(5.3), pode ser representado [1] por:

$$\Psi(\mathbf{r}, t_0) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|^2}{2\sigma^2}} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

no instante inicial $t_0 = 0$ em que σ seria seu comprimento de onda, \mathbf{k}_0 o valor e a direção do seu vetor de onda (onde $\mathbf{p}_0 = \hbar\mathbf{k}_0$) e \mathbf{r}_0 o centro do pacote ou seu ponto médio no espaço real. C_1 e C_2 são os chamados *pseudo-spins*⁶ em que podem assumir valores semelhantes as auto-funções (Eq.(3.57) e Eq.(3.58)), podendo ser $C_1 = 1$ e C_2 assumindo os valores $C_2 = [0, 1, i]$ [1]⁷.

Como, neste caso, estamos considerando uma simples camada de grafeno como Fig.4-a, então não temos perturbações feitas por potenciais vetores \mathbf{A} ou escalares $V(\mathbf{r})$, levando o Hamiltoniano a ser como:

$$H = \hbar v_f \sigma_p \cdot \mathbf{k}, \quad (5.5)$$

⁶A solução padrão para o vetor de estado $|C\rangle$ na equação de Dirac original na relatividade restrita seria o chamado *spinor* que consiste em uma combinação linear dos *spin's up e down*, no caso do elétron, através das constantes C_1 e C_2 . Como o vetor de estado $|C\rangle$, nesse caso, está relacionado com características geométricas no que diz respeito à sub-rede A e B do grafeno (Eq.(3.11)) ao invés do *spin*, nos referimos à $|C\rangle$ como um *pseudo-spinor* ou *pseudo-spin*.

⁷Com base nos auto-estados na equação Eq.(3.59) obtidos para o vetor de estado $|C\rangle$.

onde \mathbf{k} seria um vetor no espaço recíproco do grafeno próximo ao vértice do Cone de Dirac (como \mathbf{q} Fig.16) em que \mathbf{k} está em função do *momentum* ($\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$) e σ_p seria as matrizes de Pauli $\sigma_p = (\sigma_x, \sigma_y)$. Tendo Eq.(5.5), na técnica *Split Operator* se resumiria a multiplicação da matriz M_p Eq.(4.18) em $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ tendo em que M_r é praticamente a matriz identidade $M_r = \mathbb{I}$ por não ter potenciais \mathbf{A} e $V(\mathbf{r})$.

5.2 Resultados

Tomando o pacote de onda Eq.(5.4) em uma camada de grafeno com dimensões $1024nm \times 1024nm$, adotamos para simulação de propagação no tempo com os valores [1] na tabela 2, com o comprimento da gaussiana σ , os possíveis valores de C_1 e C_2 , sua posição \mathbf{r}_0 tomado na origem. Para \mathbf{k}_0 tomando uma polarização vertical, direção do eixo y , com o módulo k_0 , implicando em uma energia $E = \hbar v_f k_0 = 0.548 eV$, bastante próximo do vértice do cone de Dirac Fig.16.

Constantes	Valores
σ	$2nm$
\mathbf{r}_0	$(0, 0)$
\mathbf{k}_0	$(0, k_0)$
k_0	$0.6nm^{-1}$
C_1	1
C_2	$[0, 1, i]$

Tabela 2: Tabela com os valores usados no pacote onda Eq.(5.4) para σ , \mathbf{k}_0 , \mathbf{r}_0 , C_1 e C_2 . Vemos que para C_2 , temos 3 valores diferentes que veremos aplicados nas próximas seções [1].

Tendo que o Hamiltoniano H na forma da Eq.(5.5) escrito em termos das matrizes de Pauli, implica em $M_r = \mathbb{I}$ Eq.(4.17). Aplicando a técnica *Split Operator*, $\Psi(\mathbf{r}, t_0 + \Delta t)$ pode ser dado por:

$$\Psi(\mathbf{r}, t_0 + \Delta t) = M_p \Psi(\mathbf{r}, t_0), \quad (5.6)$$

usando todo o algoritmo relativo à técnica mostrado na figura Fig.17, com as transformadas de Fourier. Para este caso adotamos o passo temporal Δt com o valor $\Delta t = 0.1 fs$ em que fs significa *femtosegundo* ($10^{-15} s$), ou seja, uma unidade temporal muito pequena, o que acontece pelo o fato do elétron estar com a velocidade de Fermi v_f ($\frac{1}{100}$ da velocidade da luz c) em baixas energias no grafeno.

Tomando os valores de σ , \mathbf{k}_0 , \mathbf{r}_0 e os valores de C_1 e C_2 , propagamos o pacote de onda Eq.(5.4), tomando a densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2$ em alguns instantes do tempo posteriores,

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2 = \Psi^\dagger \Psi, \quad (5.7)$$

5.2.1 $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$

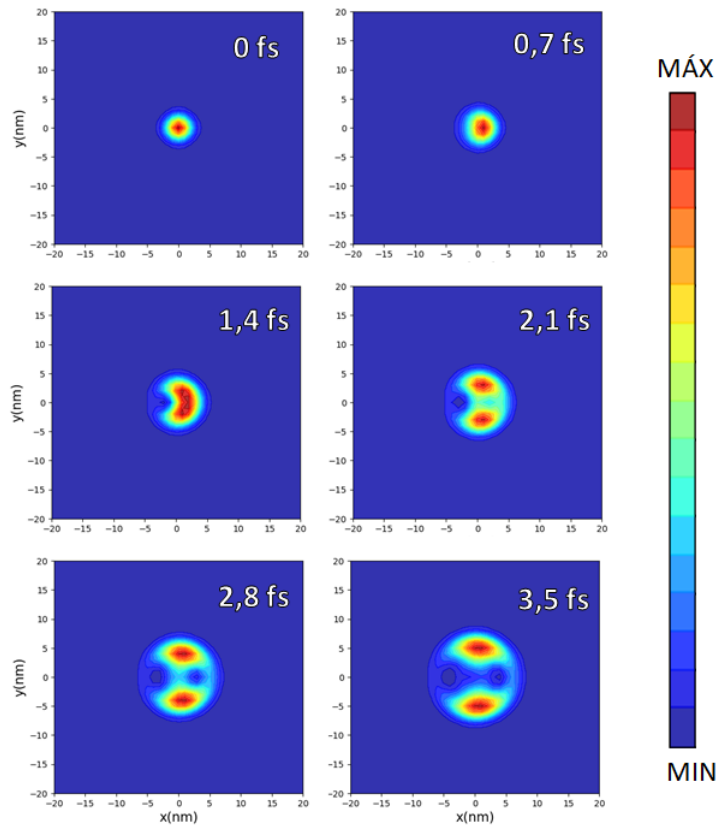


Figura 19: Densidade de probabilidade de $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2$ Eq.(5.7) com $\sigma = 2nm$, $\mathbf{k}_0 = (0, 0.6nm^{-1})$ e $\mathbf{r}_0 = (0, 0)$ para $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$, em que $t = 0fs$ temos a densidade de probabilidade do pacote de onda inicial Eq.(5.4).

Na figura Fig.19 apresentamos a densidade de probabilidade Eq.(5.7), para o caso $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$. Vemos que nesse, com o passar do tempo, o pacote se divide em duas parte se propagando ao longo do eixo-y em sentidos opostos (um propagando-se para cima e outro, para baixo) visto mais claramente no instante $t = 3.5fs$. Essa divisão faz com que a densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r})$ seja simétrica com relação ao eixo-y [1], ou seja:

$$\rho(x, -y) = \rho(x, y), \quad (5.8)$$

Outro aspecto interessante é o fato de que, vemos um aumento da largura dos subpacotes Fig.20-a, se espalhando pelo eixo-x em ambos os lados.

O valores médios de x e y , $\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$ podem ser dados por [16]:

$$\langle x \rangle = \iint_{\Omega} x\rho(x, y) dx dy, \quad \langle y \rangle = \iint_{\Omega} y\rho(x, y) dx dy, \quad (5.9)$$

$\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$ podem ser enxergados como o "centro de massa" da densidade de proba-

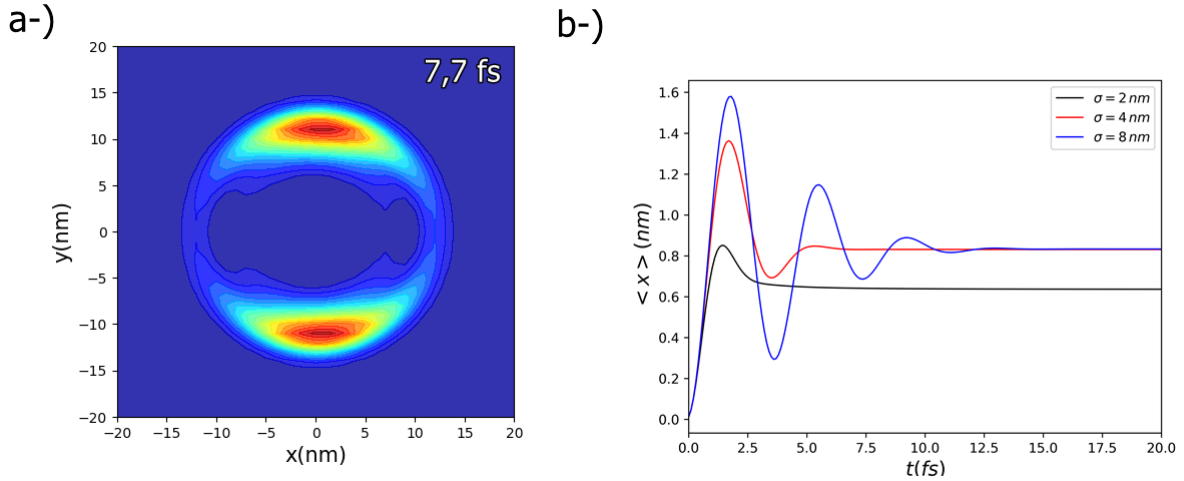


Figura 20: a-) Densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2$ para $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$ no instante $t = 7.7 fs$ em que as duas partes divididas na propagação dos pacotes de onda aumentam sua largura. b-) Valores médios de x , $\langle x \rangle$ para valores de comprimento σ . Vemos que, para $\sigma = 4 nm$ e $\sigma = 8 nm$, temos uma oscilações, indicando o movimento trêmulo do pacote, o *zitterbewegung*.

bilidade de ρ em que é tomando a média ponderada sobre todos x 's e y 's do espaço Ω . Para o caso $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$ no grafeno, temos que $\langle y \rangle$ sempre será nulo $\langle y \rangle = 0$ devido a simetria de ρ com relação ao eixo- y Eq.(5.8) em qualquer instante do tempo.

No eixo- x , ρ não tem simetria (nem anti-simetria) como podemos ver nas Fig 19 e 20-a. Logo, $\langle x \rangle$ não será necessariamente nulo para um dado valor de tempo t . Na figura Fig.20-b, vemos os valores de $\langle x \rangle$ com passar do tempo t para os valores de $\sigma = 2 nm$, como na tabela 2, $\sigma = 4 nm$ e $\sigma = 8 nm$. Para os valores de $\sigma = 4 nm$ e $\sigma = 8 nm$, vemos que $\langle x \rangle$ sofre oscilações no decorrer da evolução temporal, fazendo o pacote de onda tremular no ponto médio $(\langle x \rangle, \langle y \rangle)$, como destaque para $\sigma = 8 nm$ onde as oscilações são bem intensas. Esse movimento trêmulo foi definido, originalmente, por Schrödinger em 1930 com o nome de *zitterbewegung*⁸ (movimento trêmulo do alemão)[1].

Em instantes maiores de t , vemos que $\langle x \rangle$ praticamente se estabiliza para $\sigma = 2 nm$, $\sigma = 4 nm$ e $\sigma = 8 nm$, fazendo com que o ponto médio do pacote $(\langle x \rangle, \langle y \rangle)$ não oscile tanto, estabilizando-se. Vemos que, após o movimento trêmulo pelo *zitterbewegung*, vemos que $\langle x \rangle$ assumi um valor permanecendo constante, estabilizando o ponto médio do pacote $(\langle x \rangle, \langle y \rangle)$, o fazendo parar de se mover, embora as partes do pacote de onda que se dividiram ainda se movam.

$$\langle v_x \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \iint_{\Omega} x \rho(x, y) dx dy, \quad (5.10)$$

Na figura Fig.21, vemos as velocidades média em x , $\langle v_x \rangle$, para diferentes valores de

⁸O efeito *zitterbewegung*, proposto por Erwin Schrödinger em 1930, descreve a oscilação de trajetórias médias como $\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$ para pacotes de onda. Schrödinger, através da equação de Dirac, viu que essas oscilações ocorriam com interferência entre estados como energia E_+ e E_- no cone de Dirac Fig.16.

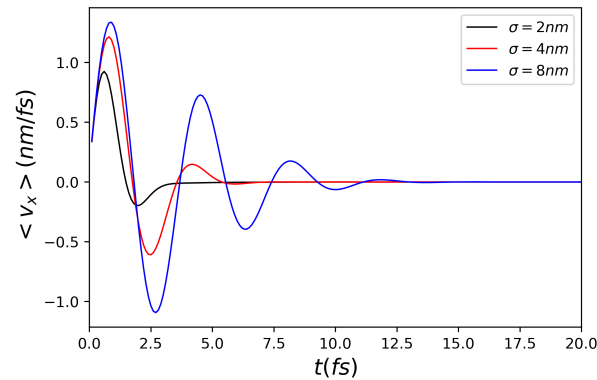


Figura 21: Velocidade $\langle v_x \rangle$ Eq.(5.10) do pacote de onda com $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$.

σ em que $\langle v_x \rangle$ pode ser visto, também, como uma média ponderada sobre todas as velocidades do nos pontos x 's e y 's no espaço Ω , como na equação Eq.(5.10). Vendo Fig.21, percebemos que as oscilações para o comprimentos de onda $\sigma = 4\text{ nm}$ e $\sigma = 8\text{ nm}$ é perceptível também nas velocidades. Contudo, devido aos mesmos amortecimentos vistos nos gráficos de trajetória do eixo- x (Fig.20) para o efeito *zitterbewegung*, as oscilações cessam com o passar do tempo, como podemos ver nos comprimentos de onda $\sigma = 4\text{ nm}$ e $\sigma = 8\text{ nm}$. Para instantes de tempo t maiores, vemos que a velocidade media $\langle v_x \rangle$ vai à zero, indicando, como previsto, a parada do ponto médio do pacote de onda $(\langle x \rangle, \langle y \rangle)$, mantendo-se estável.

5.2.2 $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$

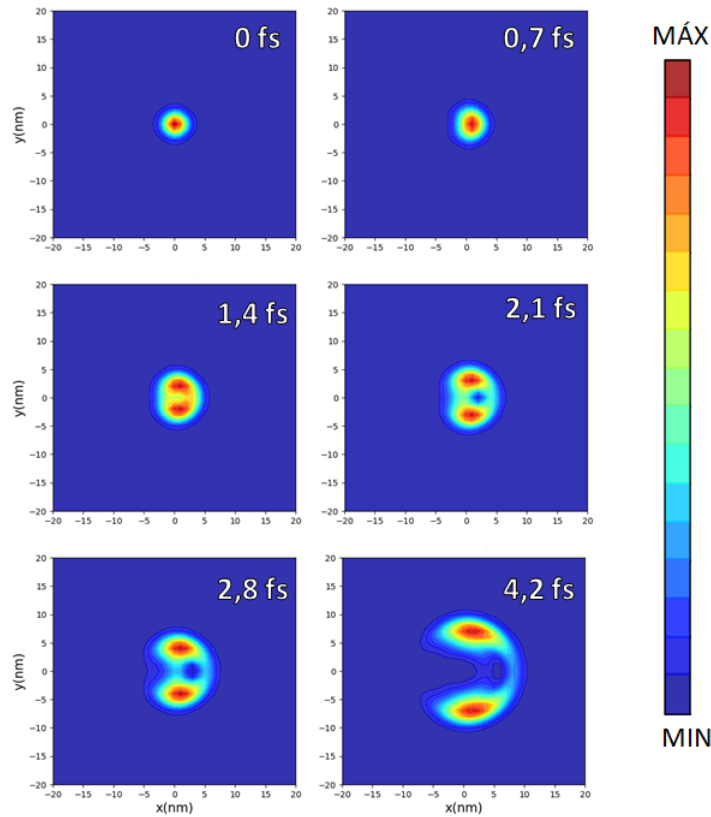


Figura 22: Densidade de probabilidade de $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2$ Eq.(5.7) com $\sigma = 2nm$, $\mathbf{k}_0 = (0, 0.6nm^{-1})$ e $\mathbf{r}_0 = (0, 0)$ para $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$, em que $t = 0 fs$ temos a densidade de probabilidade do pacote de onda inicial Eq.(5.4).

Analisando a densidade de probabilidade de $\rho(\mathbf{r})$ na figura Fig.22, vemos que, assim como no caso para $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$ Fig.19 para o caso $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$, o pacote de onda, no decorrer do tempo, também se divide em duas partes ambas se propagando ao longo do eixo-y com sentidos opostos, implicando também, na simetria com relação ao eixo-y em ρ Eq.(5.8). Vemos que nesse caso, o pacote tende a se propagar ainda mais para o sentido positivo de x , $x > 0$ no instante $t = 4.2 fs$. Em Fig.23-a, assim como em Fig.20-a para $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$, vemos que, com o decorrer do tempo, o pacote de onda também aumenta a sua largura e continua em continuo deslocamento para o sentido positivo do eixo x [1].

Tomando Eq.(5.9) para o calculo dos valores médios $\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$, vemos que $\langle y \rangle$ ainda continua sendo nulo $\langle y \rangle = 0$ tendo em vista a simetria de ρ como relação ao eixo-y Eq.(5.8), assim como o caso $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$. Contudo, nesse caso, também não temos simetria(e muito menos anti-simetria) $\rho(x, y)$ no eixo-x, visto com mais clareza na figura Fig.23-a, fazendo com que $\langle x \rangle$ não seja necessariamente nulo para qualquer instante de tempo t

Calculando $\langle x \rangle$, assim como na Fig.20-b, para os valores $\sigma = 2nm$, $\sigma = 4nm$ e $\sigma = 8nm$, vemos que o *zitterbewegung* também se faz presente mas não com tanta intensidade como

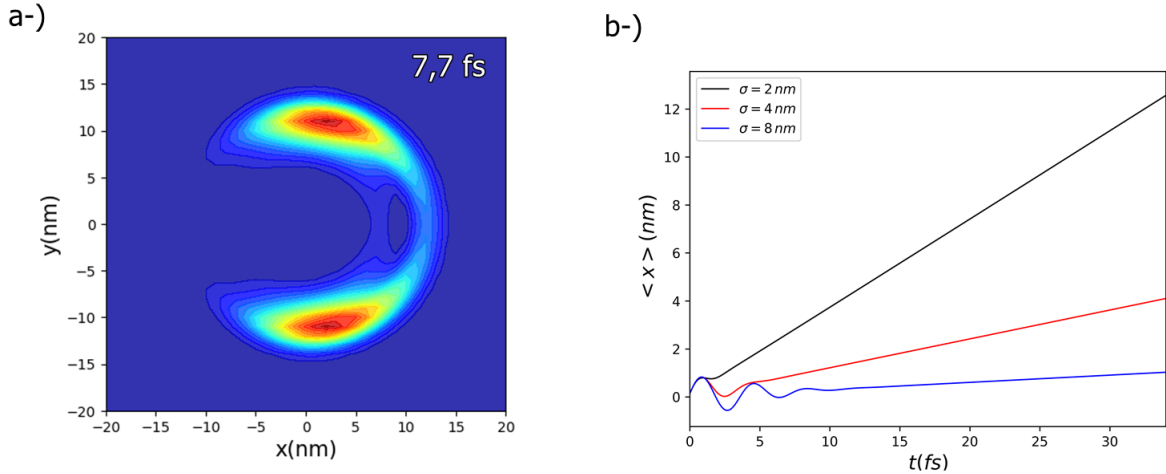


Figura 23: a-) Densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2$ Eq.(5.7) para $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$ no instante $t = 7.7$ fs em que as duas partes divididas na propagação do pacote de onda não aumentam sua largura como também caminham mais em direção ao eixo positivo de x . b-) Valores médios de x , $\langle x \rangle$ para valores de comprimento σ . Vemos que, para $\sigma = 4$ nm e $\sigma = 8$ nm, também temos oscilações assim como em Fig.20-b, indicando a presença do *zitterbewegung*.

podemos ver para o caso $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$. Notamos que o *zitterbewegung* é mais intenso para $\sigma = 8$ nm Fig.23-b, assim como em $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$, ainda que não tenha a mesma intensidade.

