



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**Facultad de Ciencias**

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE GRAFENO  
SUJETO A ESFUERZOS MECÁNICOS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**FÍSICO**

PRESENTA :

**ALMA LORENA MARCOS VIQUEZ**

DIRECTOR DE TESIS:

**DR. GERARDO GARCÍA NAUMIS**

**2015**



*A mis padres, Lorenzo Marcos y Angélica Viquez...*

# Agradecimientos

Al Dr. Gerardo García Naumis por sus valiosas enseñanzas, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por su apoyo y guía en mi formación.

Al CONACyT y DGAPA a través del PAPIIT IN-102513 que me han apoyado económicamente a lo largo de este último año.

A los miembros del jurado por tomarse el tiempo de leer el presente trabajo y por los comentarios hechos al respecto: Dra. Vicenta Sánchez, Dr. Luis Antonio Pérez, Dr. Doroteo Mendoza y Dra. Gabriela Murguía.

A Pedro E. Roman Taboada por ser un compañero ejemplar, por todo el tiempo dedicado a las discusiones entorno a mi trabajo y a mis clases, por escucharme y corregirme.

A mi apreciada Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Física.

A mis padres, Lorenzo Marcos y Angélica Viquez, por quererme y cuidar de mí. Por creer en mí y secar mis malos ratos, por ser una motivación en mi vida, por formarme y guiarme en el camino.

A mis hermanos, Gel y Fer, al mayor por ser siempre para mí, un ejemplo a seguir, al pequeño, por ser una motivación más en mi vida, a ambos, por su apoyo, comprensión y cariño.

A mis apreciables amigos, gracias por tenerme paciencia, por ser parte de la conclusión de este camino y por haber estado presentes en mi mal rato: Tannia Sandoval, Máximo J. Mendoza, Benjamín Balderas, Angela y Beto, David Eduardo Martínez, Gloria Lozada, Noé y Abel.

A mi mejor amiga Mónica García, por el patrocinio y por tu gran cariño y apoyo, espero corresponderte y te sientas orgullosa de mí como yo me siento de ti.

A Cesar Cossio Guerrero por haber sido mi mejor amigo y mi inspiración de cada día, por haberme ayudado a entender un sin fin de veces, por haber compartido sus recursos y por haber cuidado de mí. Te envío mis mejores deseos. También agradezco a la Sra. Eva Guerrero, por su ayuda y cariño.



# RESUMEN

En esta tesis se estudian los conceptos básicos para el estudio de las propiedades electrónicas de grafeno sin deformación y grafeno sometido a deformaciones mecánicas, en particular, se estudian dos casos de estas últimas. Por medio de la aproximación del Hamiltoniano de amarre fuerte se calculan los operadores Hamiltoniano  $\hat{H}$  y momento  $\hat{P}$  en su expresión matricial con el fin de conocer, mediante cálculos numéricos, al resolver la ecuación de Schrödinger, las eigenenergías, eigenmomentos y los correspondientes eigenvectores, los cuales forman una base que definen una transformación lineal obteniendo también una matriz  $U$  cambio de base. Estas ideas, en principio, son aplicadas a un ejemplo muy sencillo: la red unidimensional, es decir, una cadena lineal de  $N$  átomos. Se encuentra, mediante este análisis, una base completa de eigenvectores común a  $\hat{H}$  y a  $\hat{P}$  tal que al aplicar la transformación con la matriz de cambio de base  $U$ , ambos operadores son similares a una matriz diagonal, además se trata el problema de la degeneración de los eigenvalores y se expone una solución. Finalmente, se trata el caso de grafeno deformado. Se modelan dos tipos de deformación basados en la estructura física de la red de grafeno. Se modifican los parámetros de las integrales de salto por medio de una transformación en función de un ángulo espacial, encontrándose los ángulos para los cuales se logra una brecha en el espectro de energía. Por otro lado se modifican los vectores base de la red de grafeno, esto implica que la red original cambie completamente su estructura hexagonal permitiéndonos llegar a un caso límite: la red de ladrillo que ya ha sido estudiada en la literatura y considerada como una aproximación de la red hexagonal de grafeno. Se trata este caso muy en particular pues con él se demuestra que los puntos de las esquinas de la zona de Brillouin en el espacio recíproco, no coinciden con los mínimos de energía (puntos de Dirac) al deformar grafeno.



