Modelos tight-binding e grafeno

Eric C. Andrade

15 de outubro de 2020

1 Modelos tight-binding em d > 1

Vamos começar nossa discussão considerando o modelo tight-binding em dimensões superiores, mas ainda com apenas um orbital por sítio, complementando tanto nosso estudo em d = 1 quanto o entendimento da teoria de bandas a partir do limite de elétrons quase livres em que incluímos o potencial periódico perturbativamente. O modelo tight-binding é definido como

$$\mathcal{H} = \sum_{i} E_{i} |\mathbf{r}_{i}\rangle \langle \mathbf{r}_{i}| - \sum_{ij} |\mathbf{r}_{i}\rangle t_{ij} \langle \mathbf{r}_{j}|, \qquad (1)$$

em que $|\mathbf{r}_i\rangle$ representa um estado localizado no sítio \mathbf{r}_i , estado de Wannier $w(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}_i \rangle$, com energia E_i . Esses estados de Wannier formam uma base completa e são ortogonais entre si $\langle \mathbf{r}_i | \mathbf{r}_j \rangle = \delta_{ij}$. A soma sobre os sítios *i* vai de 1 até o número de sítios *N*. Por causa da periodicidade da rede, os termos de hopping podem ser escritos como $t_{ij} \equiv t(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, bem como $E_i = E_0$. Para que \mathcal{H} na Eq. (1) seja Hermitiana, precisamos também que $t_{ij} = t_{ji}$. Por simplicidade, consideraremos hopping apenas entre primeiros vizinhos e podemos escrever $t_{ij} = t$ se *i* e *j* forem primeiros vizinhos e $t_{ij} = 0$ caso contrário. Nesse caso particular, a Eq. (1) simplifica-se para

$$\mathcal{H} = E_0 \sum_{i} |\mathbf{r}_i\rangle \langle \mathbf{r}_i| - t \sum_{\mathbf{r}_i, \delta} |\mathbf{r}_i\rangle \langle \mathbf{r}_i + \delta|, \qquad (2)$$

em que δ é um vetor que liga o sítio na posição r_i a seus z primeiros vizinhos.

Para diagonalizar a Eq. (2), utilizamos as funções de Bloch $|\mathbf{k}\rangle$

$$|\boldsymbol{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{i}} |\boldsymbol{r}_{i}\rangle, |\boldsymbol{r}_{i}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}\in BZ} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{i}} |\boldsymbol{k}\rangle.$$
(3)

Para o caso de uma rede de Bravais, $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i$, é imediato obtermos a relação de dispersão $E(\mathbf{k})$ para o problema (exercício)

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - t \sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}},\tag{4}$$

com a soma avaliada sobre todos os z primeiros vizinhos de um dado sítio.

Como um exemplo, considere a rede quadrada. Nesse caso, temos z = 4 com

$$\boldsymbol{\delta}_1 = a\boldsymbol{i}, \, \boldsymbol{\delta}_2 = a\boldsymbol{j}, \, \boldsymbol{\delta}_3 = -a\boldsymbol{i}, \, \boldsymbol{\delta}_4 = -a\boldsymbol{j}, \tag{5}$$



Figura 1: (Esquerda) Densidade de estados $\rho(E)$ para o modelo tight-binding na rede quadrada com hopping entre primeiros vizinhos. A curva é simétrica com respeito a $E - E_0 = 0$ refletindo a simetria partícula-buraco do problema. Há duas singularidades de van Hove: saltos na borda da banda e uma divergência logarítmica no centro da banda. (Direita) Preenchimento da banda como função da energia de Fermi.

o que nos leva a

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - 2t\left(\cos k_x a + \cos k_y a\right),\tag{6}$$

que é uma generalização imediata do resultado unidimensional. Para esse caso, a largura de banda W = 8t, e a primeira zona de Brillouin (1^a BZ) é definida para $-\pi/a < k_{x,y} < \pi/a$. Os valores de energia permitidos, banda, não se alteram se trocarmos t por -t. Essa propriedade é conhecida como simetria partícula-buraco. Ela se traduz em uma densidade de estados que é simétrica com relação ao centro da banda (semi-preenchimento), Fig. 1. A densidade de estados apresenta também as características singularidades de van Hove. A partir de $\rho(E)$, podemos calcular também o preenchimento da banda, Fig. 1.