Na figura 23-b, diferente do caso $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$ em Fig.20-b, vemos que $\langle x \rangle$ não se mantém constante para instantes de t maiores. Isso implica dizer que existe uma velocidade $\langle v_x \rangle$ no eixo x dependente da derivada total no tempo de $\langle x \rangle$ (com base na equação Eq.(5.10)) em que $\langle v_x \rangle$ não é nulo para instantes de tempo t grandes.

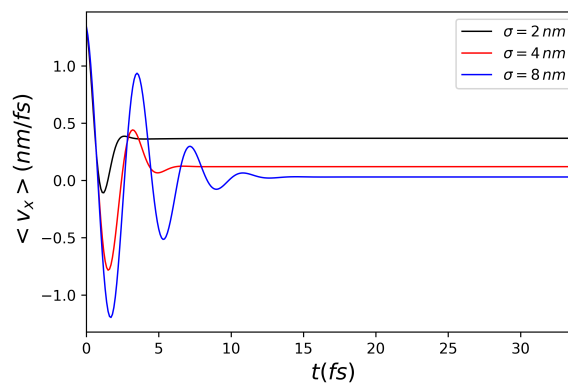


Figura 24: Velocidade $\langle v_x \rangle$ Eq.(5.10) do pacote de onda com $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$, para os mesmos parâmetros da Fig.23-b.

A velocidade $\langle v_x \rangle$ é a responsável pelo fato do pacote se deslocar ainda mais para o eixo- x positivo pois, para o caso $\sigma = 2$ nm (tabela 2), vemos que a velocidade, embora decresça muito rápido para instantes próximos à $t = 0$ Fig.24, é estabilizada acima de 0 (aproximadamente 0.36 nm/fs), fazendo com que as duas partes do pacote de onda que se dividiram conti-

nuem deslocando-se, continuamente, para eixo positivo de x , como vemos na figura Fig.23-b na reta acendente de $\langle x \rangle$ para $\sigma = 2 \text{ nm}$, formando a abertura vista no lado esquerdo do eixo- x (eixo negativo $x < 0$) Fig.23-a. Por causa desse deslocamento continuo em $\langle x \rangle$, o ponto médio do pacote de onda ($\langle x \rangle, \langle y \rangle$) não se mantém parado, como em $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$, mas deslocando-se continuamente sem oscilações.

Observamos pela a figura 24 que, quanto mais aumentos o valor de σ , diminuimos a velocidade de estabilidade. Vemos, para $\sigma = 8 \text{ nm}$ depois das oscilações *zitterbewegung*, uma velocidade quase nula (aproximadamente 0.03 nm/fs). Ainda não se trata de uma velocidade nula tendo em vista ainda temos um reta acendente de $\langle x \rangle$, mesmo que sua inclinação (derivada) seja pequena para valores de t altos.

5.2.3 $C_1 = 1$ e $C_2 = i$

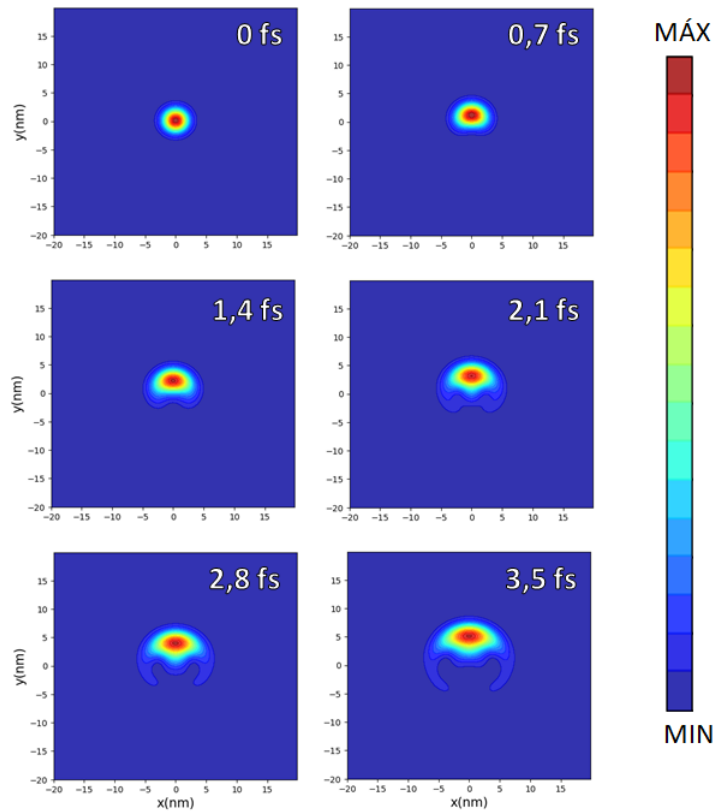


Figura 25: Densidade de probabilidade de $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2$ com $\sigma = 2 \text{ nm}$, $\mathbf{k}_0 = (0, 0.6 \text{ nm}^{-1})$ e $\mathbf{r}_0 = (0, 0)$ para $C_1 = 1$ e $C_2 = i$, em que $t = 0 \text{ fs}$ temos a densidade de probabilidade do pacote de onda inicial Eq.(5.4).

Para o caso $C_1 = 1$ e $C_2 = i$, diferente dos dois anteriores de $C_1 = 1$ e $C_2 = 0$ e $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$, vemos, pela a figura 25, que o pacote de onda não se divide em duas partes com o decorrer do tempo como podemos ver no instante $t = 3.5 \text{ fs}$, propagando-se somente no sentido positivo do eixo- y ($y > 0$). Sendo então a propagação no eixo- y , assim como os outros casos, vemos que, depois de um certo tempo, o pacote também aumenta sua largura horizontalmente Fig.26-a, no instante $t = 7.7 \text{ fs}$. Um aspecto interessante é fato de que a simetria que antes existia no eixo- y Eq.(5.8), desaparece completamente, dando lugar a simetria no eixo- x .

$$\rho(-x, y) = \rho(x, y), \quad (5.11)$$

Calculando os valores médios de $\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$ Eq.(5.9), vemos que, dessa vez, será $\langle x \rangle$ à ser nulo $\langle x \rangle = 0$ uma vez que temos a simetria ρ agora no eixo- x Eq.(5.11). Em contrapartida, $\langle y \rangle$ não será nulo uma vez que, como em x nos casos $[C_1 = 1, C_2 = 0]$ e $[C_1 = 1, C_2 = 1]$, não possui simetria (nem anti-simetria) [1].

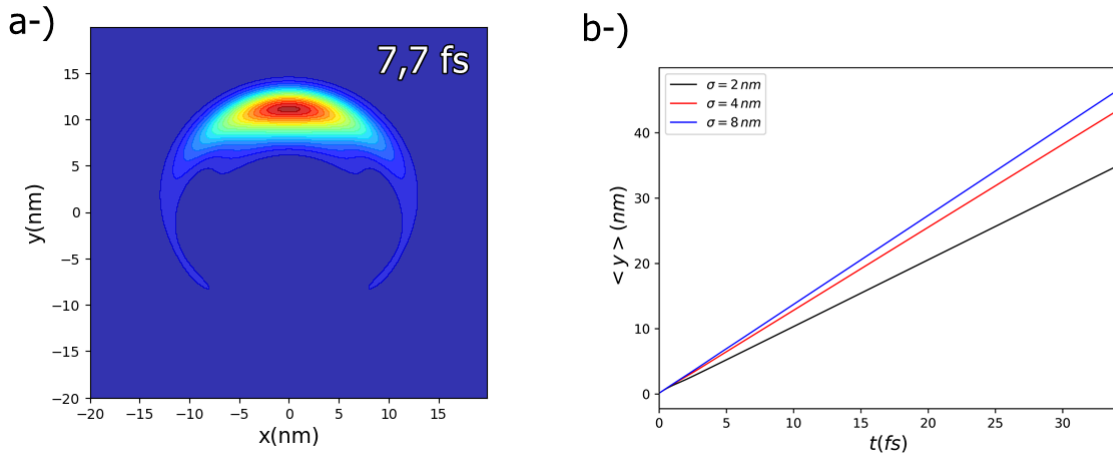


Figura 26: a-) Densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2$ Eq.(5.7) para $C_1 = 1$ e $C_2 = i$ no instante $t = 7.7 \text{ fs}$ onde, mesmo não se dividindo em duas partes na propagação, o pacote de onda aumenta sua largura assim como os dois casos anteriores. b-) Valores médios de y , $\langle y \rangle$ para valores de comprimento σ . Vemos que praticamente não observamos o efeito de *zitterbewegung* para esse caso.

Na figura 26-b, estudamos os valores médios $\langle y \rangle$. Note que não vemos o efeito *zitterbewegung* tão aparente para nenhum dos valores de σ estudados pois não conseguimos observar oscilações de valores médios. Podemos ter uma ideia da existência ou não dessas oscilações tomando os gráficos das velocidades, apresentada na Fig.27, no eixo-y, $\langle v_y \rangle$ com base na equação Eq.(5.12).

$$\langle v_y \rangle = \frac{d\langle y \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \iint_{\Omega} y \rho(x, y) dx dy, \quad (5.12)$$

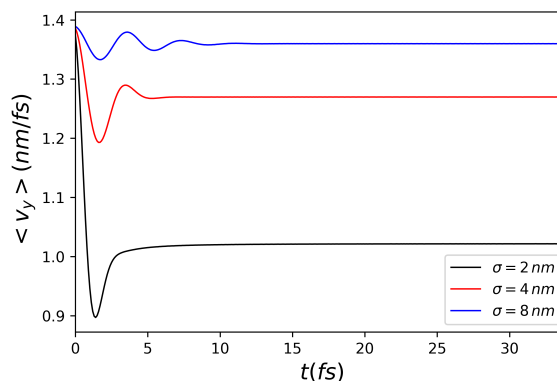


Figura 27: Velocidade $\langle v_y \rangle$ Eq.(5.12) do pacote de onda com $C_1 = 1$ e $C_2 = i$, para os mesmos parâmetros da Fig.26-b.

Observando Fig.27, vemos que, embora tenhamos oscilações em algumas partes (mais intenso em $\sigma = 8 \text{ nm}$), a velocidade $\langle v_y \rangle$ não muda seu sinal em nenhum caso estudado de σ , ou seja, sempre mantendo-se positiva ainda que diminua ou aumente seu módulo em alguns

momentos. Do ponto de vista das derivadas, isso significa que $\langle y \rangle$ terá sempre sua inclinação positiva, o que impossibilita a oscilação do mesmo, uma vez que é caracterizada pela contínua mudança do sinal da inclinação, como podemos ver no caso $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$. Logo, não tem-se efeito *zitterbewegung* para nenhum dos valores de σ calculado [1].

Vendo novamente as trajetórias médias de $\langle v_y \rangle$ Fig.26-b, assim como $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$, também temos retas acidentadas, o que implica em velocidades $\langle v_y \rangle$ estabilizadas depois de um certo tempo t . Vemos em Fig.27 que as velocidades são estabilizadas para valores maiores quando comparado ao caso $C_1 = 1$ e $C_2 = 1$ Fig.24. Temos para $\sigma = 2 \text{ nm}$ (Tabela 2) uma velocidade de, aproximadamente, 1.02 nm/fs , para $\sigma = 2 \text{ nm}$, 1.26 nm/fs e, para $\sigma = 8 \text{ nm}$, 1.36 nm/fs .

Vemos até aqui que $C_1 = 1$ e $C_2 = i$ consiste em um caso muito destoante dos outros dois que vimos anteriormente, simplesmente por uma mudança na função de onda Ψ inicial Eq.(5.4), mais especificamente no *pseudospin* C_2 .

Na próxima parte deste trabalho, veremos um estudo similar com a dinâmica de pacotes de onda no grafeno mas agora, para uma monocamada com perturbações relativas às mudanças geométricas. Isso significa que o Hamiltoniano H Eq.(5.5), utilizado no *Split-Operator* Eq.(5.6) para essas 3 simulações, não será mais o mesmo e será remodelado refletindo as modificações geradas por tais perturbações.

6 DINÂMICA DE PACOTE DE ONDA NO GRAFENO NA MONOCAMADA DEFORMADA

6.1 Modelo Teórico

Nesta parte, iremos, também, fazer uma análise da dinâmica para pacotes de onda como fizemos na parte anterior contudo, tratando agora a mesma monocamada de grafeno Fig.4- a mas com agora com uma perturbação geométrica, a chamada deformação.

A deformação que iremos fazer consiste em uma alteração dos vetores primitivos da rede δ_n Eq.(2.13) em que tal mudança pode ser entendida com o uso da Teoria da Elasticidade, visto no apêndice C em que usaremos as deformações do tipo fora do plano.

6.1.1 Deformação não-uniforme no Hamiltoniano do Modelo Contínuo

Como estamos trabalhando com baixas energias, na região do cone de Dirac Fig.16, então usamos uma abordagem do modelo contínuo do Hamiltoniano para trabalharmos com a deformação. Tomando a equação Eq.(3.37), o novo Hamiltoniano *Tight-Binding* pode ser escrito como:

$$H_{TB} = \sum_n^3 t'_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot\delta'_n} \\ e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot\delta'_n} & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.1)$$

em que os vetores δ'_n consiste na transformação do vetores primitivos da rede Eq.(2.13) com a deformação aplicada, que são dados por [26]:

$$\delta'_n = (\mathbb{I} + \mathbf{U})\delta_n, \quad (6.2)$$

onde \mathbf{U} consiste no tensor de *strain* Eq.(C.13) para deformações fora do plano, sendo escrito na forma:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} u_{xx} & u_{xy} \\ u_{yx} & u_{yy} \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

Em Eq.(6.1), vemos que não é somente os vetores de rede δ_n que sofre alterações, os termo de *Hopping* t_n também sofre mudanças com a deformação, resultando em t'_n que é dado por:

$$t'_n = -t_0 e^{-\beta \left(\frac{|\delta'_n|}{a_0} - 1 \right)}, \quad (6.4)$$

em que β é dado por $\beta = \frac{\partial \log t_0}{\partial \log a_0} \approx 3$ [26]. Calculando $|\delta'_n|$, tendo a equação Eq.(6.2), temos:

$$\begin{aligned} |\delta'_n| &= \sqrt{\delta'_n \cdot \delta'_n} \\ &= \sqrt{(\mathbb{I} + \mathbf{U})\delta_n \cdot (\mathbb{I} + \mathbf{U})\delta_n} \\ &= \sqrt{\delta_n^2 + 2\delta_n \cdot \mathbf{U}\delta_n + (\mathbf{U}\delta_n)^2} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Como trataremos de deformações pequenas [8]¹, podemos aproximar Eq.(6.5) por:

$$|\delta'_n| \approx a_0 \left(1 + \frac{\delta_n \cdot \mathbf{U}\delta_n}{a_0^2} \right), \quad (6.6)$$

Logo, t'_n é dado por:

$$t'_n = -t_0 e^{-\beta \frac{\delta_n \cdot \mathbf{U}\delta_n}{a_0^2}}$$

Por se tratar de deformações pequenas, novamente, fazemos uma aproximação de primeira ordem na exponencial acima, levando t'_n a ser como:

$$t'_n \approx -t_0 \left(1 - \frac{\beta}{a_0^2} \delta_n \cdot \mathbf{U}\delta_n \right), \quad (6.7)$$

6.1.1.1 Aproximação de primeira ordem

Em Eq.(6.1), substituímos, primeiramente, δ'_n com a equação Eq.(6.2).

$$\begin{aligned} H_{TB} &= \sum_n^3 t'_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{q}) \cdot \delta'_n} \\ e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{q}) \cdot \delta'_n} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \sum_n^3 t'_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{q}) \cdot (\delta_n + \mathbf{U}\delta_n)} \\ e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{q}) \cdot (\delta_n + \mathbf{U}\delta_n)} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Calculando $(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \cdot (\delta_n + \mathbf{U}\delta_n)$, temos:

$$\begin{aligned} (\mathbf{K} + \mathbf{q}) \cdot (\delta_n + \mathbf{U}\delta_n) &= (\mathbf{K} + \mathbf{q}) \cdot \delta_n + (\mathbf{K} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{U}\delta_n \\ &= \mathbf{K} \cdot \delta_n + \mathbf{q} \cdot \delta_n + \mathbf{K} \cdot \mathbf{U}\delta_n + \mathbf{q} \cdot \mathbf{U}\delta_n \end{aligned} \quad (6.9)$$

Como \mathbf{q} é pequeno (bastante próximo do cone de Dirac) e temos deformações pequenas, influenciando o tensor de *strain* \mathbf{U} , podemos desprezar o termo $\mathbf{q} \cdot \mathbf{U}\delta_n$ na soma Eq.(6.9). Logo,

¹Na deformação gaussiana, por exemplo, tomamos o comprimento b_0 muito maior que a sua altura h_0 .

aproximando, o hamiltoniano Eq.(6.8), temos:

$$\begin{aligned} H_{TB} &= \sum_n t'_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot(\delta_n+\mathbf{U}\delta_n)} \\ e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot(\delta_n+\mathbf{U}\delta_n)} & 0 \end{pmatrix} \\ &\approx \sum_n t'_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i(\mathbf{K}\cdot\delta_n+\mathbf{q}\cdot\delta_n+\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n)} \\ e^{i(\mathbf{K}\cdot\delta_n+\mathbf{q}\cdot\delta_n+\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n)} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.10)$$

Tendo a matriz acima, representamos a mesma como um produto de 3 matrizes [8].

$$H_{TB} \approx \sum_n t'_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_n} \\ e^{i\mathbf{K}\cdot\delta_n} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n} & 0 \\ 0 & e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{q}\cdot\delta_n} & 0 \\ 0 & e^{-i\mathbf{q}\cdot\delta_n} \end{pmatrix}, \quad (6.11)$$

Em Eq.(6.11), fazemos a aproximação de primeira ordem na exponenciais da segunda e terceira matriz, assim como em Eq.(3.38), por se tratar de grandezas "pequenas".