# PREFACIO

El grafeno, visto por primera vez en 2004, posee propiedades asombrosas que han marcado una línea mundial de investigación entorno a éstas. Su hallazgo fue de tal magnitud que se otorgó el Premio Nobel de Física en el año 2010 pues teóricamente ya era conocido como una membrana de un átomo de espesor, aproximadamente, encontrada entre otras membranas iguales tales que apiladas formaban la estructura tridimensional del grafito, sin embargo, la teoría también predecía que obtener una de esas membranas, físicamente, no era posible pues era inestable debido a fluctuaciones térmicas. La investigación entorno a este nuevo material tiene como objetivo principal entender las propiedades electrónicas cuando su estructura bidimensional se somete a deformaciones, ya que muchos de los procesos técnicos en los que se sintetiza o manipula se ve expuesto a ciertas alteraciones. Es por ello que los investigadores se han enfocado en diferentes formas de deformar la red, pues sus asombrosas propiedades sugieren al grafeno como el material innovador que reemplace a la materia prima de la nanotecnología (el Silicio principalmente) mejorando la eficiencia, el costo y ahorro energético. El estudio de las propiedades de grafeno tiene una gran ventaja: su estructura de red bidimensional, lo cual facilita sobremanera visualizar los efectos que una deformación causa en la monocapa mediante simulaciones y cálculos numéricos. Así, el objetivo de esta tesis es preludiar al lector a los conceptos básicos requeridos para entender las propiedades electrónicas del grafeno para llegar a un siguiente paso aún más importante: tratar las propiedades electrónicas cuando la red es deformada.

La tesis está estructurada en seis capítulos. El Capítulo 1 menciona las más sobresalientes propiedades del grafeno, lo que también representa la motivación de nuestro estudio. Las herramientas básicas para tratar estas propiedades electrónicas son mencionadas en el Capítulo 2. Estas herramientas son aplicadas a un caso muy particular: la cadena unidimensional (Capítulo 3), ejemplo que será de gran utilidad para entender la teoría, la forma en que procedemos para construir los modelos numéricos para tratar deformación y conceptos adicionales que se presentan en el Capítulo 4. Finalmente se construyen algunas generalizaciones que permiten abordar las propiedades de redes bidimensionales con el fin de tratar dos tipos de grafeno deformado (Capítulo 5):

1. Modificando los vectores a primeros vecinos.

2. Modificando los vectores base, dando un enfoque especial a la red de ladrillo, que posee una estructura y propiedades parecidas a las de grafeno.

Las conclusiones obtenidas de los cálculos anteriores se tratan en el Capítulo 6. Y al término de este último capítulo se presenta la bibliografía en la que se basa la presente tesis de licenciatura.

Instituto de Física, México, D.F., marzo 2015.

Alma Lorena Marcos Viquez



# Contenido

<b>Dedicatoria</b>	<b>III</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>V</b>
<b>Resumen</b>	<b>VII</b>
<b>Prefacio</b>	<b>IX</b>
<b>Contenido</b>	<b>XI</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Grafeno . . . . .	1
1.2. Straintronics . . . . .	4
<b>2. Herramientas para abordar las propiedades electrónicas de grafeno</b>	<b>7</b>
2.1. Amarre fuerte. . . . .	7
2.2. Operador Hamiltoniano . . . . .	8
2.3. Operadores de momento . . . . .	9
<b>3. Aplicación de las herramientas básicas a una cadena lineal de átomos</b>	<b>13</b>
3.1. Energía de la cadena lineal . . . . .	13
3.2. Momento de la cadena lineal . . . . .	24
<b>4. Propiedades electrónicas de grafeno</b>	<b>35</b>
4.1. Teoría de Bandas . . . . .	35
4.2. La red bidimensional. . . . .	36
4.3. Espacio recíproco y primera zona de Brillouin del grafeno. . . . .	39
<b>5. Propiedades electrónicas de grafeno deformado</b>	<b>43</b>
5.1. Relación de dispersión y momento de grafeno . . . . .	43
5.2. Deformación de la red mediante los vectores de primeros vecinos ( $\delta_n$ )	46
5.3. De la red de grafeno a la red de ladrillo. . . . .	49
5.3.1. Momento de la red de ladrillo. . . . .	52
<b>6. Conclusiones</b>	<b>55</b>

Contenido	x
-----------	---

---

<b>Bibliografia</b>	<b>59</b>
---------------------	-----------

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Grafeno

En el año 2004 una red de panal bidimensional formada por átomos de carbono fue observada por primera vez por Andre Geim y Konstantin Novoselov [1], usando exfoliación mecánica mediante cinta adhesiva y grafito <sup>1</sup>. A esta nueva estructura se le llamó grafeno, ya que el grafito<sup>2</sup>, que es una estructura cristalina tridimensional, se forma de capas apiladas de estas redes bidimensionales, es decir, mientras que el grafeno es una monocapa de átomos de carbono de aproximadamente un átomo de espesor, el grafito se forma de varias de estas capas.