É um exercício útil também calcularmos a superfície de Fermi (FS) para esse problema. Para tal, determinamos a curva definida $E(\mathbf{k}) = E_F$. Alguns exemplos são mostrados na Fig. 2. Aqui, vemos o cenário geral que discutimos anteriormente manifesta-se:

- Para baixo preenchimento, a superfície de Fermi é praticamente aquela de elétrons livres com uma pequena elongação na direção das fronteira da 1^a BZ;
- Para semi-preenchimento a FS toca a fronteira da 1^{*a*} BZ. Essa forma é peculiar para a Eq. (6) e corresponde às retas $k_y = \pm (k_x \pm \pi)$.
- Para n > 1, a FS sempre toca a fronteira da 1^a BZ com um ângulo de 90^o para garantir que ela forme uma curva conectada (lembre-se que a 1^a BZ é definida em um toro). A área coberta pela FS é o complementar da área coberta por n 1 por causa da simetria partícula-buraco.

Embora simples, esse exemplo ilustra pontos importantes da teoria de bandas bem como a utilidade da Hamiltoniana tight-binding para como ferramenta não perturbativa para aprendermos acerca da relação de dispersão para elétrons não interagentes movendo-se em um potencial periódico.



Figura 2: Superfície de Fermi para o modelo tight-binding na rede quadrada com hopping entre primeiros vizinhos. (Esquerda) $E_F - E_0 = -2.0t$, n = 0.37. (Centro) $E_F - E_0 = 0$, n = 1. (Direita) $E_F - E_0 = 2.0t$, $n \approx 1.63$.

2 Grafeno

O grafeno é uma rede bidimensional de átomos de carbono que se organizam um rede favo de mel, ou colmeia, como mostrado na Fig. 3(a). Embora seja trivial construir muitas camadas dessa rede – formando o grafite – sempre se pensou que uma única camada de grafeno fosse instável com respeito a flutuações térmicas e impossível de ser criado. Essa percepção mudou em 2004 quando Andre Geim e Konstantin Novoselov obtiveram êxito em isolar uma folha de grafeno ao colocá-la em contato com um substrato adequado. Como discutiremos em algum detalhe, a estrutura de banda do grafeno é bastante interessante. Para quem desejar ir além do apresentado aqui, recomendo o excelente artigo de revisão Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009).

2.1 Estrutura da rede

Antes de discutirmos sua estrutura de banda, vamos rever alguns fatos elementares acerca da rede favo de mel, Fig. 3(a). Como já discutimos no curso, essa é uma rede de Bravais com dois sítios por célula unitária, que aqui chamamos de A e B. Cada uma dessas sub-redes A e B formam uma rede triangular com vetores primitivos de rede dados por

$$\boldsymbol{a}_{1} = \frac{a}{2} \left(3\boldsymbol{i} + \sqrt{3}\boldsymbol{j} \right) \ \mathbf{e} \ \boldsymbol{a}_{2} = \frac{a}{2} \left(3\boldsymbol{i} - \sqrt{3}\boldsymbol{j} \right), \tag{7}$$

em que a é o espaçamento de rede, veja Fig. 3(a). Para o grafeno, $a \approx 1.42$ Å. A posição dos sítios na subrede A é definida por $\mathbf{R}_{i,A} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$, com $n_{1,2} \in \mathbb{Z}$, ao passo que os sítios na sub-rede B localizam-se em $\mathbf{R}_{i,B} = \mathbf{R}_{i,A} - a\mathbf{i} = (n_1 - 1/3) \mathbf{a}_1 + (n_2 - 1/3) \mathbf{a}_2$. Os vetores conectando os primeiros vizinhos são $\delta_1 = a \left(\mathbf{i} + \sqrt{3}\mathbf{j}\right)/2 = (2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)/3, \, \delta_2 = a \left(\mathbf{i} - \sqrt{3}\mathbf{j}\right)/2 = (-\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2)/3$ e $\delta_3 = -a\mathbf{i} = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$.