$$H_{TB} \approx \sum_n t'_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_n} \\ e^{i\mathbf{K}\cdot\delta_n} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1+i\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n & 0 \\ 0 & 1-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1+i\mathbf{q}\cdot\delta_n & 0 \\ 0 & 1-i\mathbf{q}\cdot\delta_n \end{pmatrix}$$

Representamos as duas matrizes aproximadas em função de σ_z das matrizes de Pauli Eq.(3.40).

$$H_{TB} \approx \sum_n t'_n \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_n} \\ e^{i\mathbf{K}\cdot\delta_n} & 0 \end{pmatrix} (\mathbb{I}+i\sigma_z\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n)(\mathbb{I}+i\sigma_z\mathbf{q}\cdot\delta_n), \quad (6.12)$$

Usando a identidade Eq.(3.41) [8], usada no modelo contínuo, a representação hamiltoniano *Tight-Binding* Eq.(6.12) é dada da forma:

$$H_{TB} \approx \sum_n t'_n \frac{i\sigma\cdot\delta_n}{a_0} \sigma_z (\mathbb{I}+i\sigma_z\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n)(\mathbb{I}+i\sigma_z\mathbf{q}\cdot\delta_n)$$

Substituindo t'_n Eq.(6.7), temos a representação final de H_{TB} .

$$H_{TB} \approx -t_0 \sum_n \left(1 - \frac{\beta}{a_0^2} \delta_n \cdot \mathbf{U} \delta_n \right) \frac{i\sigma\cdot\delta_n}{a_0} \sigma_z (\mathbb{I}+i\sigma_z\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n)(\mathbb{I}+i\sigma_z\mathbf{q}\cdot\delta_n), \quad (6.13)$$

Abrindo a equação Eq.(6.13), temos:

$$\begin{aligned} H_{TB} &\approx -t_0 \sum_n \left(1 - \frac{\beta}{a_0^2} \delta_n \cdot \mathbf{U} \delta_n \right) \frac{i\sigma\cdot\delta_n}{a_0} \sigma_z (\mathbb{I}+i\sigma_z\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n)(\mathbb{I}+i\sigma_z\mathbf{q}\cdot\delta_n) \\ &\approx -\frac{it_0}{a_0} \sum_n \left((\sigma\cdot\delta_n)\sigma_z - \frac{\beta}{a_0^2} (\delta_n\cdot\mathbf{U}\delta_n)(\sigma\cdot\delta_n)\sigma_z \right) (\mathbb{I}+i\sigma_z\mathbf{q}\cdot\delta_n + i\sigma_z\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n - \mathbb{I}\mathbf{q}\cdot\delta_n\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n) \end{aligned}$$

Desprezamos o termo $\mathbb{I}\mathbf{q}\cdot\delta_n\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}\delta_n$ pelo mesmo motivo em Eq.(6.9), por \mathbf{q} ser pequeno, multiplicado por um termo proporcional ao tensor de *strain* \mathbf{U} , que representa deformações pequenas,

formando um termo depressível. Logo, H_{TB} é:

$$H_{TB} \approx -\frac{it_0}{a_0} \sum_n^3 \left((\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) \sigma_z - \frac{\beta}{a_0^2} (\boldsymbol{\delta}_n \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) \sigma_z \right) \left(\mathbb{I} + i\sigma_z \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\delta}_n + i\sigma_z \mathbf{K} \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n \right)$$

Fazendo as devidas multiplicações, temos:

$$\begin{aligned} H_{TB} \approx & -\frac{it_0}{a_0} \sum_n^3 \left[(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) \sigma_z + i(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) + i(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) \right. \\ & - \frac{\beta}{a_0^2} (\boldsymbol{\delta}_n \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) \sigma_z - \frac{i\beta}{a_0^2} (\boldsymbol{\delta}_n \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) \\ & \left. - \frac{i\beta}{a_0^2} (\boldsymbol{\delta}_n \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) \right] \end{aligned} \quad (6.14)$$

Na equação Eq.(6.14), vemos uma nova representação do Hamiltoniano *Tight-Binding* no modelo contínuo. Faremos uma simplificação nos termos para melhor análise.

6.1.2 Simplificação do novo Hamiltoniano

Podemos escrever H_{TB} Eq.(6.14) como uma soma de hamiltonianos H_0 , H_A e H_B .

$$H_{TB} \approx H_0 + H_A + H_B, \quad (6.15)$$

onde H_0 , H_A e H_B são:

$$\begin{aligned} H_0 &= -\frac{it_0}{a_0} \sum_n^3 \left[(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) \sigma_z + i(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) \right] \\ H_A &= -\frac{it_0}{a_0} \sum_n^3 \left[i(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) - \frac{\beta}{a_0^2} (\boldsymbol{\delta}_n \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) \sigma_z \right] \\ H_B &= \frac{it_0}{a_0} \sum_n^3 \left[\frac{i\beta}{a_0^2} (\boldsymbol{\delta}_n \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) + \frac{i\beta}{a_0^2} (\boldsymbol{\delta}_n \cdot \mathbf{U} \boldsymbol{\delta}_n) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\delta}_n) \right] \end{aligned} \quad (6.16)$$

H_0 é o mesmo Hamiltoniano dado no modelo contínuo na equação Eq.(3.43) e Eq.(3.44) em que H_I é praticamente nulo Eq.(3.45) e H_{II} é dado na equação Eq.(3.46), que pode ser dado em função das matrizes de Pauli como na equação Eq.(3.50). Logo, H_0 é dado por:

$$H_0 = \hbar v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q}, \quad (6.17)$$

6.1.2.1 O termo H_A : Pseudo-Potencial Vetor

Podemos dividir H_A em dois termos H_{A_1} e H_{A_2} dados por:

$$H_A = H_{A_1} + H_{A_2}$$

$$\begin{aligned}
H_{A_1} &= \frac{it_0\beta}{a_0^3} \sum_n^3 (\delta_n \cdot \mathbf{U}\delta_n)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \delta_n)\sigma_z \\
H_{A_2} &= \frac{t_0}{a_0} \sum_n^3 (\boldsymbol{\sigma} \cdot \delta_n)(\mathbf{K} \cdot \mathbf{U}\delta_n)
\end{aligned} \tag{6.18}$$

Calculamos, então, $H_{A_1} \cdot \delta_n \cdot \mathbf{U}\delta_n$ pode ser representado por:

$$\delta_n \cdot \mathbf{U}\delta_n = \begin{pmatrix} \delta_n^x & \delta_n^y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{xx} & u_{xy} \\ u_{yx} & u_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_n^x \\ \delta_n^y \end{pmatrix}, \tag{6.19}$$

onde δ_n^x e δ_n^y são, respectivamente, a componente x e y do n -ésimo vetor da rede δ_n Eq.(2.13).

Logo, Eq.(6.19) pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
\delta_n \cdot \mathbf{U}\delta_n &= \begin{pmatrix} \delta_n^x & \delta_n^y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_n^x u_{xx} + \delta_n^y u_{xy} \\ \delta_n^x u_{yx} + \delta_n^y u_{yy} \end{pmatrix} \\
&= (\delta_n^x)^2 u_{xx} + 2u_{xy} \delta_n^x \delta_n^y + (\delta_n^y)^2 u_{yy}
\end{aligned} \tag{6.20}$$

Com Eq.(6.20) e tendo que os produtos de $\boldsymbol{\sigma} \cdot \delta_n$ são dados por:

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \delta_n = \begin{pmatrix} 0 & \delta_n^x - i\delta_n^y \\ \delta_n^x + i\delta_n^y & 0 \end{pmatrix}$$

então, temos que H_{A_1} Eq.(6.18) pode ser dado por:

$$\begin{aligned}
H_{A_1} &= \frac{it_0\beta}{a_0^2} \left[[(\delta_1^x)^2 u_{xx} + 2u_{xy} \delta_1^x \delta_1^y + (\delta_1^y)^2 u_{yy}] \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \right. \\
&+ [(\delta_2^x)^2 u_{xx} + 2u_{xy} \delta_2^x \delta_2^y + (\delta_2^y)^2 u_{yy}] \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \\
&+ [(\delta_3^x)^2 u_{xx} + 2u_{xy} \delta_3^x \delta_3^y + (\delta_3^y)^2 u_{yy}] \left. \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{6.21}
\end{aligned}$$

Substituindo δ_n^x e δ_n^y com base na equação Eq.(2.13), temos:

$$\begin{aligned}
H_{A_1} &= \frac{it_0 a_0 \beta}{a_0} \left[u_{yy} \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \right. \\
&+ \left[\frac{3}{4} u_{xx} + u_{xy} \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{4} u_{yy} \right] \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \\
&+ \left[\frac{3}{4} u_{xx} - u_{xy} \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{4} u_{yy} \right] \left. \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{6.22}
\end{aligned}$$

Fazendo as devidas operações, temos que H_{A_1} pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
H_{A_1} &= \frac{it_0 a_0 \beta}{a_0} \left[\begin{pmatrix} 0 & iu_{yy} \\ -iu_{yy} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\frac{3i}{4}u_{xx} + \frac{3}{2}u_{xy} - \frac{i}{4}u_{yy} \\ \frac{3i}{4}u_{xx} + \frac{3}{2}u_{xy} + \frac{i}{4}u_{yy} & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
&= \frac{it_0 a_0 \beta}{a_0} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{3i}{4}u_{xx} + \frac{3}{2}u_{xy} + \frac{3i}{4}u_{yy} \\ \frac{3i}{4}u_{xx} + \frac{3}{2}u_{xy} - \frac{3i}{4}u_{yy} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
&= \frac{it_0 a_0 \beta}{a_0} \begin{pmatrix} 0 & \frac{3i}{4}u_{xx} - \frac{3}{2}u_{xy} - \frac{3i}{4}u_{yy} \\ \frac{3i}{4}u_{xx} + \frac{3}{2}u_{xy} - \frac{3i}{4}u_{yy} & 0 \end{pmatrix} \quad (6.23)
\end{aligned}$$

Simplificando Eq.(6.23), temos:

$$H_{A_1} = -\frac{\beta}{a_0} \left(\frac{3}{2} t_0 a_0 \right) \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(u_{xx} - u_{yy}) + iu_{xy} \\ \frac{1}{2}(u_{xx} - u_{yy}) - iu_{xy} & 0 \end{pmatrix}$$

Tendo que $\frac{3}{2} t_0 a_0 = \hbar v_f$, como no modelo contínuo, temos que:

$$\begin{aligned}
H_{A_1} &= -\hbar v_f \frac{\beta}{a_0} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(u_{xx} - u_{yy}) + iu_{xy} \\ \frac{1}{2}(u_{xx} - u_{yy}) - iu_{xy} & 0 \end{pmatrix} \\
&= -v_f \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar\beta}{2a_0}(u_{xx} - u_{yy}) + i\frac{\hbar\beta}{2a_0}2u_{xy} \\ \frac{\hbar\beta}{2a_0}(u_{xx} - u_{yy}) - i\frac{\hbar\beta}{2a_0}2u_{xy} & 0 \end{pmatrix} \quad (6.24)
\end{aligned}$$

Escrevendo Eq.(6.24) em funções das matrizes de Pauli Eq.(3.40), temos:

$$\begin{aligned}
H_{A_1} &= -v_f \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{\hbar\beta}{2a_0}(u_{xx} - u_{yy}) + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \left(-\frac{\hbar\beta}{2a_0}2u_{xy} \right) \right] \\
&= -v_f \left[\sigma_x \frac{\hbar\beta}{2a_0}(u_{xx} - u_{yy}) + \sigma_y \left(-\frac{\hbar\beta}{2a_0}2u_{xy} \right) \right] \quad (6.25)
\end{aligned}$$

Logo, temos:

$$H_{A_1} = -v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \quad (6.26)$$

em que \mathbf{A} é o Pseudo-Potencial Vetor que é dado por:

$$\mathbf{A} = \frac{\hbar\beta}{2a_0} (u_{xx} - u_{yy}, -2u_{xy}), \quad (6.27)$$

Com a dependência do vale, ou seja, se $\mathbf{K} = K_+/K_-$ Eq.(2.12), podemos reescrever H_0 Eq.(6.17) e H_{A_1} Eq.(6.26) como:

$$\begin{aligned}
H_0 &= v_f \boldsymbol{\sigma}_\eta \cdot \mathbf{p} \\
H_{A_1} &= -v_f \boldsymbol{\sigma}_\eta \cdot \mathbf{A} \quad (6.28)
\end{aligned}$$

em que $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ e η seria $\eta = \pm$ sendo $+$ para o vale K_+ e $-$ para o vale K_- , sendo $\sigma_\eta = (\eta\sigma_x, \sigma_y)$ [27]. H_{A_2} dado em Eq.(6.18) também está função de um potencial vetor \mathbf{A}' [28], dado, aproximadamente, por:

$$\mathbf{A}' \propto \nabla(\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}), \quad (6.29)$$

onde \mathbf{u} seria o vetor de deslocamento na teoria da elasticidade Eq.(C.1). \mathbf{A}' seria como uma correção de segunda ordem para \mathbf{A} , contudo, como \mathbf{A}' é proporcional ao gradiente de uma função escalar $\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}$, logo, a mesma não tem uma ação efetiva sobre as funções de onda no grafeno, uma vez que tal ação seria mediante ao seu rotacional $\nabla \times \mathbf{A}'$ e, como $\nabla \times \nabla\phi = 0$ por definição 19, podemos ignorar \mathbf{A}' nas equações (consequentemente H_{A_2}), admitindo apenas \mathbf{A} . Logo, H_A é:

$$H_A = -v_f\eta\sigma_\eta \cdot \mathbf{A}, \quad (6.30)$$

6.1.2.2 O Pseudo-Potencial Escalar

Como estamos tratando de deformações não uniformes em \mathbf{U} , temos que o termo $u_{xx} + u_{yy}$ não será necessariamente nulo, o que seria o caso para deformações uniformes. O termo $u_{xx} + u_{yy}$ geralmente implica dilatações em uma deformação, que consiste no caso que estamos trabalhando [29], resultado de potenciais elásticos como de um sistema massa-mola. O termo $u_{xx} + u_{yy}$ não nulo foi observado para a análise de fônons² em um nanotubo de carbono [30]. Logo o Pseudo-Potencial escalar é dado por:

$$V(\mathbf{r}) = g(u_{xx} + u_{yy}), \quad (6.31)$$

em que g seria o parâmetro de deformação, podendo ser nulo ou atingir valores até $g = 20\text{eV}$ [29]. Esse termo entrará na diagonal do hamiltoniano H_{TB} no novo modelo contínuo.

6.1.3 Hamiltoniano Deformado Final

O termo H_B Eq.(6.16), consiste em uma parte no novo hamiltoniano que realiza uma resinificação da velocidade de fermi v_f [8]. Contudo, não usaremos esse termo em nossos cálculos pois não é o proposito principal deste trabalho a investigação de mudanças na velocidade de fermi com *strain* não-uniforme.

Portando, o Hamiltoniano deformado H Eq.(6.15), com H_0 e H_A dados em Eq.(6.28), pode ser escrito como [31]:

$$H \approx v_f\sigma_\eta \cdot (\mathbf{p} - \eta\mathbf{A}) + \mathbb{I}V(\mathbf{r}), \quad (6.32)$$

em que \mathbf{A} é o Pseudo-potencial vetor Eq.(6.27) e $V(\mathbf{r})$ o Pseudo-potencial escalar Eq.(6.31),

²Seria o *quantum* de um vibração mecânica.

sendo ambos o pseudo-potenciais originados da deformação não-uniforme causada pelo o tensor de *strain* Eq.(6.3), justificando o uso do prefixo "pseudo" por não ser algo "real", ou seja, não aplicamos um campo magnético \mathbf{B} ligado ao potencial vetor \mathbf{A} e, muitos menos, um potencial escalar $V(\mathbf{r})$, ligado à um campo elétrico, por exemplo [16].

Isso que significa que estaremos lidando com pseudos-campos, ou seja, um pacote de onda no grafeno se comportaria com estivesse sobre efeito de campos reais aplicados diretamente no grafeno, o que teoricamente não seria verdade pois não estamos aplicando nenhum tipo de campo. Veremos na seção de resultados com mais detalhes como esses pseudo-campos pode influenciar, fisicamente, no pacote de onda.

6.1.4 Auto-funções do Hamiltoniano deformado

Embora estejamos trabalhando em regiões de baixas energias no cone de Dirac do grafeno Fig.16 (assim como a monocamada simples), as auto-funções, como Eq.(3.59), sofrerão mudanças.

Tomando o Hamiltoniano Eq.(6.32), voltamos a trabalhar como o hamiltoniano H_A e com o pseudo-potencial escalar Eq.(6.31). No artigo [27], é usado a aproximação de Born de primeira ordem para descobrir as auto-funções $\Psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (com vetor de onda \mathbf{k}) que é dado por:

$$\Psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi^{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}', \mathbf{r})(H_A + V(\mathbf{r})\mathbb{I})\psi^{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (6.33)$$

em que $\psi^{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$ seria a função de onda incidente na deformação não-uniforme, com vetor de onda \mathbf{k}_0 e $G(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ conhecida função de Green que, nesse caso [27], é dada por:

$$G(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = -\frac{ik}{4\hbar v_f} \begin{pmatrix} H_0^{(1)}(k\rho) & ie^{-i\phi} H_1^{(1)}(k\rho) \\ ie^{i\phi} H_1^{(1)}(k\rho) & H_0^{(1)}(k\rho) \end{pmatrix}$$

onde $H_n^{(1)}(k\rho)$ é função de Hankel de ordem n , o módulo $\rho = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, o ângulo ϕ é dado por $\phi = \arg(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^3$ e $k = |\mathbf{k}|$. Com isso, podemos adotar a função de onda incidente na deformação como [31]:

$$\psi^{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} e^{-i\eta \frac{\theta}{2}} \\ \eta e^{i\eta \frac{\theta}{2}} \end{pmatrix}, \quad (6.34)$$

tendo que as partículas incidente teriam a mesma velocidade de fermi v_f por estarem em baixas energias, tendo uma nova representação dos *pseudo-spins* vistos na equação Eq.(5.4). Temos que \mathbf{k}_0 seria o vetor de onda da partícula incidente em que, como depende do *momentum*, temos que $\mathbf{p}_0 = \hbar\mathbf{k}_0$, θ consiste na polarização inicial, dado pelo o argumento de \mathbf{k}_0 Eq.(6.35). A equação Eq.(6.34) seria uma representação em coordenadas polares das auto-funções Eq.(3.57)

³Função argumento de um vetor, dado por $\arccos\left(\frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{x}}}{|\mathbf{v}|}\right)$, sendo o \mathbf{v} um vetor como $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ e $\hat{\mathbf{x}}$ o eixo- x .

e Eq.(3.58) para Hamiltoniano de Dirac convencional do grafeno Eq.(3.50).

$$\theta = \arg(\mathbf{k}_0), \quad (6.35)$$

Com isso, tomaremos o pacote de onda inicial $t_0 = 0$ assim como em Eq.(5.4) [31].

$$\Psi(\mathbf{r}, t_0) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|^2}{2\sigma^2}} \begin{pmatrix} e^{-i\eta\frac{\theta}{2}} \\ \eta e^{i\eta\frac{\theta}{2}} \end{pmatrix}, \quad (6.36)$$

Posicionando o pacote de onda inicialmente, através de \mathbf{r}_0 , e aplicamos a técnica *Split Operator*, dessa vez com as matriz $M_{\mathbf{r}}$ Eq.(4.17), afim de analisarmos seu comportamento ao incidir uma deformação não uniforme.