Este hallazgo les concedió el premio Nobel en el año 2010, ya que la teoría termodinámica predecía que una red bidimensional era inestable [2]. Sin embargo, antes de que los premio Nobel lograran sintetizar grafeno, éste ya era conocido teóricamente como la materia prima de otros alótropos de carbono como los fullerenos, nanotubos y por supuesto, el grafito (ver figura 1.1).

Las propiedades del grafeno han llamado la atención de muchos científicos en todo el mundo, ya que se conoce como uno de los materiales con mayor dureza [3] debido a que los átomos de carbono situados en la red están ligados por la hibridación  $sp^2$ .

---

<sup>1</sup>Esta técnica consiste en colocar grafito pulverizado en la cara adhesiva de la cinta y una segunda cara adhesiva, colocada sobre la primera, se va pegando y despegando sucesivas veces.

<sup>2</sup>Grafito viene del griego grapho que significa dibujar o escribir.

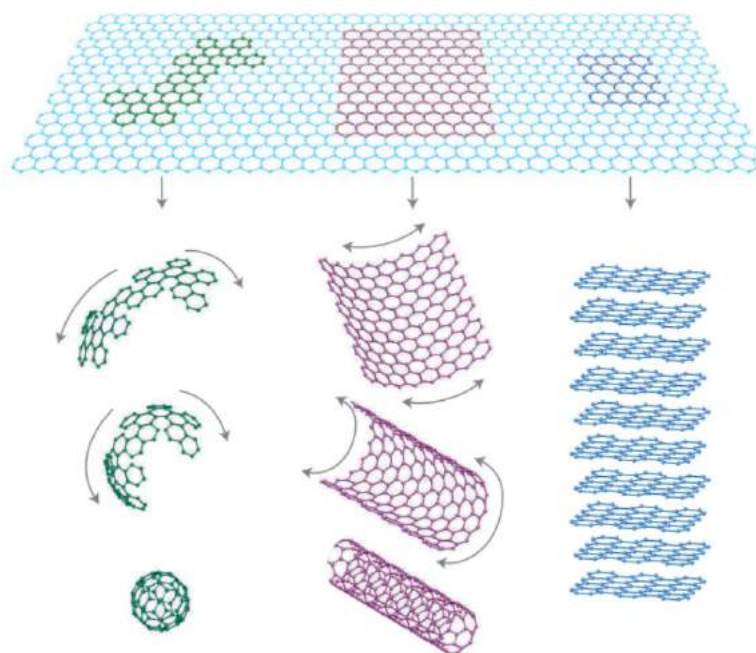


FIGURA 1.1: El grafeno como materia prima de otros alótropos: a la izquierda los fullerenos, en medio los nanotubos y a la derecha el grafito. Imagen tomada de Nature Mater **6**(183), 2007.

De los cuatro orbitales de valencia de cada átomo de carbono:  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ , los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  y  $2p_y$  forman tres enlaces covalentes coplanares lo cual determina su estabilidad energética y sus propiedades elásticas, mientras que los orbitales  $2p_z$  forma un enlace más débil que es perpendicular al plano (ver figura 1.2).

Además el grafeno es impermeable a cualquier molécula debido al empaquetamiento compacto de la red cristalina [4]. Es estable químicamente, es decir, tiene una gran dificultad de absorber y facilidad de adsorber otros átomos y moléculas. Se conoce por ser un material semi-metálico<sup>3</sup>. Su conductividad térmica se encuentra entre  $4.84 \times 10^3$  y  $5.3 \times 10^3$  W/mK [5].

Otra de las propiedades únicas del grafeno es que sus portadores de carga se comportan como partículas de Dirac sin masa [6] con una velocidad de Fermi muy alta: tan sólo unas 300 veces menor a la velocidad de la luz en el vacío.

También el grafeno presenta los siguientes comportamientos:

<sup>3</sup>Es decir, un semiconductor de brecha energética cero.

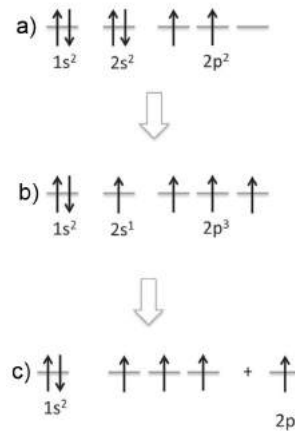


FIGURA 1.2: Configuraciones electrónicas de carbono: a) estado base, b) estado excitado, c) hibridación  $sp^2$ .