Os vetores da rede recíproca são dados por, Fig. 3(b)

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} \left(\boldsymbol{i} + \sqrt{3} \boldsymbol{j} \right) \ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \left(\boldsymbol{i} - \sqrt{3} \boldsymbol{j} \right), \tag{8}$$

com $a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij}$. A rede recíproca também é triangular, com esperado. A 1^a BZ é construída da maneira



Figura 3: (a) Rede favo de mel. Mostramos as duas sub-redes juntamente com os vetores de rede $a_{1,2}$ e os vetores $\delta_{1,2,3}$ que conectam um sítio da sub-rede A aos seus três primeiros vizinhos da sub-rede B. (b) Primeira zona de Brillouin. Mostramos os vetores da rede recíproca $b_{1,2}$ juntamente como alguns pontos importantes no espaço de momento.

habitual: desenhamos linhas perpendiculares aos vetores vetores b_i na metade de seu comprimento e as conectamos. Veremos que as quinas da 1^a BZ possuem um significado especial para o problema. À primeira vista, pode parecer que há seis desse pontos, mas na verdade só há dois desses pontos que não podem ser conectados por vetores da rede recíproca e que são, portanto, independentes. Esses pontos não equivalentes são representados pelos pontos $K \in K'$ na Fig. 3(b)

$$K = \frac{1}{3} \left(2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 \right) = \frac{2\pi}{3a} \left(\mathbf{i} + \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{j} \right), \ K' = \frac{1}{3} \left(\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 \right) = \frac{2\pi}{3a} \left(\mathbf{i} - \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{j} \right).$$
(9)

Por motivos que ficaram claros em um instante, esses pontos são conhecidos como pontos de Dirac e são de grande interesse.

2.2 Modelo tight-binding

Os átomos de carbono no grafeno possuem valência Z = 1, com os elétrons do orbital atômico p_z livres para se deslocar pela rede. Nesse contexto, ele é geralmente conhecido como orbital π . Portanto, nós podemos escrever um modelo tight-binding para esse elétron. Por simplicidade, consideraremos apenas hopping entre primeiros vizinhos, que já captura os aspetos mais importante da física desse sistema, e tomaremos $E_0 = 0$. Com essa simplificação, elétron na sub-rede A conectam-se apenas com a sub-rede B e vice-versa. O Hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{R}_{i},\nu} \left[|\mathbf{R}_{i}; A\rangle \langle \mathbf{R}_{j}; B| + h.c. \right],$$
(10)

onde h.c. que dizer Hermitiano conjugado. Ele aparece porque nossa soma sobre \mathbf{R}_i só corre sobre a sub-rede A e deixamos o hopping da sub-rede B para seus vizinhos na sub-rede A implícito no h.c.. Aqui, introduzimos a notação

$$|\mathbf{R}_i; A\rangle \equiv |\mathbf{R}_i\rangle \ e \ |\mathbf{R}_j; B\rangle \equiv |\mathbf{R}_i + \boldsymbol{\delta}_{\nu}\rangle,$$
(11)

com $\nu == 1, 2, 3$. Essa formulação incorpora automaticamente a estrutura de duas sub-redes. Notem que o hopping ao longo de δ_3 deixa o elétron dentro da mesma sub-rede ao passo que o hopping ao longo de $\delta_{1,2}$ o envia a uma sub-rede vizinha. Por completeza, notamos que $t \approx 2.8$ eV para o grafeno.

Para diagonalizarmos a Eq. (10), tomamos a transformada de Fourier dos estados das sub-redes separadamente. Essa é uma maneira prática de implementarmos o teorema de Bloch para sistemas com mais de um átomo por célula unitária:

$$|\mathbf{R}_{i};A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\in BZ} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{i}} |\mathbf{k};A\rangle, |\mathbf{R}_{j};B\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\in BZ} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{i}+\boldsymbol{\delta}_{\nu})} |\mathbf{k};B\rangle.$$
(12)