6.2 Resultados

Veremos nesta seção como um pacote de onda como Eq.(6.36) reagiria à uma deformação não-uniforme para fora do plano sobre o grafeno. Diante disso, com base na equação Eq.(C.12) e Eq.(C.13) para o cálculo do tensor de *strain* \mathbf{U} , tomamos a função $h(x,y)$ com a representação de uma deformação gaussiano, sendo h representado da forma:

$$h(x,y) = h_0 e^{-\frac{x^2+y^2}{b_0^2}}, \quad (6.37)$$

com h_0 sendo a altura máxima da gaussiana e b_0 o comprimento da função gaussiana. Com isso, vendo na figura Fig.28 para uma folha de grafeno com tamanho de $L_x \times L_y$ nm, observemos que as deformações não acontecem de maneira uniforme sobre todos os pontos da rede, como já mencionado anteriormente, caracterizando uma deformação não-uniforme propriamente dita. Esse será o tipo de deformação que adotaremos nesse trabalho.

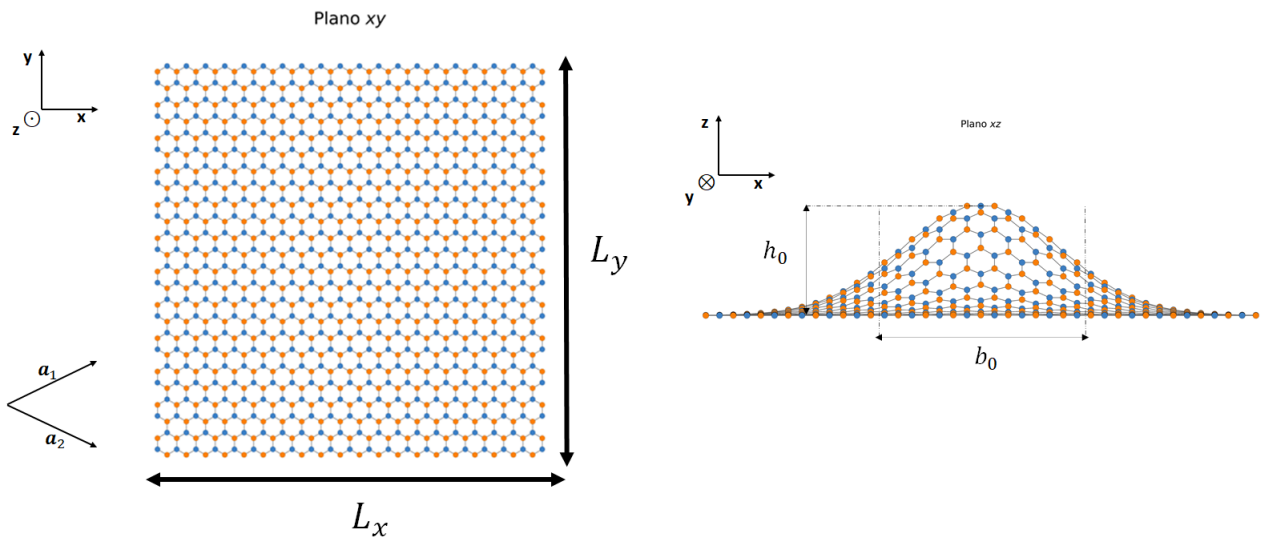


Figura 28: Representação da deformação gaussiana não uniforme no grafeno, com base na equação Eq.(6.37) em que temos $b_0 = 1$ nm e $\varepsilon = \frac{h_0}{b_0} = 1$.

Em Fig.28, na esquerda, vemos uma representação no plano xy , mostrando que suas posições em x e y não se alteram ao contrario do eixo- z (figura à direita) em que suas posições se alteram quando vistas no plano xz , tudo isso com base na equação Eq.(C.12).

Tomaremos o parâmetros do pacote de onda inicial e deformação que usaremos nas simulações.

6.2.1 Parâmetros iniciais do pacote de onda e da deformação

Tendo o pacote de onda inicial Eq.(6.36), tomamos seu comprimento de onda σ , sua posição inicial $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0)$, o vetor \mathbf{k}_0 , seu modulo k_0 , sua polarização θ e, claro, o tamanho da folha do grafeno $L_x \times L_y$. Tendo \mathbf{k}_0 , temos que a energia do pacote $E(\mathbf{k}_0)$ Eq.(3.49) é, aproximadamente, $E(\mathbf{k}_0) = 0.11 \text{ eV}$ ou seja, bastante próximo do vértice do cone de Dirac Fig.16. Todos o referidos valores são dados na tabela 3.

Constantes	Valores
σ	30 nm
\mathbf{r}_0	$(-150, 0)$
\mathbf{k}_0	$(k_0, 0)$
k_0	0.167 nm^{-1}
θ	0°
h_0	10 nm
b_0	50 nm
$L_x \times L_y \text{ nm}$	$1024 \times 1024 \text{ nm}$

Tabela 3: Tabela com os valores usados no pacote onda Eq.(6.36) para σ , \mathbf{k}_0 , sua posição inicial \mathbf{r}_0 tomado em $x_0 = -150 \text{ nm}$ e $y_0 = 0 \text{ nm}$ e sua polarização de \mathbf{k}_0 , $\theta = 0^\circ$ tomado direção do eixo- x positivo. Tomamos também os valores da deformação h_0 e b_0 relativo a função h Eq.(6.37).

6.2.1.1 Pseudo-campo magnético \mathbf{B} e Pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$

Na tabela 3, tendo os valores da deformação h_0 e b_0 , calculamos os termos do tensor de *strain* \mathbf{U} para deformações fora do plano com base na função h Eq.(6.37). Com os termos do tensor de *strain* \mathbf{U} , calculamos o pseudo-potencial vetor \mathbf{A} Eq.(6.27) e potencial escalar $V(\mathbf{r})$. Sendo \mathbf{A} , um campo vetorial $V(\mathbf{r})$ uma função escalar simples, observamos que, de acordo com a equações Eq.(6.27) e Eq.(6.31), tendo a deformação dada Eq.(6.37), podemos escrever-los como [27]:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= -\frac{\bar{\beta} h_0^2}{v_f b_0^2} \Pi\left(\frac{r}{b_0}\right) (\cos 2\theta, -\sin 2\theta) \\ V(\mathbf{r}) &= g \frac{h_0^2}{b_0^2} \Pi\left(\frac{r}{b_0}\right) \end{aligned} \quad (6.38)$$

em coordenadas polares $(r, \theta)^4$, onde, $g = 3 \text{ eV}$, $\bar{\beta} = \frac{\hbar \beta v_f}{2a_0} \approx 7 \text{ eV}$ e a função $\Pi(z) = 2z^2 e^{-2z^2}$. Plotando o campo vetorial de \mathbf{A} Fig.29, temos uma ideia do seu comportamento.

Na figura Fig.29, vemos uma representação do campo vetorial do Pseudo-potencial vetor \mathbf{A} para a deformação gaussiana Eq.(6.37). Analisando as direções do campo através de

⁴Tendo que $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ e $\theta = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$

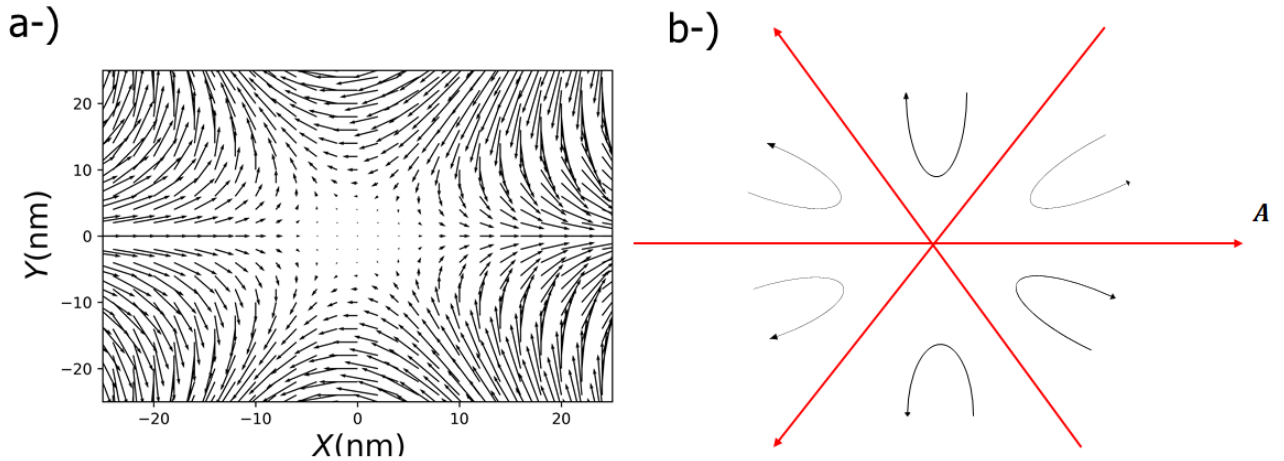


Figura 29: Representação do campo vetorial do Pseudo-potencial vetor \mathbf{A} Eq.(6.38) para a deformação cujo os parâmetros são dado na tabela 3.

suas setas, vemos um comportamento interessante quando observamos eixo- x Fig.29-a, primeiramente, e notamos que não há uma mudança de sentido ou direção ao longo do eixo $(x, 0)$, apenas no modulo do vetor, tendendo à 0 quando está próximo da origem, graças a função $\Pi(z)$.

Com isso, podemos representar a direção no eixo- x como um vetor horizontal apontado para x positivo, como na figura Fig.29-b. Podemos fazer a mesma análise para o eixo- x para nas diagonais vistas em Fig.29-a em que não mudam sua direção ou sentido. Em Fig.29-b, vemos um comportamento resumido do campo vetorial de \mathbf{A} com o eixo- x e as duas diagonais. Em preto, temos a representação da mudança de direção de um vetor para outro. Essa regiões com as setas pretas Fig.29-b, consiste nas regiões onde o pseudo-campo magnético é máximo.

Com isso, podemos calcular o pseudo-campo magnético com o rotacional abaixo [31]:

$$\mathbf{B} = \frac{\eta}{e} \nabla \times \mathbf{A}, \quad (6.39)$$

em que notamos a dependência com relação vale K_+ ou K_- que estamos adotando através de η^5 .

$$\mathbf{B}(r, \theta) = \eta \frac{h_0^2 \bar{\beta}^2}{b_0^2} \left(\frac{r}{b_0} \right) \Pi \left(\frac{r}{b_0} \right) \sin(3\theta) \hat{\mathbf{z}}, \quad (6.40)$$

Na figura Fig.30-a, temos então o pseudo-campo magnético \mathbf{B} Eq.(6.39) calculado que é perpendicular ao plano do grafeno ou seja, está no eixo- z Eq.(6.40). Vemos que seu comportamento é semelhante aos vetores mostrados em Fig.29-b que resume o comportamento do potencial vetor \mathbf{A} , mostrando que as setas pretas, que geram a mudança de direção de \mathbf{A} , indicam a região onde o campo tem intensidade máxima devido à circulação na região por parte de \mathbf{A} . Notamos que \mathbf{B} consiste em um campo que não é uniforme e seu sentido no eixo- z se

⁵lembrado que para $\eta = +$ temos o vale K_+ e, para $\eta = -$, K_- .

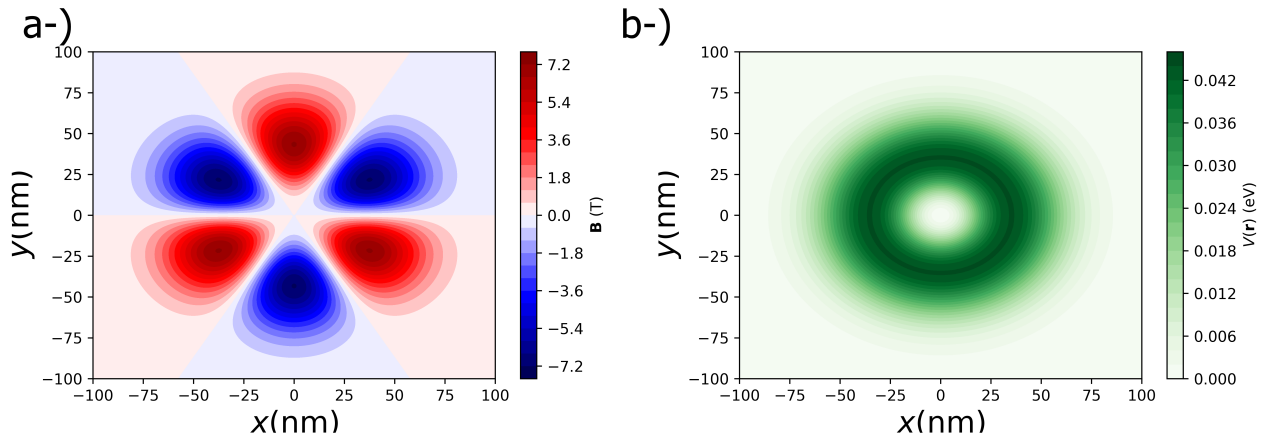


Figura 30: Na esquerda, nos temos o pseudo campo magnético induzido (ou pseudo-campo magnético) \mathbf{B} Eq.(6.40), obtido através do pseudo-potencial vetor \mathbf{A} Eq.(6.38) para o vale K_+ ($\eta = +$), Para o vale K_- seria a inversão do sinal de \mathbf{B} Eq.(6.40) onde regiões em vermelho tornam-se em azul e as regiões em azul tornam-se em vermelho. Na direita, temos o pseudo campo escalar $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38). Ambos são obtidos do tensor de *strain* \mathbf{U} da deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dado na tabela 3.

inverte, apontando para cima em algumas regiões e para baixo em outras, como os lóbulos azul e vermelho, vistos na figura Fig.30-a, alternados uns dos outros pelo ângulo de $\theta = 60^\circ$, graças ao fator $\sin(3\theta)$ que modula o sinal de \mathbf{B} à cada 60° .

No pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38), vemos seu comportamento proporcional à função $\Pi(z)$. Observamos que $V(\mathbf{r})$ é totalmente simétrico, o que implica ser independente de θ como mostra a figura Fig.30-b e a equação Eq.(6.38). Vemos que a função $\Pi(z)$ cumpre seu papel de ser limitador para os campos e centralizar-los na região da deformação.

Voltando para o pseudo-campo magnético \mathbf{B} , temos que o mesmo consegue atingir valores da ordem de Tesla (T) como $7,22T$ o que implica em um campo magnético muito alto, mais do que as máquinas de ressonância magnética usadas em hospitais, que trabalham com o campo de, aproximadamente, $2T$. Contudo, devemos lembrar que os campos vistos aqui passam longe de serem, de fato, reais ("pseudo"), embora, na natureza, exista uma possibilidade ser observar campos magnéticos muito intensos.

Usando a técnica *Split Operator* Eq.(4.19), juntamente com seu algoritmo Fig.17, investigamos dinâmica do pacote de onda Eq.(6.36), como os parâmetros da tabela 3, sobre a influencia de \mathbf{B} e $V(\mathbf{r})$, mostrados na figura Fig.30.

6.2.2 Dinâmica de pacote de onda

Tomando o pacote de onda Eq.(6.36), como os parâmetros da tabela 3, Usamos a técnica *Split Operator* Eq.(4.19) para vermos sua dinâmica, calculando a densidade de probabilidade ρ Eq.(5.7). Em $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.31), como g é um parâmetro variável, analisamos para dois casos, $g = 0 eV$ e $g = 3 eV$ para o vale K_+ ($\eta = +$) e K_- ($\eta = -$) [31].

6.2.2.1 $g = 0 eV$ e o vale K_+ ($\eta = +$)

Tendo o pacote posicionado em $x_0 = -150 nm$ e $y_0 = 0 nm$, como a tabela 3, investigamos a propagação para esse caso.

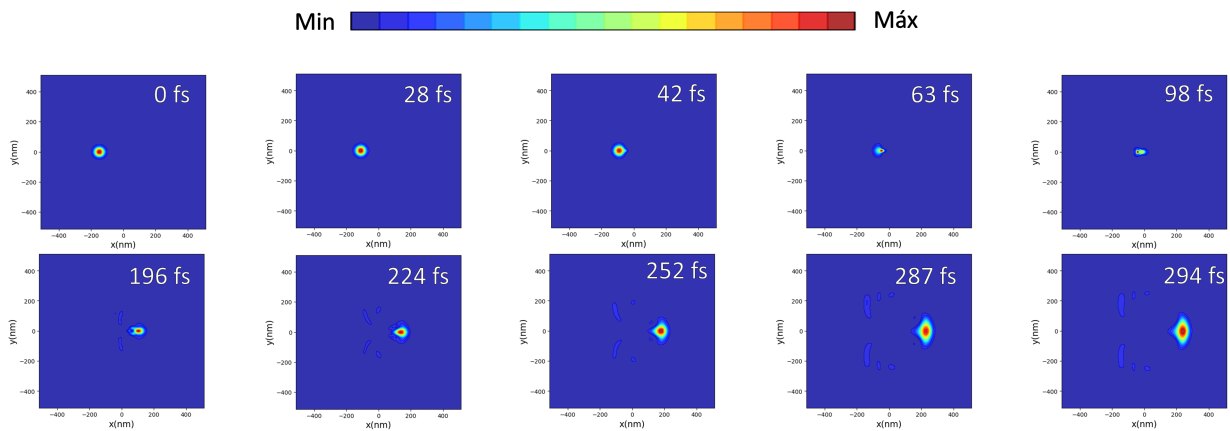


Figura 31: Densidade de probabilidade ρ Eq.(5.7), mostrando a dinâmica de pacote de onda sobre o grafeno deformado no vale K_+ ($\eta = +$) e $g = 0 eV$, reagindo ao campos mostrados na figura Fig.30 onde são obtidos do tensor de *strain* \mathbf{U} da deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3. Na densidade, regiões mais vermelhas indicam maiores probabilidades e regiões tendendo para o azul escuro seria de menor probabilidade.

Na figura Fig.31, vemos que o pacote se propaga incidindo horizontalmente (no sentido do eixo- x positivo) a deformação, graças à sua polarização de $\theta = 0^\circ$ dada na tabela 3. Outra aspecto que podemos observar consiste em que, uma vez na região de deformação $|\mathbf{r}| < b_0$, como nos instantes $t = 63 fs$ à $t = 244 fs$, vemos que o pacote de onde consegue atravessar-lo, mantendo quase 100% de sua integridade original, vista no pacote gaussiano no instante inicial $t = 0 fs$, ainda que tenha mudado sua forma um pouco.

Isso deve-se ao fato de que, na figura Fig.30-a, entre o lóbulos de sinais opostos no eixo- x do pseudo-campo magnético onde o pacote incide, temos que o pacote se encontra em um dilema na escolha de qual lóbulo deve seguir. Acontece que é nesse dilema que o nosso pacote de onde assume um novo estado denominado de *snake state's* (estados cobra)⁶ [31] em que o pacote fica oscilando entre os sinais do campo magnético onde, pela a regra da

⁶Estados característicos quando há a presença de campos magnéticos não-uniformes na região onde temos sinais opostos do campo.

mão direita da força magnética, mantém o pacote de onda⁷ sobre o eixo- x , caminhando em seu sentido positivo, possibilitando a travessia do mesmo na deformação como o todo.