Substituindo esse palpite na Eq. (10), temos que

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{t}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{R}_{i}, \nu} \left[e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{i}} \left| \mathbf{k}; A \right\rangle e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{R}_{i}+\delta_{\nu})} \left\langle \mathbf{k}'; B \right| + h.c. \right], \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{R}_{i}} e^{i\mathbf{R}_{i}\cdot(\mathbf{k}'-\mathbf{k})} \underbrace{(-t) \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}'\cdot\delta_{\nu}}}_{\gamma(\mathbf{k}')} \left[\left| \mathbf{k}; A \right\rangle \left\langle \mathbf{k}'; B \right| + h.c. \right], \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \left[\gamma\left(\mathbf{k}\right) \left| \mathbf{k}; A \right\rangle \left\langle \mathbf{k}; B \right| + \gamma^{\star}\left(\mathbf{k}\right) \left| \mathbf{k}; B \right\rangle \left\langle \mathbf{k}; A \right| \right], \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \left(\left| \mathbf{k}; A \right\rangle \left| \mathbf{k}; B \right\rangle \right) \underbrace{\left(\begin{array}{c} 0 & \gamma\left(\mathbf{k}\right) \\ \gamma^{\star}\left(\mathbf{k}\right) & 0 \\ \mathcal{H}_{\mathbf{k}} \end{array} \right)}_{\mathcal{H}_{\mathbf{k}}} \left(\begin{array}{c} \left\langle \mathbf{k}; A \right| \\ \left\langle \mathbf{k}; B \right| \end{array} \right). \end{aligned}$$

Aqui introduzimos a quantidade

$$\gamma \left(\mathbf{k} \right) = -t \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{\delta}_{\nu}} = e^{-ik_{x}a} + e^{ia\left(k_{x}+\sqrt{3}k_{y}\right)/2} + e^{ia\left(k_{x}-\sqrt{3}k_{y}\right)/2},$$

$$= -te^{-ik_{x}a} \left[1 + 2e^{-3ik_{x}a/2} \cos\left(\sqrt{3}k_{y}a/2\right) \right].$$
(13)

Também lançamos mão de uma notação matricial para ressaltar que como último passo para diagonalizar \mathcal{H} precisamos diagonalizar essa matriz 2×2 definida no subespaço da célula unitária. Os autovalores de \mathcal{H} , que dá as bandas de energia, são então

$$E_{\pm}\left(\boldsymbol{k}\right) = \pm \left|\gamma\left(\boldsymbol{k}\right)\right|.\tag{14}$$

Como esperado por nossa discussão geral acerca de teoria de bandas, para cada valor do momento cristalino k há dois valores de energia, pois existem dois sítios por célula unitária. As bandas juntamente com a densidade de estados é mostrada na Fig. 4. Assim como para a rede quadrada, temos que a dispersão não muda se trocarmos o sinal do hopping t, refletido a simetria partícula buraco do problema.



Figura 4: Propriedades eletrônicas do grafeno calculadas dentro de um modelo tight-binding com hopping entre primeiros vizinhos. (Esquerda) Bandas para o grafeno. Elas tocam-se como dois cones nos extremos da 1^a BZ. (Centro) Densidade de estados. Além das características singularidades de van Hove, essa densidade de estados vai a zero no centro da banda. No dois casos, tomamos t = 1. (Direita) Densidade de estados esquemática para um metal, um semimetal e um isolante ou semicondutor.

O que faz o grafeno especial é que ele encontra-se em semi-preenchimento e assim $E_F = 0$. Nesse ponto, temos $\rho(0) = 0$, o que o exclui como metal. Como $\rho(E)$ vai a zero apenas em um ponto, dizemos tratar-se de um *pseudo-gap* para distingui-lo do gap tradicional que ocorre em isolantes e semicondutores e para o qual $\rho(E) = 0$ em um intervalo finito de energia. Por se encontrar em usa situação intermediária, o grafeno é conhecido como um semimetal, Fig. 4. Além dessa peculiaridade, a teoria efetiva de baixas energias para as excitações do grafeno é muito rica e vamos explorá-la agora em mais detalhes.

2.3 Teoria efetiva de baixas energias

Como $E_F = 0$ para o grafeno, vamos agora discutir as vizinhanças desse ponto, pois aprendemos que apenas elétrons nas vizinhanças da energia de Fermi é que são facilmente excitados por causa da estatística de Fermi-Dirac ($T_F = k_B 3t \sim 90.000$ K!). Para essa energia, as duas bandas do grafeno tocam-se nas bordas da zona de Brillouin e a "superfície de Fermi" do grafeno é consistida apenas de dois pontos localizados em Ke K', conhecidos como pontos de Dirac. Para vermos que a energia é nula nesses pontos, basta verificarmos que $\gamma(\mathbf{k})$, Eq. (13), anula-se identicamente neles – isso é, tanto a parte real quanto a imaginária vão a zero

$$\gamma(K) = 1 + 2e^{-i\pi}\cos(\pi/3) = 1 + 2(-1 + i0)\left(\frac{1}{2}\right) = 0,$$

$$\gamma(K') = 1 + 2e^{-i\pi}\cos(-\pi/3) = 1 + 2(-1 + i0)\left(\frac{1}{2}\right) = 0,$$

Note que ignoramos a fase global $e^{-ik_x a}$ pois ela não altera o espectro.

Para finalmente entendermos essa nomenclatura, vamos expandir \mathcal{H} nas vizinhanças desses pontos não equivalentes dos cantos da 1^a BZ. Vamos começar com o ponto K para o qual escrevemos $\mathbf{k} = K + \mathbf{q}$. Novamente, é conveniente estudarmos $\gamma(\mathbf{k})$

$$\gamma\left(\boldsymbol{k}\right) \simeq \underbrace{\gamma\left(K\right)}_{=0} + \nabla_{\boldsymbol{k}}\gamma\left(\boldsymbol{k}\right)|_{\boldsymbol{k}=K} \cdot \boldsymbol{q} = \frac{3i}{2}q_{x}a + \frac{3}{2}q_{y}a = i\frac{3}{2}at\left(q_{x} - iq_{y}\right).$$
(15)

Por conveniência, ignoraremos mais uma fase global, agora dada por i. Isso quer dizer que podemos reescrever nossa Hamiltoniana nas vizinhanças de K como (trabalhando na base das sub-redes)

$$\mathcal{H}_{K} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma \left(K + \boldsymbol{q}\right) \\ \gamma^{\star} \left(K + \boldsymbol{q}\right) & 0 \end{pmatrix} \simeq \frac{3}{2} at \begin{pmatrix} 0 & q_{x} - iq_{y} \\ q_{x} + iq_{y} & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_{F} \left[\tau^{x} q_{x} + \tau^{y} q_{y}\right] = \hbar v_{F} \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{q}, \quad (16)$$

em que definimos a velocidade de Fermi

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{3}{2} ta \approx \frac{c}{300},\tag{17}$$

e introduzimos as matrizes de Pauliau que atuam no espaço das sub-redes A e B

$$\tau^{x} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \ \tau^{y} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \ \tau^{z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$
(18)

A Eq. (16) nada mais é do que a equação de Dirac para uma partícula sem massa movendo-se em duas dimensões. Nesse caso, as sub-redes A e B fazem as vezes do spin na equação de Dirac. Naturalmente, a energia dessas quase partículas são

$$E_{\pm}\left(\boldsymbol{q}\right) \approx \pm \hbar v_{F} \left|\boldsymbol{q}\right|,\tag{19}$$

com o momento q medido com respeito ao ponto de Dirac e a velocidade de Fermi sendo cerca de 300 vezes menor que a velocidade da luz, Eq. (17). Esses são os cones de Dirac mostrados na Fig. 4.

O ponto central é que as excitações de baixa energia do grafeno são governadas pelas mesmas equações encontradas dentro da mecânica quântica relativística para o elétron. Essa é parte da razão porque esse sistema atraiu tanta atenção: ele permite testar ideias de uma teoria quântica de campos experimentalmente em regimes que são difíceis, ou mesmo impossíveis, de serem acessados para verdadeiros elétrons relativísticos. Teorias efetivas como a do grafeno são razoavelmente comuns em matéria condensada e atraem grande parte do esforço da comunidade, gerando uma sinergia positiva entre diferentes campos da física.