6.2.2.2 $g = 0 \text{ eV}$ e o vale K_- ($\eta = -$)

Tendo o pacote posicionado, novamente, em $x_0 = -150 \text{ nm}$ e $y_0 = 0 \text{ nm}$, como a tabela 3, investigamos o propagação, agora, para o caso $g = 0 \text{ eV}$ e vale K_- ($\eta = -$).

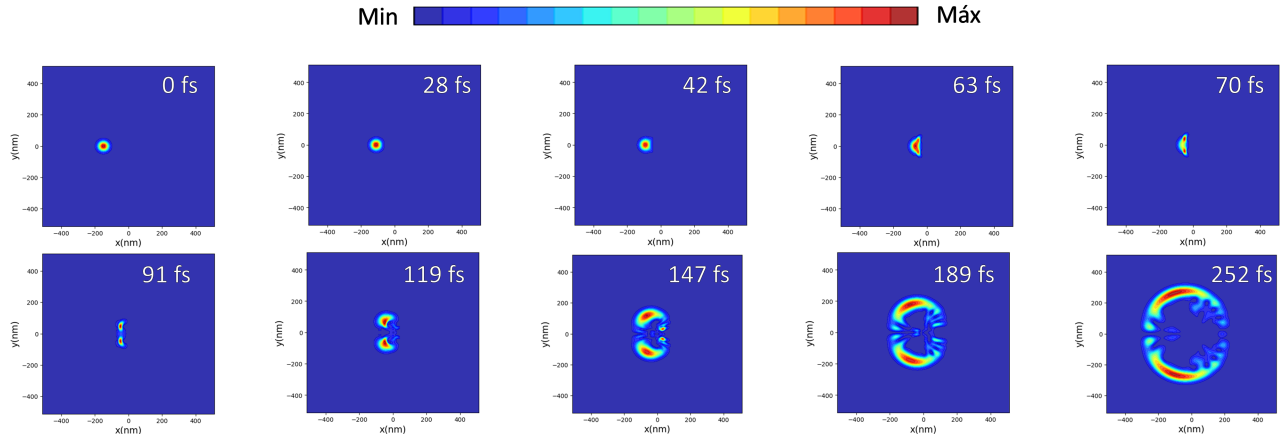


Figura 32: Densidade de probabilidade ρ Eq.(5.7), mostrando a dinâmica de pacote de onda sobre o grafeno deformado no vale K_- ($\eta = -$) e $g = 0 \text{ eV}$, reagindo ao campos mostrados na figura Fig.30 onde são obtidos do tensor de *strain* \mathbf{U} da deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3.

Analisando a densidade de probabilidade na figura Fig.32, ainda vemos o pacote incidindo, horizontalmente, sobre a deformação contudo, vemos diferenças quanto o caso para o vale K_+ ($\eta = +$) Fig.31. No caso anterior, vemos que o pacote de onda conseguia atravessar toda a deformação mas, nesse caso, não vemos a mesma coisa. Esse caso para o vale K_- ($\eta = -$) que, quando o pacote chega perto da região de deformação $|\mathbf{r}| < b_0$, vemos que há uma repulsão por parte da deformação contra o pacote de onda, fazendo o mesmo dividir-se em duas partes, vistas de maneira bem clara nos instantes $t = 91 \text{ fs}$ à $t = 252 \text{ fs}$.

A repulsão mencionada ocorre simplesmente pela a mudanças de η no pseudo-campo magnético \mathbf{B} Eq.(6.40). Quando fazemos $\eta = -$, invertemos todo o sentido do pseudo-campo magnético, o que implica na seguinte situação: se antes tínhamos a atração do pacote de onda por parte da deformação através dos lóbulos com sinais invertidos do pseudo-campo magnético Fig.30-a, formando os *snake state's*, agora temos que os sinais desses lóbulos se invertem entre si⁸ e a força magnética, que antes centrava o pacote no eixo- x , agora faz o pacote se dispersar, para cima e para baixo, formando duas partes, contornando a deformação.

⁷Lembrando que o pacote de onda é a representação de um elétron. Logo, devemos considerar sua carga $-e$ na força magnética

⁸Oque antes era negativo, passa a ser positivo e o que era positivo, torna-se negativo.

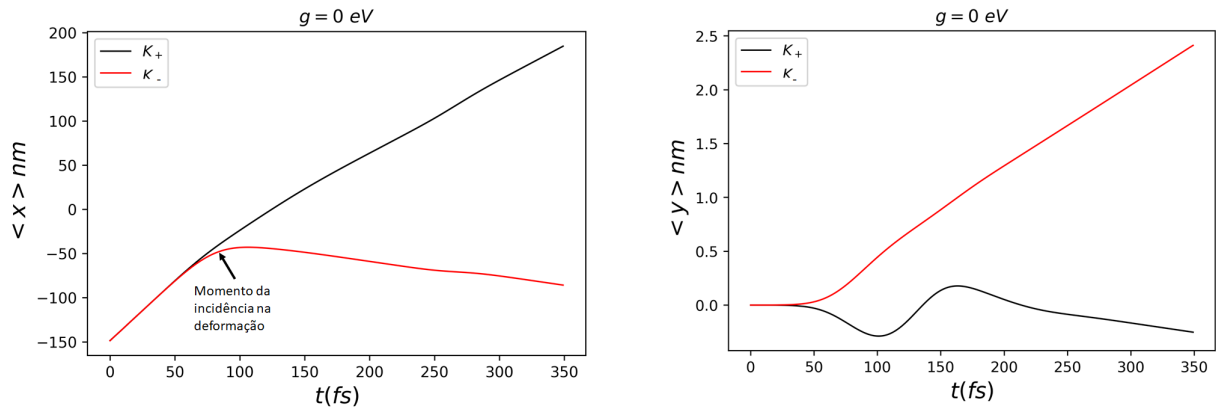


Figura 33: Valores médios das posições x , $\langle x \rangle$ e y , $\langle y \rangle$ para o vale K_+ e K_- do pacote de onda relativo à deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3 com $g = 0 eV$.

Calculando os valores médio das posições x , $\langle x \rangle$ e y , $\langle y \rangle$ Eq.(5.9), vemos em $\langle x \rangle$ a capacidade do pacote no vale K_+ de atravessar a deformação em que, ao passar da região de incidência, a posição média $\langle x \rangle$ cresce indefinidamente, indicando sua travessia pela a deformação. Do contrario, analisando o caso para K_- , vemos que o pacote de onda, ao chegar no ponto de incidência na deformação, sua posição $\langle x \rangle$ decresce, indicando a repulsão do pacote por parte da deformação.

Diferente dos dois primeiros caso da dinâmica no grafeno mono-camada simples, os valores médios em y , $\langle y \rangle$, vemos que esses valores não são necessariamente nulos. Vendo para $\langle y \rangle$ para o vale K_+ , observamos que esse valor é pequeno ao longo do tempo t , o que faz sentido uma vez que, pela a figura Fig.31, vemos que o pacote está predominantemente no eixo- x contudo, há uma pequena oscilação, podendo ter algum significado com o efeito *zitterbewegung*. No vale K_- Fig.32, $\langle y \rangle$ se faz mais notório devido o fato de que o pacote se divide em duas partes ao longo do tempo.

Tendo que $g = 0 eV$ nesse dois casos vistos, isso significa que não temos a presença do pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$. Veremos como a presença de $V(\mathbf{r})$ pode gerar casos bastante distintos. Veremos mais dois casos de dinâmica de pacote de onda para os vales K_+ e K_- agora para $g = 3 eV$.

6.2.2.3 $g = 3 eV$ e o vale K_+ ($\eta = +$)

Tendo o pacote posicionado, novamente, em $x_0 = -150 nm$ e $y_0 = 0 nm$, como a tabela 3, investigamos o propagação, agora, para o caso $g = 3 eV$ (agora com a presença de $V(\mathbf{r})$) e vale K_+ ($\eta = +$).

Esse caso é muito semelhante ao primeiro caso com parâmetros $g = 0 eV$ e o vale K_+ ($\eta = +$), representado na figura Fig.31. Temos que, analisando a densidade de probabilidade

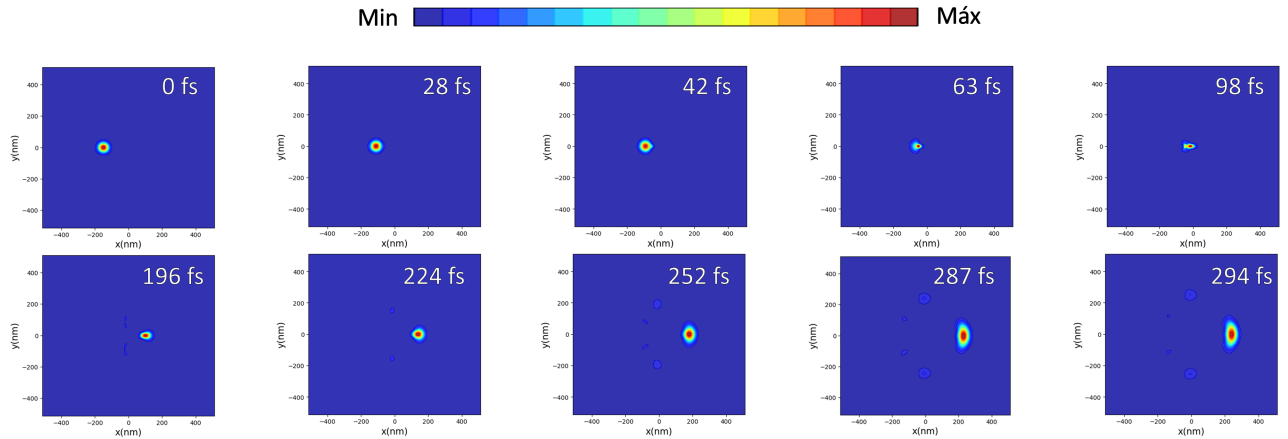


Figura 34: Densidade de probabilidade ρ Eq.(5.7), mostrando a dinâmica de pacote de onda sobre o grafeno deformado no vale K_+ ($\eta = +$) e $g = 3 eV$, reagindo ao campos mostrados na figura Fig.30 onde são obtidos do tensor de *strain* \mathbf{U} da deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3.

Fig.34, quanto a evolução temporal do pacote de onda, vemos algo semelhante à formação dos *snake state's*, devido ao pseudo-campo magnético \mathbf{B} Eq.(6.40) ser idêntico ao da situação $g = 0 eV$ e K_+ ($\eta = +$), atravessando, da mesma forma, toda a deformação.

Vemos que a presença do pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38) não impediu o pacote de onda de atravessar toda a deformação mas afetou sua morfologia quando comparamos com o caso Fig.31, em que vemos uma espécie de "cauda" no caso anterior e, nesse caso, não o vemos mais. Isso deve-se ao fato de que a presença de $V(\mathbf{r})$ deve interferir na velocidade do pacote o deixando um pouco mais lento do que o normal.

6.2.2.4 $g = 3 eV$ e o vale K_- ($\eta = -$)

No último caso, temos o pacote posicionada na mesma posição adotada, em $x_0 = -150 nm$ e $y_0 = 0 nm$, como a tabela 3. Investigamos o propagação, agora, para o caso $g = 3 eV$ (agora com a presença de $V(\mathbf{r})$) e vale K_- ($\eta = -$).

Analisando, então, o último caso, também vemos semelhança nos casos anteriores quanto ao vale K_- e $g = 0 eV$ em que o pacote de onda não consegue atravessar a deformação, dividindo em duas partes graças a mudança de sinal no lóbulos do pseudo-campo magnético \mathbf{B} Eq.(6.40) que empurra a um parte do pacote para cima e outra para baixo (instante $t = 70 fs$). Contudo, dessa vez, vemos uma grande diferença causada pela a presença do pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38).

Esse caso torna-se um pouco especial pois vemos o pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38) em ação de forma mais evidente que o caso $g = 0 eV$ e K_+ ($\eta = +$), o caso anterior. $V(\mathbf{r})$ funciona como uma barreira de potencial que dificulta a penetração eletrônica (pacote de onda) na deformação, como ocorre nos casos do vale K_+ , seja $g = 0 eV$ ou $g = 3 eV$.

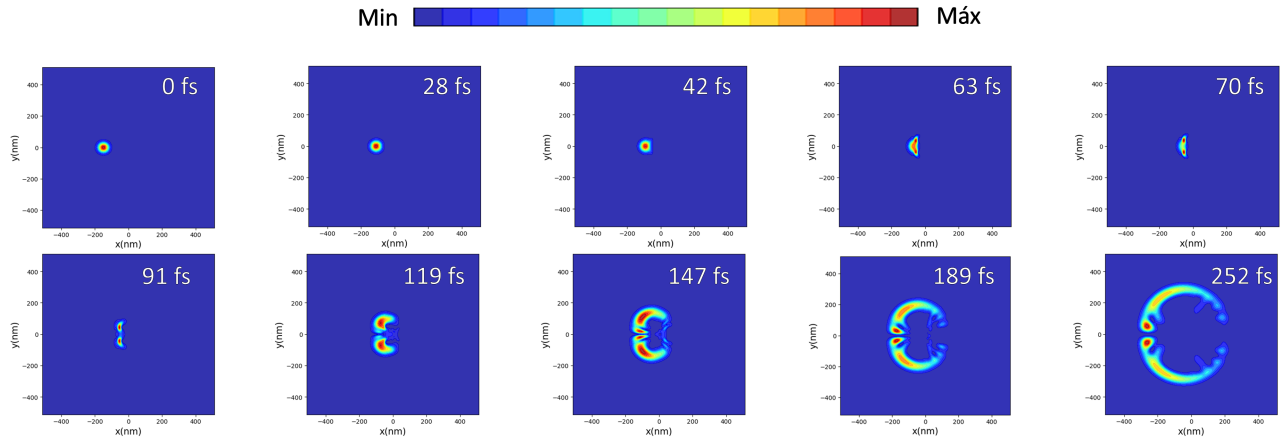


Figura 35: Densidade de probabilidade ρ Eq.(5.7), mostrando a dinâmica de pacote de onda sobre o grafeno deformado no vale K_- ($\eta = -$) e $g = 3 eV$, reagindo ao campos mostrados na figura Fig.30 onde são obtidos do tensor de *strain* \mathbf{U} da deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3.

Pra esse caso em específico, a dificuldade de penetração se eleva muito em comparação com o caso K_- e $g = 0 eV$ pois o obstaculo não é composto somente pelo pseudo-campo magnético invertido, dispersando o pacote para cima e para baixo, como também, agora, temos o pseudo potencial escalar $V(\mathbf{r})$ comportando-se como uma "cerca" à ser "pulada". O resultado disso, como vemos dos instantes $t = 119 fs$ à $t = 252 fs$, é boa parte do pacote de onda sofrer repulsão vinda diretamente da deformação de forma completa: pseudo-campo magnético e pseudo-potencial escalar.

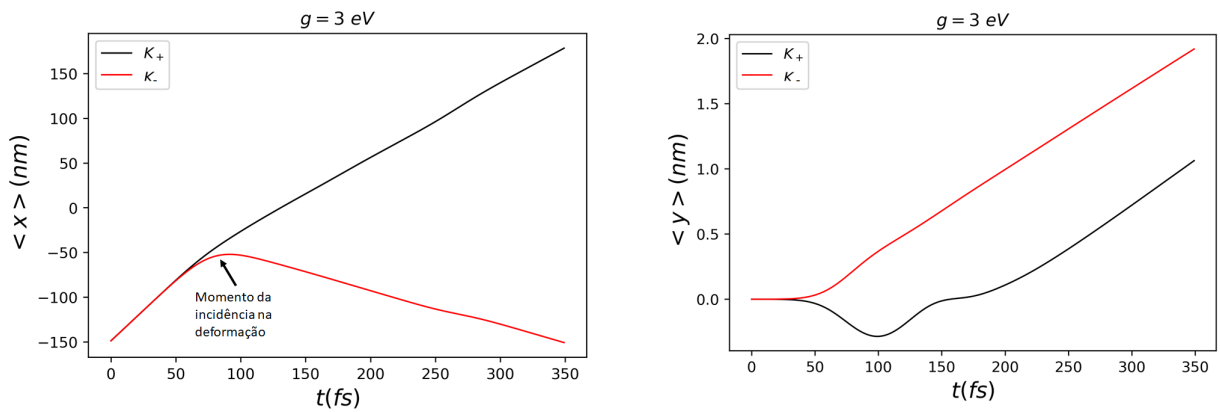


Figura 36: Valores médios das posições x , $\langle x \rangle$ e y , $\langle y \rangle$ para o vale K_+ e K_- do pacote de onda relativo à deformação gaussiana não-uniforme no grafeno cujo os parâmetros são dados na tabela 3 com $g = 3 eV$.

Na figura Fig.36, fazemos a mesma análise que fizemos para a figura Fig.33 quanto aos valores médios das posições x , $\langle x \rangle$ e y , $\langle y \rangle$ para o vale K_+ e K_- agora, para $g = 3 eV$.

Para o vale K_+ , vemos que $\langle x \rangle$ atinge valores menores para o mesmo instante t quando comparado com o $\langle x \rangle$ para o caso no mesmo vale K_+ mas para $g = 0 \text{ eV}$ Fig.33, justificando o fato de que a presença de $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38) pode deixar o pacote de onda um pouco mais lento. Para $\langle y \rangle$, vemos que, para o vale K_+ tende a crescer mais tendo em vista de que, diferente do caso $g = 0 \text{ eV}$ para o vale K_+ , o pacote para esse caso tende a se desviar mais um pouco do eixo- x , diminuindo até a pequena oscilação que havia quando comparado com Fig.33.

No vale K_- , observando $\langle x \rangle$ Fig.36, vemos que, após a repulsão na hora da incidência na deformação, pacote é refletido com mais intensidade, como explicado anteriormente, quando comparado com o caso no mesmo vale K_- mas para $g = 0 \text{ eV}$. Em $\langle y \rangle$, vemos que o pacote mantém o mesmo comportamento de crescimento em y indefinidamente, ainda mais acentuado com a repulsão intensa que o pacote de onda sofreu.

6.2.3 Variação do parâmetro de impacto y_0

Na seção anterior, vimos 4 exemplos de como um dado pacote tem a capacidade ou não de atravessar uma deformação no grafeno como Fig.28. Agora, iremos analisar as trajetórias médias $\langle \mathbf{r} \rangle$ com mudança valores diferentes de y_0 , visto na tabela 3.

O parâmetro y_0 funciona como um parâmetro de impacto que nos diz à que distância horizontal do eixo- x (portanto sobre o eixo- y) o pacote de onda irá incidir sobre a deformação, como mostrado na figura Fig.37.