Precisamos agora repetir o cálculo para o ponto K', pois ele é independente de K, e obtemos (exercício)

$$\mathcal{H}_{K'} \simeq \frac{3}{2}at \begin{pmatrix} 0 & -q_x - iq_y \\ -q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \left[-\tau^x q_x + \tau^y q_y\right] = -\hbar v_F \boldsymbol{\tau}^{\star} \cdot \boldsymbol{q}, \tag{20}$$

e ignoramos uma fase global. Naturalmente, seus autovalores são novamente dados pela Eq. (19), uma vez que nosso "cone de luz" aparece ao redor desses dois pontos. Na verdade, a teoria efetiva de baixas energias completa, inclui tanto \mathcal{H}_K quanto $\mathcal{H}_{K'}$. É conveniente introduzirmos mais uma matriz de Pauli que atua nesse espaço, conhecido como espaço de vale. Denotaremos essas matrizes por μ . O ponto crucial é que \mathcal{H} é diagonal nesse espaço, pois não há termos nela que conectam $K \in K'$, dado que o quase momento é um bom número quântico. Por isso, só podemos ter μ^z , com o valor ± 1 para o ponto K(K') e finalmente chegamos a

$$\mathcal{H} = \hbar v_F \sum_{\boldsymbol{q}} \underbrace{\left(\begin{array}{c} |\boldsymbol{q}; A; K\rangle & |\boldsymbol{q}; B; K\rangle & |\boldsymbol{q}; A; K'\rangle & |\boldsymbol{q}; B; K'\rangle \end{array}_{|\Psi_{\boldsymbol{q}}\rangle} \underbrace{\left[\mu^z \tau^x q_x + \tau^y q_y \right]}_{\mathcal{H}_{\boldsymbol{q}}} \underbrace{\left(\begin{array}{c} \langle \boldsymbol{q}; A; K| \\ \langle \boldsymbol{q}; B; K| \\ \langle \boldsymbol{q}; A; K'| \\ \langle \boldsymbol{q}; B; K'| \end{array} \right)}_{\langle \Psi_{\boldsymbol{q}}|}, \quad (21)$$

 com

$$\mathcal{H}_{\boldsymbol{q}} = \mu^{z} \tau^{x} q_{x} + \tau^{y} q_{y} = \begin{pmatrix} 0 & q_{x} - iq_{y} & 0 & 0 \\ q_{x} + iq_{y} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -q_{x} - iq_{y} \\ 0 & 0 & -q_{x} + iq_{y} & 0 \end{pmatrix},$$
(22)

sendo novamente fácil verificar que os autovalores de $\mathcal{H}_{\boldsymbol{q}}$ são dados por $\pm \hbar v_F |\boldsymbol{q}|$, sendo cado um deles agora duplamente degenerado. Para vermos isso, podemos utilizar o seguinte resultado útil para o cálculo de determinante de matrizes bloco diagonal

$$\det \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix} = \det A \cdot \det B,$$
(23)

em que A e B são matrizes de dimensões adequadas. Como os autovalores dos dois blocos na Eq. (22) são idênticos, a Eq. (23) implica na degenerescência dupla mencionada.

Efetivamente, temos dois cones de Dirac desacoplados nessa teoria efetiva de baixas energias. A diferença entre eles é que a helicidade das excitações são diferentes. No presente caso, a helicidade é definida como a projeção do momento ao longo de τ : $h = \tau \cdot (\hbar q) / 2 |\hbar q|$, sendo que $h = \pm 1/2$ para K(K').¹ Esse resultado implica que os estados próximos aos pontos de Dirac possuem um helicidade ou quiralidade bem definida e que esse é um bom número quântico para nossa teoria efetiva. Portanto, precisamos adicionar um termo em nossa Hamiltoniana que explicitamente quebre essa simetria se quisermos ligar os pontos K e K' (um hopping entre segundos vizinhos, por exemplo). Essa é uma proteção importante.

De posse de todas as degenerescências (4 = 2 + 2, vale = K, K' e spin = \uparrow,\downarrow), podemos finalmente calcular a densidade de estados nesse limite de baixas energias, $E/t \ll 1$, considerando que $E(\mathbf{q}) = \alpha |\mathbf{q}|$, com $\alpha = \pm \hbar v_F$. A densidade de estados por unidade de área é

$$\rho(E) = \frac{4}{L^2} \sum_{\boldsymbol{q}} \delta\left(E - E\left(\boldsymbol{q}\right)\right) = \frac{4}{L^2} \times \frac{L^2}{(2\pi)^2} \int dq_x dq_y \delta\left(E - \alpha \left|\boldsymbol{q}\right|\right),$$
$$= \frac{1}{\pi^2} \times 2\pi \int dq \, q\delta\left(E - \alpha q\right) = \frac{2}{\pi} \times \frac{1}{\alpha^2} \int dy \, y\delta\left(E - y\right), \, y = \alpha q$$
$$= \frac{2}{\pi} \frac{|E|}{\hbar^2 v_F^2}.$$
(24)

Vemos assim que, de fato, a densidade de estados para o grafeno possui a forma de um pseudo-gap

¹Geralmente, a helicidade aparece como a projeção do momento ao longo da direção do spin. Aqui, o spin das excitações ainda não apareceu porque estamos trabalhando na ausência de campo magnético e a interação spin-órbita para o grafeno é muito pequena.

para baixas energias. Além disso, fomos capazes de obter a potência, e vemos que $\rho(E) \propto |E|$. Só por comparação, para uma dispersão parabólica não relativística, $E(\mathbf{q}) = \hbar q^2/2m^*$, temos $\rho(E) = m^*/\pi\hbar^2 =$ constante.

2.4 Estabilidade dos pontos de Dirac

Uma pergunta importante é se o comportamento que encontramos para o grafeno é genérico ou se surgiu porque esquecemos de considerar termos outros em nossa Hamiltoniana que imediatamente abrem um gap nos pontos de Dirac (lembrem-se que esses pontos moram na fronteira da zona de Brillouin, que é onde a teoria de bandas nos diz que devemos esperar a presença de gaps). Contudo, existem várias simetrias protegem esse ponto:

- 1. Simetria de rotação do spin. As matrizes de Pauli de spin não aparecem pois o acoplamento spinórbita microscópico é pequeno no grafeno, uma vez que o carbono é um átomo leve;
- 2. Simetria de inversão da rede. τ^z não aparece e as sub-redes são equivalentes dado que ambas contêm átomos de carbono;
- 3. Simetria de translação da rede favo de mel. $\mu^x \in \mu^y$ não aparecem porque quase momento é um bom número quântico. Desse modo, não misturamos os estados de vale em K e K';
- 4. Simetria de reversão temporal. Como não estamos considerando o spin do elétron, a simetria de reversão temporal corresponde simplesmente a H_q ≡ H^{*}_{-q}, Eq. (21), o que equivale a mandar K ≒ K', portanto trocando os dois cones de Dirac. Naturalmente, essa operação não altera nosso espectro e a simetria é preservada.

Embora formal e pouco inspiradora, análises de simetria são rotineiramente utilizadas para estudar propriedades de estrutura de bandas. Como esses são cálculos complicados em situações gerais, explorar simetria é uma boa estratégia para fazermos progresso nesses problemas. Para o presente caso do grafeno, temos uma proteção mais robusta e podemos lança mão apenas de simetrias mais gerais. Em casos mais genéricos, temos que utilizar a teoria de grupos discretos para fazer esse estudo.

Vamos ver então que simetrias podemos quebrar para gerar um gap no nosso espectro de baixas, ou equivalentemente, gerar massa para as excitações. Esse é um exercício teórico muito instrutivo mas que não se aplica imediatamente ao grafeno. Por simplicidade, vamos ignorar o spin do elétron e manter a simetria de translação da rede. Do ponto de vista formal, a teoria efetiva de baixas energias agora admite um termo de "massa" do tipo $v_F^2 m_1 \tau^z$. Esse termo pode ser gerado quebrando-se a simetria de inversão da rede ao longo de uma ligação. Ou seja, devemos fazer as sub-redes A e B diferentes. Microscopicamente, isso pode ocorrer se adicionarmos um potencial local alternado para as sub-redes A e B: $E_{A(B)} = \pm \varepsilon$ na Eq. (10)(exercício). Outro termo que pode ser incluído é $v_F^2 m_2 \mu^z \tau^z$, que agora quebra a simetria de reversão temporal pois em sua presença não temos mais simplesmente $K \leftrightarrows K'$. Ele foi proposto originalmente por Haldane e é discutido em algum detalhe, por exemplo, nessa referência. Microscopicamente, ele aparece quando consideramos um hopping imaginário entre segundos vizinhos, mas esse ponto não é chave para essa nossa primeira discussão. Considerando esses dois termos, temos então que a Eq. (22) modifica-se para