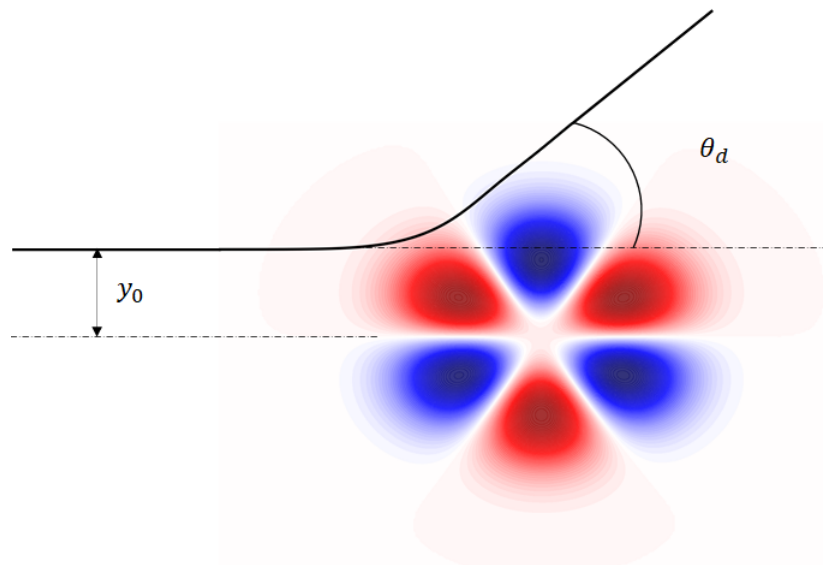


Figura 37: Parâmetro de impacto y_0 e o ângulo de deflexão da trajetória média $\langle \mathbf{r} \rangle$ (representado pela a linha preta contínua) do pacote de onda θ_d , obtido no final de sua dinâmica temporal. Representação feita para o vale K_- .

Com isso, dependendo do valor de y_0 , podemos ter ou não deflexões na trajetória média do pacote de onda, sendo que tais deflexões podem ser representadas pelo o ângulo de

deflexão θ_d que seria o angulo que mede o desvio do pacote com relação ao eixo- x no final de sua evolução temporal Fig.37.

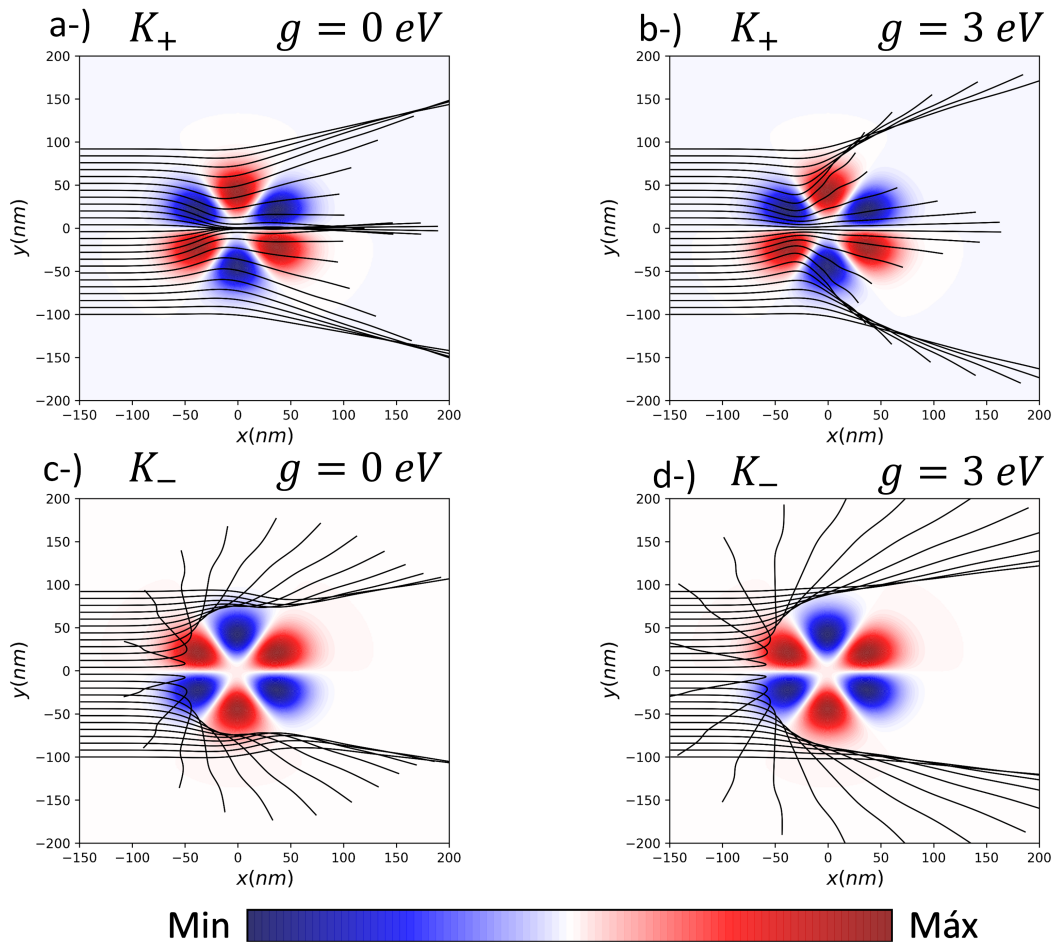


Figura 38: Trajetórias médias $\langle \mathbf{r} \rangle$ (linhas pretas) do pacote de onda para diferentes valores de parâmetro de impacto y_0 , incidindo a deformação que é a região representada pelo o pseudo-campo magnético \mathbf{B} Eq.(6.40).

Em Fig.38, observando as trajetórias para o vale K_+ Fig.38-a e Fig.38-b, para $g = 0 eV$ vemos que a maioria mostra que o pacote de onda consegue atravessar a deformação gaussiana, ainda que sofram um pouco de deflexão. Em K_+ , ainda, comparando o caso $g = 0 eV$ e $g = 3 eV$, vemos que, em $g = 0 eV$, o pacote de onda tem mais facilidade de atravessar a deformação do que em $g = 3 eV$, para qualquer que seja o parâmetro de impacto y_0 . A presença do pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38) em $g = 0 eV$ formam a, já mencionada, "cerca" à ser "pulada" ou seja, um obstáculo para o pacote de onda. Logo, para $g = 3 eV$, a deflexão θ_d para o pacote de onda tende à ser maior.

Outro aspecto importante com relação à ao vale K_+ para $g = 0 eV$ Fig.38-a é que, em valores de y_0 próximos de 0 ($y_0 = 0 nm$), vemos que notamos algo peculiar que não vemos em $g = 3 eV$. Quando próximos das regiões do pseudo-campo magnético com sinais distintos, vemos que há a formação dos *snake states*, seja $g = 0$ ou $g = 3$ mas, para valores do parâmetro

de impacto próximos de 0, vemos que os *snake states* formados não são somente empurrados para dentro da deformação como também convergem em um ponto focal na saída da deformação, como uma lente convergente para um feixe de luz.

Para o vale K_- , observando as trajetórias para o vale em Fig.38-c e Fig.38-d, vemos que a oposição do pseudo-campo magnético ($\eta = -$) Eq.(6.40) se faz bem mais evidente do que nos casos estudados para $y_0 = 0 \text{ nm}$ em Fig.32 e Fig.35. Como, não temos a formação de *snake states* para nenhum de valor de y_0 , uma vez que sua existência, como vimos, é condicionada ao sinal η do pseudo-campo magnético \mathbf{B} Eq.(6.40), o que implica em que, para qualquer valor do parâmetro de impacto y_0 , não temos a penetração do pacote de onda na deformação para o vale K_- , tendo, então deflexões θ_d vindas por parte da deformação.

Assim como em K_+ , vemos que, em K_- , a presença do pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$ faz aumentar a deflexão θ_d pelo o mesmo motivo, o obstáculo a ser vencido pelo o pacote de onda. Como o pacote de onda encontra dificuldades para vence-lo, logo, a deflexão θ_d irá aumentar consideravelmente.

6.2.4 Parâmetro de impacto versus Ângulo de deflexão versus Parâmetro g

O ângulo de deflexão θ_d Fig.37 pode ser dado por:

$$\theta_d = \arccos \left[\frac{\langle x \rangle_f}{\sqrt{\langle x \rangle_f^2 + (\langle y \rangle_f - y_0)^2}} \right], \quad (6.41)$$

em que $\langle x \rangle_f$ e $\langle y \rangle_f$ seriam as posições médias final ou seja, $\langle \mathbf{r} \rangle_f$, obtidas no término da evolução temporal do pacote de onda. No pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38), como g é um parâmetro livre, podemos varia-lo afim observar como os ângulos de deflexão θ_d se comportam para diferentes valores de parâmetro de impacto y_0 para cada um dos vales K_+ e K_- .

Analisando Fig.39 para o vale K_+ (os dois primeiros gráficos), vemos que, para valores de y_0 próximo de 0 ($y_0 = 0 \text{ nm}$), a deflexão θ_d é minima ou praticamente nula indicando a penetração na deformação para qualquer que seja o valor de g . Isso se deve pelo fato ja discutido nos caso em K_+ para $g = 0 \text{ eV}$ Fig.31 e $g = 3 \text{ eV}$ Fig.34 em que existe a formação dos *snake state's* (estados cobra)[31] onde o pacote de onda fica oscilando entre os sinais opostos do campo magnético, sendo empurrado para dentro da deformação.

Outra coisa à se analisar para o vale K_+ é que, como o aumento de g , juntamente com a variação para valores distantes de $y_0 = 0 \text{ nm}$, vemos que o angulo de deflexão aumenta consideravelmente pois o pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38) passar a ser um obstaculo maior, ainda que seja para o vale K_+ , como podemos ver no gráfico de ponto para K_+ onde, quando aumentamos g , a deflexão do pacote aumente e muito para valores y_0 diferentes de 0.

Para o vale K_- (os dois últimos gráficos) Fig.39, vemos que, para diferentes valores

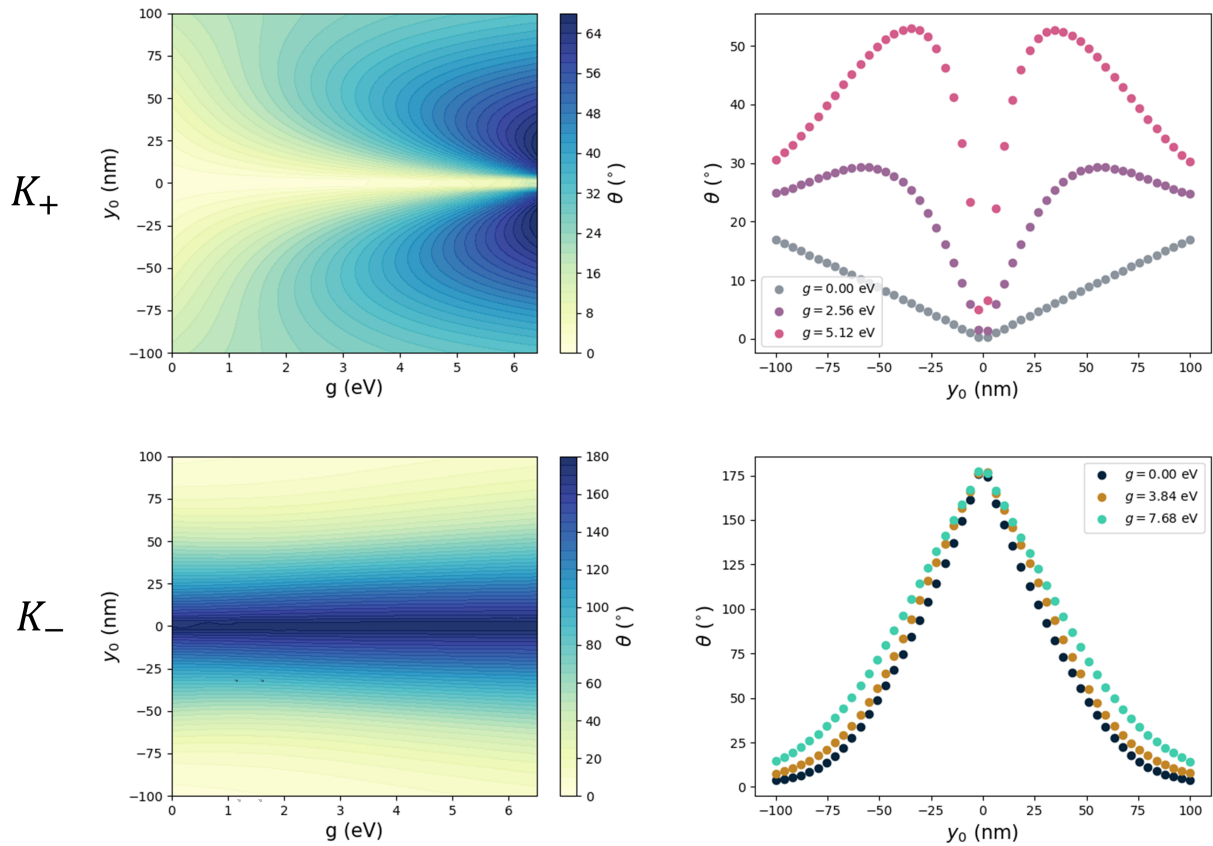


Figura 39: Relação entre o parâmetro do potencial escalar g , o parâmetro de impacto y_0 e o angulo de deflexão θ_d , sendo o ultimo calculado pela a equação Eq.(6.41). Temos a análise para o vale K_+ (os dois primeiros gráficos) e K_+ (os dois últimos).

de g , a incidência horizontal na deformação, para o parâmetros de impacto entre $-50 \text{ nm} < y_0 < 50 \text{ nm}$ (região da deformação), não temos de maneira nenhuma a penetração na deformação, tendo uma reflexão de quase 180° para alguns casos e, com o aumento de g , vemos que a deflexão θ_d se intensifica para diferente parâmetros de impacto y_0 , como podemos no gráfico de pontos para K_- em que, com o aumento de g , os pontos sobem, indicando um aumento do angulo, tudo isso graça a intensificação do pseudo-potencial escalar $V(\mathbf{r})$ Eq.(6.38) feita por g , aumentando a barreira proporcionada pelo o potencial e, por fim, dificultando a passagem do pacote de onda pela a região de deformação.

7 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1 Conclusão

Desde sua descoberta em 2004, o grafeno tem sido muito estudado, suas propriedades e seu "mistérios" analisados, rendendo vários artigos em muitas revistas de alto impacto anualmente. Nesse trabalho, nos trabalhamos com algumas dessas propriedades. Listamos aqui, primeiramente, como conseguimos chegar em uma equação relativística para o grafeno, a Equação de Dirac, com um técnica muito familiarizada na Teoria de Estado Solido na Física, o modelo *Tight-Binding*. O uso desse modelo aproximativo foi de extrema importância nesse trabalho pois, a parti de um único átomo de carbono na sub-rede *A* e seus vizinhos na sub-rede *B* (como na figura Fig.13), conseguimos entender todo comportamento eletrônico no grafeno, ainda que seja aproximativo, claro, todo o trabalho feito tendo como fundamento as funções de Bloch Eq.(3.3) e Eq.(3.4), que representam os orbitais π (ou $|p_z\rangle$), perpendiculares ao plano do grafeno e responsável por sua mobilidade eletrônica.

No Modelo Contínuo, ao fazermos a aproximação de primeira ordem série de Taylor no Hamiltoniano *Tight-Binding* ao redor do Cone de Dirac (baixas energias) e, por fim, chegamos na Equação de Dirac, constatamos algo bastante interessante: não existe termo de massa m na equação de Dirac (canonicamente estabelecida por P.A.M Dirac na publicação) quando a calculamos para o grafeno, o que nos leva a concluir que elétrons em baixas energias no grafeno comportam-se como partículas sem massa, os chamados Férmions de Dirac sem massa. É com essa teoria que baseamos toda a nossa análise de dinâmica para pacotes de onda feita através da técnica *Split Operator* que consiste em um método de multiplicação do operador de evolução temporal $U(t, t_0)$ em uma função de onda Ψ , que representa o pacote de onda no instante inicial t_0 , e obtê-lo em um tempo posterior t .

Ao analisarmos dinâmica de pacotes de onda para uma mono-camada de grafeno simples a partir do capítulo 6, vemos que a evolução temporal de um pacote de onda pode mostrar efeitos bastante interessantes, usando o Hamiltoniano de Dirac, obtido do modelo contínuo. Vemos que a propagação nos resulta em uma densidade de probabilidade ρ que divide duas partes ao longo do tempo no eixo-y, uma para cima e outra para baixo, perfeitamente simétrica no eixo-y nos dois primeiros casos $C_1 = 1/C_2 = 0$ e $C_1 = 1/C_2 = 1$ mas, no último caso, $C_1 = 1/C_2 = i$, vemos que essa simetria da lugar à simetria no eixo-x pois o pacote de onda se propaga de forma completa no sentido positivo do eixo eixo-y.

O ponto alto da simulação na monocamada simples de grafeno é a observação nas trajetórias médias de um efeito denominado *zitterbewegung*. Tal efeito consiste no surgimento

de oscilações nas trajetórias médias $\langle x \rangle$ ou $\langle y \rangle$, fazendo com que seu ponto médio $\langle \mathbf{r} \rangle$ também oscile. A única oscilação que não vemos tão aparentemente é para o caso $C_1 = 1/C_2 = i$ em que o pacote propaga-se no eixo-y sem se dividir.

Na monocamada de grafeno deformada, a partir do capítulo 8, observamos que uma deformação pode gerar efeitos interessantes não só a mudança geométrica como também aspectos eletrotônicos. Com o auxílio da Teoria da Elasticidade (vista no apêndice C), tomamos o tensor de *strain* \mathbf{U} que faz a transição nos pontos da nossa rede no grafeno e os move de um espaço não-deformado para o espaço deformado, como uma mudança de variáveis, alterando suas coordenadas de acordo com deformidade ou curvatura que é imposta sobre o sistema, implicando, então, em uma deformação não-uniforme, que depende de cada ponto da rede.

Quando incluímos o tensor de *strain* \mathbf{U} no Hamiltoniano *Tight-Binding*, repetido todo o processo do Modelo Contínuo, vemos que, com as mudanças no parâmetros de Hopping t_n e dos vetores de rede δ_n Eq.13, ao fazermos as contas e a aproximação para baixas energias no grafeno, depois de simplificarmos, vemos que o novo Hamiltoniano ainda consiste no mesmo formulado por Dirac em sua equação mas com a aplicação de potenciais: um vetorial e um escalar, o que é, de fato, algo bastante interessante. Tais potenciais são, na verdade, pseudo-potenciais pois não estamos de fato aplicando nenhum tipo de campo, seja um campo magnético, ligado ao potencial vetor \mathbf{A} , ou um campo elétrico, ligado ao potencial escalar $V(\mathbf{r})$.

Ainda que, no grafeno com deformação não-uniforme, estejamos tratando como pseudos-potenciais, um pacote de onda, quando feita sua dinâmica sobre essa situação, reage à esse pseudos-potenciais como se fossem verdadeiros. No caso do pseudo-potencial vetor, o seu rotacional implicam em um campo magnético \mathbf{B} não uniforme, $V(\mathbf{r})$ funciona como um barreira de potencial durante todas as simulações em que esteve presente, fazendo como que as deflexões, relacionadas às trajetórias médias $\langle \mathbf{r} \rangle$, que pacote de onda sofria por parte de deformação aumentasse mais, algo bastante perceptível quando feita uma comparação entre a sua presença e ausência, em que, na ausência, vimos que as trajetória do pacote de onda para diferentes parâmetros de impacto conseguiam adentrar mais a região deformada, diferente de sua presença que, juntamente com o aumento do parâmetro g , intensifica ainda mais a deflexão. Contudo, vemos que a escolha do vale K_+/K_- importa bastante, independente do quão grande ou pequeno $V(\mathbf{r})$ for. Com a escolha do parâmetro de impacto próximo de $y_0 = 0 \text{ nm}$ no vale K_+ , a deflexão tende à ser a mínima possível, possibilitando a travessia do pacote de onda pela a deformação quase que de forma completa, o contrario do que acontece no vale K_- , com deflexões próximas de 180° , ambos os casos para qualquer que seja o valor de g .

7.2 Perspectivas Futuras

Com pacote de onda no grafeno, seja deformado ou não, podemos ver uma variedade de novas abordagens e efeitos como a possibilidade de existência de *snakes states* (Estados Cobra) na presença de campos magnéticos não uniformes, como aconteceu no vale K_+ no grafeno deformado.

Uma das perspectivas futuras seria a investigação de tais *snakes states* em uma outra situação e observarmos o seu comportamento quando submetidos à uma evolução temporal.

A técnica *Split Operator* foi de extrema importância para esse trabalho pois nos permitiu fazer uma abordagem numérica de uma evolução através de sua aproximação de Suzuki-Trotter, como o uso da Transformada Rápida de Fourier (FFT), cujo o algoritmo foi retirado do livro *Numerical Recipes* [32].

Uma mudança que poderíamos fazer, futuramente, na técnica seria uma nova abordagem da evolução temporal, não com elétrons mas com outros tipos de partículas fermiônicas (ou não) com *spin* diferente $\frac{1}{2}$ em materiais que não sejam o grafeno mas que possui em suas bandas de energia, o famoso Cone de Dirac.

Para isso, é necessário a redefinição da álgebra da equação de Dirac, a chamada álgebra de Clifford (ou álgebra geométrica) que define a natureza da matrizes de Pauli, em que representam o *spin* $\frac{1}{2}$ do elétron.

REFERÊNCIAS

- [1] G. M. Maksimova, V. Ya. Demikhovskii, and E. V. Frolova. Wave packet dynamics in a monolayer graphene. *Phys. Rev. B*, 78:235321, Dec 2008.
- [2] M. Waldrop. The chips are down for moore’s law. *Nature News*, 530:144, 02 2016.
- [3] Nvidia. *CUDA Toolkit Documentation v11.2.2*.
- [4] Michael Ströck. *Eight Allotropes of Carbon*, 2006 (accessed July 30, 2020). https://pt.wikipedia.org/wiki/A1%C3%B3tropos_do_carbono#/media/Ficheiro:Eight_Allotropes_of_Carbon.png.
- [5] AlexanderAIUS. *Representação gráfica do grafeno, um retículo hexagonal feito inteiramente de átomos de carbono.*, 2010. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Grafeno#/media/Ficheiro:Graphen.jpg>.
- [6] Novoselov K. S. Geim, A. K. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6:183–191, 2007.
- [7] Ponor. *Os orbitais de carbono $2s$, $2p_x$, $2p_y$ formam o orbital híbrido sp^2 com três lóbulos principais a 120° . O orbital restante, p_z , está saindo do plano do grafeno.*
- [8] Fernando de Juan, Mauricio Sturla, and María A. H. Vozmediano. Space dependent fermi velocity in strained graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 108:227205, May 2012.
- [9] Edgar Guarin Castro, María Ramírez Acosta, and Italo Ferraz. Redes de bravais, 09 2015.
- [10] JoaoXP. *Etapas para a construção de uma célula de Wigner-Seitz 2D*.
- [11] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, and M.L.G. De Oliveira. *Física Do Estado Sólido*. CENGAGE DO BRASIL, 2011.
- [12] Pere Miró, Martha Audiffred, and Thomas Heine. An atlas of two-dimensional materials. *Chem. Soc. Rev.*, 43:6537–6554, 2014.
- [13] S.M. Rezende. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [14] Cristina Bena and Gilles Montambaux. Remarks on the tight-binding model of graphene. *New Journal of Physics*, 11(9):095003, sep 2009.
- [15] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71:622–634, May 1947.
- [16] David J. Griffiths and Darrell F. Schroeter. *Introduction to Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 3 edition, 2018.
- [17] Antonio Gallerati. Graphene properties from curved space dirac equation. *The European Physical Journal Plus*, 134:202–215, May 2019.
- [18] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009.
- [19] David J Griffiths. *Introduction to electrodynamics; 4th ed*. Pearson, Boston, MA, 2013. Re-published by Cambridge University Press in 2017.

- [20] Andrey Chaves, L. Covaci, Kh. Yu. Rakhimov, G. A. Farias, and F. M. Peeters. Wave-packet dynamics and valley filter in strained graphene. *Phys. Rev. B*, 82:205430, Nov 2010.
- [21] E. Marsch. A real version of the dirac equation and its coupling to the electromagnetic field. *Journal of Modern Physics*, 06:1–11, 01 2015.
- [22] André D. Bandrauk and Hai Shen. Improved exponential split operator method for solving the time-dependent schrödinger equation. *Chemical Physics Letters*, 176(5):428–432, 1991.
- [23] Masuo Suzuki. Fractal decomposition of exponential operators with applications to many-body theories and monte carlo simulations. *Physics Letters A*, 146(6):319–323, 1990.
- [24] J.J. Sakurai, J. Napolitano, and S.R. Dahmen. *Mecânica quântica moderna*. Bookman, 2013.
- [25] Fabio W.O. da Silva. A evolução da teoria ondulatória da luz e os livros didáticos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 29:149 – 159, 00 2007.
- [26] Maurice Oliva-Leyva and Chumin Wang. Low-energy theory for strained graphene: an approach up to second-order in the strain tensor. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(16):165301, mar 2017.
- [27] Dawei Zhai and Nancy Sandler. Local versus extended deformed graphene geometries for valley filtering. *Phys. Rev. B*, 98:165437, Oct 2018.
- [28] Alexander L. Kitt, Vitor M. Pereira, Anna K. Swan, and Bennett B. Goldberg. Erratum: Lattice-corrected strain-induced vector potentials in graphene [phys. rev. b 85, 115432 (2012)]. *Phys. Rev. B*, 87:159909, Apr 2013.
- [29] M.A.H. Vozmediano, M.I. Katsnelson, and F. Guinea. Gauge fields in graphene. *Physics Reports*, 496(4):109–148, 2010.
- [30] Hidekatsu Suzuura and Tsuneya Ando. Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65:235412, May 2002.
- [31] Ramon Carrillo-Bastos, Marysol Ochoa, Saúl A. Zavala, and Francisco Mireles. Enhanced asymmetric valley scattering by scalar fields in nonuniform out-of-plane deformations in graphene. *Phys. Rev. B*, 98:165436, Oct 2018.
- [32] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, USA, second edition, 1992.
- [33] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, A.M. Kosevich, J.B. Sykes, L.P. Pitaevskii, and W.H. Reid. *Theory of Elasticity: Volume 7*. Course of theoretical physics. Elsevier Science, 1986.

APÊNDICE A – RESOLUÇÃO ÁTOMO TIPO HIDROGÊNIO

A.1 Equação para o Centro de massa \mathbf{R} e a coordenada relativa \mathbf{r}

Usando (2.1), tomamos o Hamiltoniano H ¹ do sistema com a energia cinética T e potencial $V(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e)$ de um sistema núcleo-elétron (o núcleo, do ponto de vista da carga, Z prótons como uma única partícula)⁶. A energia cinética total T do sistema é definido como a soma da energia cinética individual de cada partícula dada em função do operador momento $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ com ∇ definido para ambas em função suas respectivas coordenadas \mathbf{r}_n para o núcleo ou \mathbf{r}_e para elétron, resultando no hamiltoniano (A.1).

$$T = \frac{|\mathbf{p}_n|^2}{2m_p} + \frac{|\mathbf{p}_e|^2}{2m_e} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\nabla_{\mathbf{r}_n}^2}{m_n} + \frac{\nabla_{\mathbf{r}_e}^2}{m_e} \right), \quad V(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\nabla_{\mathbf{r}_n}^2}{m_n} + \frac{\nabla_{\mathbf{r}_e}^2}{m_e} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|}, \quad (\text{A.1})$$

Como temos duas partículas interagindo entre si, fazemos análise em seu centro de massa \mathbf{R} , que é bem próximo do núcleo por ser mais massivo², e de um vetor \mathbf{r} que une ambas as partículas. Com isso, chegamos no hamiltoniano (A.2) em função da massa total M e da massa reduzida μ .

$$M = m_n + m_e, \quad \mu = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}, \quad (\text{A.2})$$

Com isso, fazemos uma mudança de variáveis em Ψ na equação (2.1), tornando-o em função de \mathbf{R} e \mathbf{r} , $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. Então, fazemos Ψ como produto de duas funções, uma dependendo apenas do centro de massa $\chi(\mathbf{R})$ e a outra dependendo da coordenada relativa \mathbf{r} , $\psi(\mathbf{r})$. Logo, usando a equação (2.1) e (A.2), com separação de variáveis, chegamos em duas soluções, uma para o centro de massa (A.3) e outra para a coordenada relativa \mathbf{r} (A.4), independentes entre si.

¹O formalismo Hamiltoniano, visto em tópicos de mecânica analítica, é útil para determinarmos grandezas como energia e momento de um sistema físico quando não conseguimos enxergar sua complexidade através do formalismo Newtoniano. O Hamiltoniano de um sistema é dado pela soma de sua energia cinética T e sua energia potencial V ($H = T + V$).

²A massa do próton equivale 1836 vezes a massa do elétron, o torna o núcleo já bastante massivo em relação ao elétron, sem contar os nêutrons.

$$\Psi(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_e) \equiv \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2\chi(\mathbf{R}) = E_{CM}\chi(\mathbf{R}), \quad (\text{A.3})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2\psi(\mathbf{r}) + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\right)\psi(\mathbf{r}) = E_{rel}\psi(\mathbf{r}), \quad (\text{A.4})$$

A.2 Mudança para coordenadas esféricas para a coordenada relativa r

Vemos que a energia E é uma composição da energia do centro de massa E_{CM} juntamente com a energia da coordenada relativa E_{rel} ($E = E_{CM} + E_{rel}$). Em (A.3), a solução para χ é uma onda plana simples $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ onde $k = \frac{2ME_{CM}}{\hbar^2}$. Deixaremos de lado a solução χ uma vez que, para o cálculo de $|\Psi|^2$, que de fato possui significado físico, χ é irrelevante. Focando na solução de ψ em (A.4), assumimos que o centro de massa está muito próximo do núcleo e, portanto, não se movimentando tanto, fazendo o elétron orbitar o núcleo em que tal orbita pode ser representada pela a função ψ . Escrevemos o laplaciano $\nabla_{\mathbf{r}}^2$ em coordenadas esféricas em função do operador momento angular $L^2(\theta, \phi)$ que depende apenas de coordenadas angulares θ e ϕ .

$$L^2(\theta, \phi) = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{L^2(\theta, \phi)}{r^2}\right]\psi(\mathbf{r}) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\psi(\mathbf{r}) = E_{rel}\psi(\mathbf{r}), \quad (\text{A.5})$$

Com a equação (A.5), usamos a técnica de separação de variáveis na função $\psi(\mathbf{r})$ separando em três funções: $\Theta(\theta)$, $\Phi(\phi)$ e $R(r)$. O operador $L^2(\theta, \phi)$, como depende apenas de θ e ϕ , so opera nas funções $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\phi)$, nesse caso, resultando em uma equação de auto-valor onde λ , que é uma constante de separação de variáveis, seria tal auto-valor. Com isso, chegamos em 3 equações diferenciais para as 3 coordenadas, independentes entre si [(A.6),(A.7) e (A.8)].

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$L^2(\theta, \phi)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = -\lambda\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\lambda}{r^2}R(r) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r}R(r) = E_{rel}R(r), \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta(\theta) = -\lambda\Theta(\theta), \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = -m^2\Phi(\phi), \quad (\text{A.8})$$

A.2.1 Solução para ϕ

As soluções em ϕ são do tipo $e^{im\phi}$, logo, para que sejam soluções periódicas $e^{im(\phi+2\pi)} = e^{\pm im\phi}$, m , que é outra constante de separação de variáveis, deve ser inteiro $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Logo, as soluções para $\Phi(\phi)$, com a devida normalização da função exponencial complexa, pode ser escrita como (A.9).

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \quad (\text{A.9})$$

A.2.2 Solução para θ

A equação em θ (A.7), chamando $x = \cos \theta$, pode ser reescrita em uma nova equação diferencial (A.10) que resulta no conhecido Polinômio de Legendre Associado $P_l^m(x)$ o que implica em λ ser $\lambda = l(l+1)$, sendo l um inteiro, para que o polinômio seja uma série convergente.

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP_l^m(x)}{dx} \right] + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right) P_l^m(x) = 0, \quad (\text{A.10})$$

O Polinômio de Legendre Associado $P_l^m(x)$ pode ser dado por (A.11), onde $P_l(x)$ é o Polinômio de Legendre convencional de grau l dado por (A.12) dado pela a fórmula de Rodrigues.

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x), \quad (\text{A.11})$$

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l, \quad (\text{A.12})$$

Como $P_l(x)$ possui grau l , isso implica dizer que, pela a equação (A.11), m não pode ultrapassar l em módulo pois resultaria em um polinômio associado $P_l^m(x)$ igualmente nulo, o que não é procurado. Logo os novos valores que m assumir, com l inteiro positivo, são:

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (\text{A.13})$$

Portando, a solução para $\Theta(\theta)$, com a devida normalização do Polinômio de Legendre Associado $P_l^m(x)$, pode ser escrito como (A.14).

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta), \quad (\text{A.14})$$

A.2.3 Harmônicos esféricos

Tomando então as soluções de θ e ϕ , (A.9) e (A.14), a junção de ambas forma o tão conhecido Harmônico esférico $Y_l^m(\theta, \phi)$ (A.15) que a auto-função do operador momento angular $L^2(\theta, \phi)$.

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (\text{A.15})$$

A.2.4 Solução radial r

Resolvendo agora a equação radial (A.6). Podemos rescreve-la como (A.17) se escrevermos a solução radial $R(r)$ como (A.16), chegando em uma nova equação diferencial dessa vez para a função $v(\rho)$, com adoção de constantes k , ρ_0 e uma mudança de variável ρ .

$$k = \frac{\sqrt{2\mu(-E_{rel})}}{\hbar}, \quad \rho_0 = \frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 k}, \quad \rho = kr$$

$$R(r) = \frac{1}{r} \rho^{l+1} e^{-\rho} v(2\rho), \quad (\text{A.16})$$

$$\rho \frac{d^2 v(\rho)}{d\rho^2} + [(2l+1) + 1 - \rho] \frac{dv(\rho)}{d\rho} + [n+l - (2l+1)]v(\rho) = 0, \quad (\text{A.17})$$

A equação (A.17) consiste na Equação diferencial de Laguerre que tem como soluções os Polinômios de Laguerre associados $L_{q-p}^p(\rho)$ (A.18) [16], dado pela a fórmula de Rodrigues, onde $L_q(\rho)$ é o Polinômio de Laguerre convencional. O inteiro n está relacionado ao grau do Polinômio de laguerre para que a solução não venha divergir para qualquer valor de ρ , utilizando o Método de Frobenius ³, algo semelhante aos polinômios de Legendre onde foi introduzido o fator l .

$$L_{q-p}^p(\rho) = (-1)^p \left(\frac{d}{d\rho} \right)^p L_q(\rho), \quad (\text{A.18})$$

$$L_q(\rho) = e^\rho \left(\frac{d}{d\rho} \right)^q (e^{-\rho} \rho^q)$$

A introdução do fator $n \geq 1$, inteiro, faz com que ρ_0 tenha valor de $\rho_0 = 2n$, o implica na quantização da energia dos orbitais E_{rel} algo ja previsto do Bohr em sua teoria na mecânica quântica velha, antes mesmo dos trabalhos de Schrodinger. Tendo que a massa do núcleo m_p é muito maior que a do elétron m_e ($m_p \gg m_e$), isso implica podemos aproximar a massa reduzida μ como a própria massa do elétron. Sendo que o raio de bohr a_0 é $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$, a energia do orbital pode ser escrita como (A.19) onde E_1 é a energia fundamental do átomo de

³Método de resolução de equações diferenciais na qual se admite que a solução pode ser representada por uma série do tipo $\sum_{i=0}^{\infty} c_i x^{i+s}$ onde s seria um inteiro a determinar na leis de recorrência.

hidrogênio sendo que, uma vez quantizado a energia, quantiza-se outros fatores como k .

$$\begin{aligned}\mu &\approx m_e \\ k_n &= \frac{Z}{a_0 n}, \quad E_1 = -\frac{\hbar^2}{2a_0^2 m_e} \\ E_{rel}^n &= \frac{Z^2 E_1}{n^2},\end{aligned}\tag{A.19}$$

Logo, a solução radial (A.16) pode ser escrita com (A.20), com a devida normalização [16].

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{a_0 n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)]^3}} e^{-\frac{Zr}{a_0 n}} \left(\frac{2Zr}{a_0 n}\right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{a_0 n}\right) \right],\tag{A.20}$$

A.3 Solução Final

Logo, formamos a função de onda relativo a coordenada relativa \mathbf{r} da equação (A.5). Tomamos $\psi(\mathbf{r})$ como um vetor de estado de Dirac, dependendo dos três fatores de quantização estabelecidos acima n , l e m , $|n, l, m\rangle$ (A.21).

$$\psi(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$\psi(\mathbf{r}) \Rightarrow |n, l, m\rangle$$

$$|n, l, m\rangle = \sqrt{\left(\frac{2Z}{a_0 n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)]^3}} e^{-\frac{Zr}{a_0 n}} \left(\frac{2Zr}{a_0 n}\right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{a_0 n}\right) \right] Y_l^m(\theta, \phi),\tag{A.21}$$

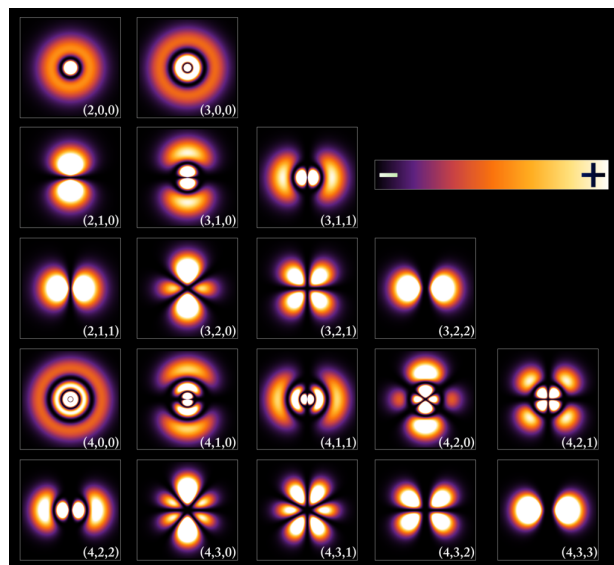


Figura 40: Densidade de probabilidade $|\psi(r)|^2$ dos orbitais eletrônicos A.21 para diferentes valores de n , l e m .