$$\mathcal{H}_{q} = \mu^{z} \tau^{x} q_{x} + \tau^{y} q_{y} + \frac{1}{\hbar} m_{1} v_{F} \tau^{z} + \frac{1}{\hbar} m_{2} v_{F} \mu^{z} \tau^{z},$$

$$= \begin{pmatrix} (m_{1} + m_{2}) v_{F}/\hbar & q_{x} - iq_{y} & 0 & 0 \\ q_{x} + iq_{y} & -(m_{1} + m_{2}) v_{F}/\hbar & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (m_{1} - m_{2}) v_{F}/\hbar & -q_{x} - iq_{y} \\ 0 & 0 & -q_{x} + iq_{y} & -(m_{1} - m_{2}) v_{F}/\hbar \end{pmatrix}.$$
(25)

Com o auxílio da Eq. (23) podemos encontrar os autovalores

$$E_{\pm}^{K} = \pm \hbar v_{F} \sqrt{q^{2} + \left[(m_{1} + m_{2}) v_{F} / \hbar \right]^{2}}, \ E_{\pm}^{K'} = \pm \hbar v_{F} \sqrt{q^{2} + \left[(m_{1} - m_{2}) v_{F} / \hbar \right]^{2}}$$

que podemos combinar em uma forma conveniente

$$E_{\pm} = \pm \hbar v_F \sqrt{q^2 + \left[(m_1 + \mu^z m_2) \, v_F / \hbar \right]^2}.$$
(26)

Como antecipado, tanto m_1 quanto m_2 introduzem um gap no espectro. Contudo esse gap anula-se em dos pontos de Dirac quando $|m_1| = |m_2|$. Podemos então desenhar um diagrama de fases para esse espectro no plano $m_1 - m_2$. Existem quatro regiões gapeadas, separadas por fronteiras de fase no qual o gap é nulo em dos pontos de Dirac, Fig. 5. Sem termos adicionais a esse modelo, não é possível irmos de um isolante de bandas para $m_1 \neq 0$, $m_2 = 0$ para um isolante com a simetria de reversão temporal quebrada com $m_1 = 0$, $m_2 \neq 0$ sem fechar o gap.

Qual é o sentido físico dessa observação? Acontece que esses dois isolantes representam fases diferentes do sistema. Nas regiões em que m_1 domina, temos que os elétrons tendem a ocupar preferencialmente uma das sub-redes. Esse isolante em que a densidade de elétrons é maior em um sítio do que em outros é conhecido como onda de densidade de carga, ou CDW em inglês, e sua origem está associada à quebra da simetria de inversão da rede. Ele é um isolante de banda, ou trivial. O motivo é que podemos conectá-lo adiabaticamente (ou seja, sem fechar o gap) com o limite atômico. como em nossa discussão original do modelo tight-binding.

Já nas regiões em que m_2 domina, temos o chamado isolante topológico, isolante de Chern, ou estado Hall quântico. Ele possui a simetria de reversão temporal quebrada e não pode ser adiabaticamente conectado com o limite atômico. Ele possui várias propriedades interessantes. Talvez a mais interessante é que ao entrar em contato com o vácuo (isolante trivial), ele apresenta estados de borda condutores, mesmo que seu bulk seja isolante. Esses estados de borda condutores são quirais: eles conduzem apenas em uma direção, que depende se o gap abre em K ou K'. Esse estados são particularmente estáveis. Por serem unidimensionais, o único espalhamento elástico possível implica em invertermos o momento dos elétrons. Contudo, isso não é possível, pois mudaria quiralidade/helicidade. Fisicamente, isso requereria um processo físico de espalhamento que conectasse os dois pontos de Dirac. Na prática, isso o torna bem robusto à imperfeições na rede. Além disso, sua condutividade é quantizada, como observado no efeito Hall quântico inteiro. Nos últimos quinze anos, essa área de isolantes (e/ou materiais) topológicos tornou-se uma das áreas de pesquisas mais ativas em Física da Matéria Condensada.



Figura 5: Efeito de termos massas para férmions de Dirac em 2*d*. Aqui CDW–A/B que dizer uma região de onda de densidade de cargas com os elétrons localizados preferencialmente na sub-rede A/B. Esse é um isolante trivial ou de banda. Já os isolantes de Chern quebram a simetria de reversão temporal e são topológicos.