As funções de onda A.21 são orbitais eletrônicos para um átomo de número atômico

Z procurados. A representação da densidade de probabilidade $||n, l, m\rangle|^2$ desses orbitais pode vista na figura 40 onde é tomado diferentes valores de n , l e m .

Essa é solução da mecânica quântica de Schrodinger que houve semelhanças em alguns aspectos com a solução de Bohr na mecânica velha, adotando uma simples análise de conservação de energia com o potencial $V(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e)$ e a energia cinética de um elétron como se o mesmo fosse algo corpuscular, um simples partícula, e não uma onda. A grande ideia de Bohr foi a imposição, proposta anteriormente por De'Broglie em sua tese de doutorado, da quantização do momento angular como $\hbar l$, l um inteiro positivo chegar em uma energia quantizada.

APÊNDICE B – FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO

B.1 Estrutura Cristalina

A Física do Estado sólido é uma área da física que estuda a morfologia, propriedades eletrônicas e geométricas de todos os materiais presentes na natureza, desde um simples cristal de sal de cozinha (*NaCl*) até uma complexidade como um diamante encontrado nas proximidades de um vulcão.

Todo material presente na natureza, no seu interior, possui uma estrutura geométrica de arranjo dos átomos que cria suas formas e o da estabilidade como pilares que, em um prédio, não só dão sua forma como também o sustentam. O arranjo de átomos em um cristal, como o sal de cozinha ou de metais, pode ser visto com a repetição de "tijolos" elementares, formando toda a estrutura cristalina. Tais "tijolos" são chamados de células unitárias 41-a.

B.1.1 Célula unitária e primitiva

A construção de uma célula unitária em uma estrutura cristalina dar-se pela a seleção de um conjunto de pontos (como em 41-a) que se repete em uma estrutura cristalina e por um conjunto de vetores, chamado de base, que a da direção e o sentido de replicação da célula. Esse conjunto de vetores \mathbf{a}_i , em 2 ($d = 2$) ou 3 ($d = 3$) dimensões, quando combinados linearmente entre si (como em um espaço vetorial visto em álgebra), formam todos os pontos \mathbf{r} presentes na rede (B.1).

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^d n_i \mathbf{a}_i, \quad (\text{B.1})$$

Um célula unitária pode ser classificada também como primitiva quando seu volume v (em 3 dimensões) (B.2) ou área A (B.3) (em 2 dimensões), formada por seus vetores de base \mathbf{a}_i , é o menor possível. Isso leva a crer que toda célula primitiva de uma rede é também unitária mas nem toda célula unitária é primitiva. Em uma estrutura cristalina, por causa de uma estrutura algébrica como um espaço vetorial, podemos adotar vários tipos de bases para representar os pontos de uma rede, conseqüentemente, várias células unitárias diferentes mas com área e volumes nem sempre iguais, muito menos o menor valor.

$$v = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|, \quad (\text{B.2})$$

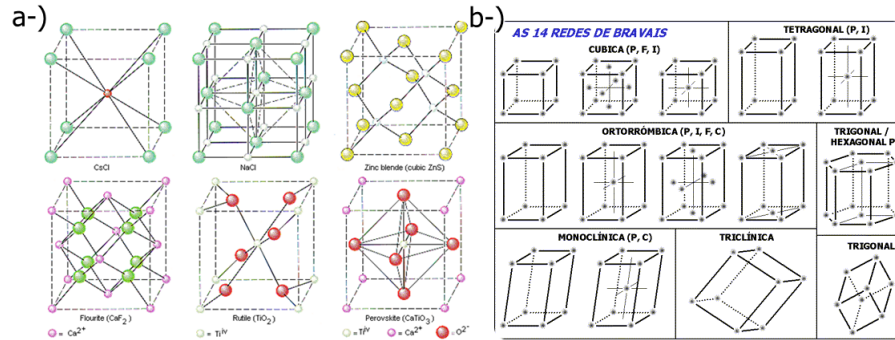


Figura 41: a-) Representações de células unitárias (“tijolos”) de materiais, como minérios, encontrados na natureza como Cloreto de Césio ($CsCl$), Cloreto de Sódio ou sal do cozinha ($NaCl$), Sulfeto de Zinco ou Esfalerita (ZnS), Fluoreto de Cálcio ou Fluorita (CaF_2), Dióxido de Titânio ou Rutilo (TiO_2) e o Óxido de Cálcio e Titânio ou Perovskita ($CaTiO_3$). b-) Os 14 tipos de Redes de Bravais em que são tipos de redes invariantes a traslações e rotações. Destaque para a rede hexagonal da forma ao grafeno. Figuras adaptadas de [9].

$$A = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|, \tag{B.3}$$

B.1.2 Célula de Wigner-Seitz

A Célula de Wigner-Seitz consiste em um método de se construir uma célula unitária ou primitiva de uma estrutura cristalina seja ela em duas dimensões ou três.

A construção célula é feita tomando, no caso bidimensional, traçando retas perpendicularmente à ligações entre átomos vizinhos e, no final, unem-se a retas para formar o polígono que representa um célula unitária e primitiva por possuir a menor área A (B.3). No caso tridimensional, tomamos planos no lugar de retas, colocando-as perpendiculares à ligações entre átomos vizinhos na qual, quando unidos, formam a célula unitária de menor volume v (B.2) 42.

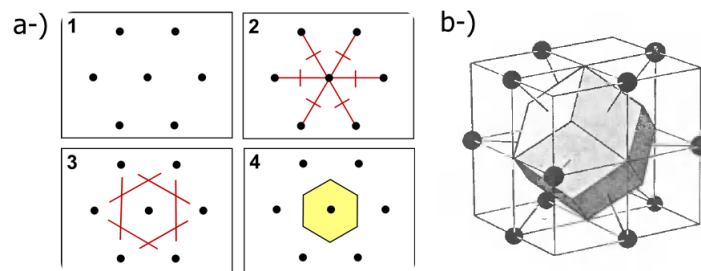


Figura 42: a-) Representação de uma construção de uma célula de Wigner-Seitz bidimensional, traçando retas perpendiculares à ligações entre átomos. b-) Representação de uma construção de uma célula de Wigner-Seitz tridimensional para uma rede cúbica de face centrada. Vemos que, ao invés de traçarmos retas, colocamos planos perpendiculares a retas que ligam os átomos. Figura adaptada de [10] e [11].

B.2 Redes de Bravais

Um conjunto de pontos em um material, também chamado rede, que é formado pela simples replicação de uma célula unitária tal que, quando feita operações de simetria como translação e rotação, a forma elementar da célula não se altera, pode ser classificada como uma das já catalogadas Redes de Bravais 41-b como as células unitárias em 41-a também pode ser vista como uma rede de bravais ou composição de redes visto que são invariantes a tais operações de simetria.

As combinações entre os vetores da base \mathbf{a}_i deve ser feita tal que a replicação da seja feita de maneira sobreposta. Logo, os fatores n_i em (B.1) devem ser inteiros ($n_i \in \mathbb{Z}$). Com isso, chegamos em pontos de um rede, preenchendo todo o espaço, formando toda rede cristalina 43. Podemos resumir a teoria de Rede de Bravais na definição 1.

Definição 1 Redes de Bravais: *Um conjunto infinito de pontos com arranjo e orientação que parecem exatamente os mesmos quando vistos de qualquer ponto da rede graças as simetrias da células unitárias. Os pontos de uma rede de Bravais são descritos em função da base de vetores \mathbf{a}_i como na equação (B.1).*

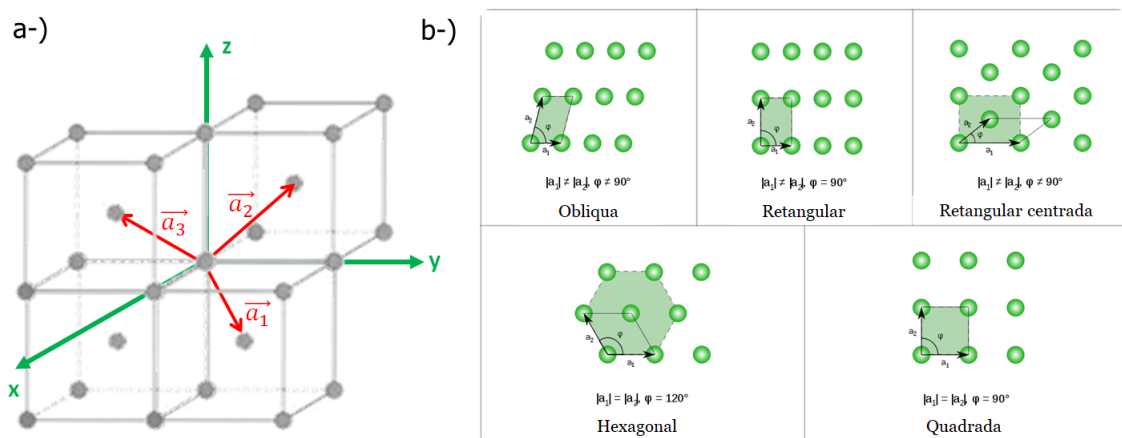


Figura 43: a-) Representação da replicação de um célula unitária do tipo BCC (Cúbica de Corpo Centrado), um dos 14 tipos de Redes de Bravais 41, com seus vetores de base \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . b-) Representação da replicação células unitárias bidimensionais (2D), que também são tipos de Redes de Bravais em duas dimensões, com os vetores de base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Vemos que não há pontos sobrepostos, nem células, pelo o fato de n_i na equação (B.2) ser inteiro. Figura adaptada de [9].

B.3 Redes Real e Recíproca

O conjunto de pontos em uma Rede de Bravais formados pelos os vetores \mathbf{a}_i em (B.1), visto na figura 43, é chamado de Rede Real ou, também chamada, rede direta em que o conjunto de vetores \mathbf{a}_i é chamada também de base real.

Em uma Rede Real, em 3 dimensões, podemos criar uma família de planos que englobam muitos pontos como 44 tais que os mesmo funcionam como uma crista de um onda no espaço. Supondo que a onda tenha um vetor \mathbf{k} de onda, escrevemos como uma onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

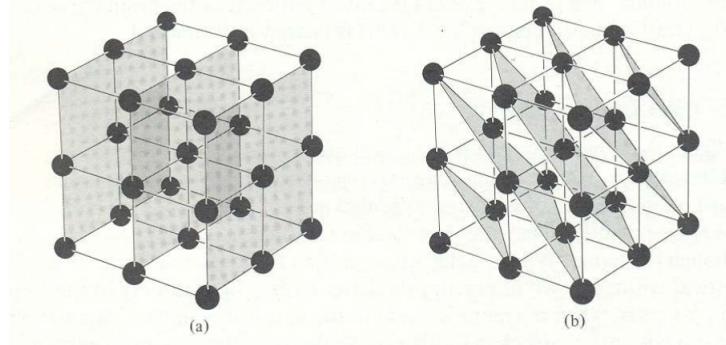


Figura 44: Representação de Família de planos em rede cristalinas tridimensionais. Note que, em ambos, os planos estão sempre distanciados igualmente, funcionando como cristas de uma onda. Figura adaptada de [11].

Pela a replicação da célula unitária para se formar a Rede Real, temos então uma periodicidade associado à rede devido a teoria de Redes de Bravais. Tal periodicidade implica em termos um vetor \mathbf{R} em que, pela a equação (B.4), não temos alteração na onda plana, fazendo de \mathbf{R} o nosso "período". Para que isso seja verdade, a equação (B.5) deve ser consistente.

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{B.4})$$

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad (\text{B.5})$$

A consistência de (B.5) implica que o produto escalar $\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}$ deve possuir valores bem definidos de maneira discreta (numero de valores finitos). Pela a equação (B.6), tais valores devem ser múltiplos pares de π ($2n\pi$), com n inteiro, graças a propriedade da exponencial complexa em (B.7). Isso faz com que (B.6) seja uma equação de uma família de planos na rede real com o mesmo vetor normal (perpendicular) \mathbf{k} , deslocados uns dos outros por valores de n distintos, como mostrado na figura 44.

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} = 2n\pi, \quad (\text{B.6})$$

$$e^{i2n\pi} = 1, \quad (\text{B.7})$$

Tendo que existem outros tipos de famílias de planos em uma rede (pela a figura 44), implica dizer que existe outros vetores \mathbf{k} para representarem tais planos. Temos, então, um conjunto de vetores \mathbf{k} discreto pelo o fato dos pontos em um cristal serem discretos também. O conjunto de vetores \mathbf{k} formam um espaço em que possui um base vetorial (como em um espaço

vetorial) juntamente com um espécie de célula unitária para uma Rede Real.

Com isso, podemos classificar um conjunto de vetores \mathbf{k} como uma Rede de Bravais em que podemos escrever qualquer vetor \mathbf{k} como combinação de uma nova base \mathbf{b}_i , com k_i inteiro e d a dimensão (B.8). À essa nova Rede de Bravais, damos o nome de Rede Reciproca que tem como definição (3).

A nova base \mathbf{b}_i possui relação com a base real \mathbf{a}_i mostrado em (B.9), onde δ_{ij} é o famoso Delta de Kronecker¹. Com isso, podemos escrever a base reciproca \mathbf{b}_i , seja em duas dimensões ou três dimensões.

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^d k_i \mathbf{b}_i, \quad (\text{B.8})$$

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (\text{B.9})$$

Definição 2 Rede Real: *Conjunto de pontos \mathbf{r} que representa átomos em uma estrutura cristalina formado pela a replicação de uma célula unitária, sendo então um tipo de Rede de Bravais em que os pontos \mathbf{r} são escritos como combinação linear dos vetores \mathbf{a}_i (B.1).*

Definição 3 Rede Reciproca: *Conjunto de vetores \mathbf{k} que representa vetores de ondas planas em estruturas cristalina cuja as cristas das ondas são família de planos com o mesmo vetor normal \mathbf{k} (como em 44) em que é dado em função de uma combinação linear \mathbf{b}_i como uma Rede de Bravais (B.8), que é formada também por uma replicação de uma célula unitária, chamada de 1ª zona de Brillouin, dando origem a todos os vetores \mathbf{k} .*

¹ Idealizado pelo o matemático alemão Leopold Kronecker (1823-1891), a função de Delta de Kronecker δ_{ij} só possui dois valores possíveis: 1 para $i = j$ e 0 para $i \neq j$.

APÊNDICE C – TEORIA DA ELASTICIDADE

Tendo um vetor no espaço real \mathbf{x} , a i -ésima componente do mesmo x_i , quando "deformado" ou seja, transformando-se em um novo espaço x'_i , pode ser representado por uma mudança de variável do tipo:

$$\begin{aligned} u_i &= x'_i - x_i \\ x'_i &= x_i + u_i, \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

em que u_i seria a componentes de um vetor de deslocamento \mathbf{u} [33], representado um deslocamento do espaço original x_i .

O vetor \mathbf{u} seria a base para deformação que estamos estudando, uma vez que \mathbf{u} altera a organização de vetores como \mathbf{x} no espaço (C.1). Vemos que \mathbf{u} depende da coordenadas x_i do espaço, implicando em uma deformação do tipo não-uniforme, tendo em vista que vetores diferentes no espaço podem sofrer deformações distintas, não caracterizando um ação totalmente uniforme sobre todo o espaço original x_i .

C.1 O tensor de *Strain*

No espaço anterior a deformação x_i , a distância entre dois pontos pode ser representado por dx_i . Com a deformação, podemos representar a distância no novo espaço por [33]:

$$dx'_i = dx_i + du_i, \quad (\text{C.2})$$

Calculamos, então, o quadrado do comprimento dl^2 relativo à distância entre cada ponto no espaço original dx_i , dado em notação de Einstein ¹.

$$dl^2 = dx_i dx_i = dx_i^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + \dots + dx_n^2, \quad (\text{C.3})$$

Calculando, então, dl'^2 com a aplicação da deformação, temos:

$$\begin{aligned} dl'^2 &= dx'_i dx'_i \\ &= (dx_i + du_i)(dx_i + du_i) \\ &= dx_i^2 + 2dx_i du_i + du_i^2 \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

¹Também conhecido como notação de soma em que os índices repetidos i indica um soma da parcelas $dx_i dx_i$ sobre todos os valores de i , omitindo o termo Σ de somatório.

Como u_i depende das coordenadas do x_i do espaço sem deformação, temos que du_i pode ser representado por [33]:

$$du_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j$$

Logo, continuando de (C.4), temos:

$$\begin{aligned} dl'^2 &= dx_i^2 + 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_i dx_j + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_j dx_k \\ &= dx_i^2 + \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) dx_i dx_j + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_j dx_k \end{aligned} \quad (C.5)$$

Em (C.5), trocamos os índices k e i entre si na última parcela da soma. Temos que dl'^2 é:

$$dl'^2 = dl^2 + \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right] dx_i dx_j, \quad (C.6)$$

O termo em colchetes é conhecido com o Tensor de *Strain* u_{ij} (C.7) [33]. O tensor u_{ij} reuni as possíveis direções e sentidos em que uma deformação acontece, sendo u_{ij} um tensor simétrico (C.8). Podemos ver que o tensor está não só em função da coordenadas convencionais x_i como também do vetor de deslocamento \mathbf{u} , o significa que, sem deslocamento \mathbf{u} , não existirá tensor de *strain* u_{ij} .

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right], \quad (C.7)$$

$$u_{ij} = u_{ji}, \quad (C.8)$$

Em (C.7), vemos que o último termo da soma possui o índice repetido k , o que implica em uma soma sobre todo os índices k , mantendo os índices i e j fixos, como base na teoria da notação de Einstein.

Tendo então o tensor de *strain* (C.7), podemos escrever dl'^2 (C.6) como:

$$dl'^2 = dl^2 + 2u_{ij} dx_i dx_j, \quad (C.9)$$

C.2 Tensor de *Strain* para deformações fora do plano

Tendo a deformação na situação de um plano, significa que na equação (C.3), temos $n = 2$ ou seja, apenas duas componentes por vetor \mathbf{x} .

$$dl^2 = dx_i dx_i = dx_i^2 = dx_1^2 + dx_2^2 = dx^2 + dy^2$$

No plano, tomamos a deformação para fora do plano em que mantem intactos a coordenadas x e y , tendo apenas deformação na direção do eixo- z . Isso significa que o tensor de

pode ser reescrito como:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_j}, \quad (\text{C.10})$$

em que u_k seria a única componente de \mathbf{u} no eixo- z .

$$z' = z + u_k, \quad (\text{C.11})$$

Podemos escrever u_k como uma função $h(x, y)$ que modela a deformação para fora do plano, funcionando como coordenada para o eixo- z , levando (C.11) à ser representado como:

$$z' = z + h(x, y), \quad (\text{C.12})$$

Logo, o tensor de *Strain* para deformações fora do plano (C.10) pode ser escrito como:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial h}{\partial x_i} \frac{\partial h}{\partial x_j}, \quad (\text{C.13})$$

A função $h(x, y)$ deixa mais notória a característica de deformação não-uniforme tendo em vista que, como h modela a altura que o pontos pertencentes ao plano no eixo- z (ortogonal ao plano), nem todos irão subir igualmente, caracterizando, novamente, a não uniformidade. Para uma folha de grafeno, o tensor de *strain* u_{ij} da forma (C.13) faz-se bastante útil numa deformação não uniforme fora do plano, tendo que o grafeno é uma forma bidimensional.