1. Efecto Hall anómalo a temperatura ambiente [7].
2. Uno de los comportamientos más exóticos que va contra la intuición de la electrodinámica cuántica: la penetración sin obstáculos de partículas relativistas a través de altas y anchas barreras potenciales, conocido como la paradoja de Klein [8, 9]
3. Un camino libre medio del orden de  $1.2 \mu m$ <sup>4</sup> en grafeno suspendido<sup>5</sup> [10]

Estas propiedades han llevado a la aplicación de grafeno en diversas tecnologías: como en pantallas de cristal líquido (LCD) [11], mezcladores de radio frecuencias en circuitos integrados [12], supercapacitores [13], celdas solares [14], entre otros.

Actualmente se pretende explotar al grafeno como materia prima para circuitos integrados que puedan proveer un ahorro energético y, por tratarse de carbono, que es uno de los elementos más abundantes en la Tierra, se espera que los costos de estos nuevos circuitos integrados sea menor al de los actuales [15] hechos principalmente a base de Silicio y Germanio. La tecnología actual presenta gran demanda por construir circuitos cada vez más pequeños lo que trae dificultades para la fabricación de transistores en masa, pues se dificulta la manipulación y localización de impurezas en éstos [16, 17]. Por otro lado, la disipación de energía debe ser también

<sup>4</sup>En metales el camino libre medio es del orden de  $1 \times 10^{-10}$  esto es 10,000 veces menor al de grafeno.

<sup>5</sup>El método de exfoliación mecánica permite obtener las monocapas de grafito sobre un sustrato. En este contexto, nos referimos a grafeno suspendido como a la monocapa suspendida en el vacío, es decir, no yace sobre el sustrato mencionado.

optimizada, pues el aumento de temperatura puede llegar a romper los enlaces en las conexiones [18]. El grafeno, al parecer, puede ser la solución a estos problemas, pues manifiesta muchas propiedades que podrían ser explotadas en esta rama: su alta conductividad térmica y electrónica, su flexibilidad ante esfuerzos, estabilidad química, etc. Sin embargo, debido a que el grafeno es un material con brecha energética cero [19], no es posible utilizarlo directamente en dispositivos electrónicos, pues el funcionamiento de éstos se basa principalmente en la manipulación de los portadores de carga mediante la brecha energética. Este es uno de los objetivos principales de estudio en la presente tesis: cómo abrir brechas energéticas en grafeno por medio de deformación mecánica.

## 1.2. Straintronics

Muchas de las formas convencionales para producir grafeno involucran procesos mecánicos que provocan grandes deformaciones y rompimiento de los enlaces covalentes, pues cuando el grafeno crece sobre un sustrato con diferente parámetro de red o estructura, aparece tensión y corrugación [20]. Al mismo tiempo, las deformaciones mecánicas del grafeno pueden modificar las propiedades electrónicas. Este campo de estudio se le denomina *Straintronics*<sup>6</sup>. Para tratar las diferentes deformaciones mecánicas en grafeno se considera un Hamiltoniano de *amarre fuerte* (cf. Capítulo 2) junto con la teoría de elasticidad lineal [21–23]. Esta aproximación fue mejorada cuando recientemente se introdujo la deformación de los vectores de la red [24–26], lo cual sugiere una especial atención en qué ocurre cerca de *los puntos de Dirac* (cf. Capítulo 4). Bajo este análisis se encontró que los conos de Dirac del grafeno son modificados por el tipo de deformación y por la dirección en que ésta es aplicada en la red cristalina.

Estudios recientes sobre deformación mecánica en grafeno han dado varias pistas sobre cómo la manipulación mecánica de éste material modifica sus propiedades electrónicas. Para esto se estudia el cambio en la *integral de salto*<sup>7</sup> la cual depende de la longitud de los enlaces de los átomos de carbono en la red de panal.

La importancia del estudio de las deformaciones mecánicas en grafeno, radica en que, para ciertas condiciones, que ocurren experimentalmente, puede aparecer una

<sup>6</sup>De las palabras inglesas *strain* = esfuerzo/tensión y *electronic properties* = propiedades electrónicas.

<sup>7</sup>En el siguiente capítulo se aclara qué es la integral de salto

brecha energética en el nivel de Fermi <sup>8</sup> [28]. Dicha brecha <sup>9</sup> depende, en gran medida, de la dirección en que se aplica una tensión en la membrana de grafeno [27]. Principalmente hay dos direcciones en las que una tensión aplicada es de interés: la dirección *zig-zag* y *armchair* [29] (ver Figura 1.3)

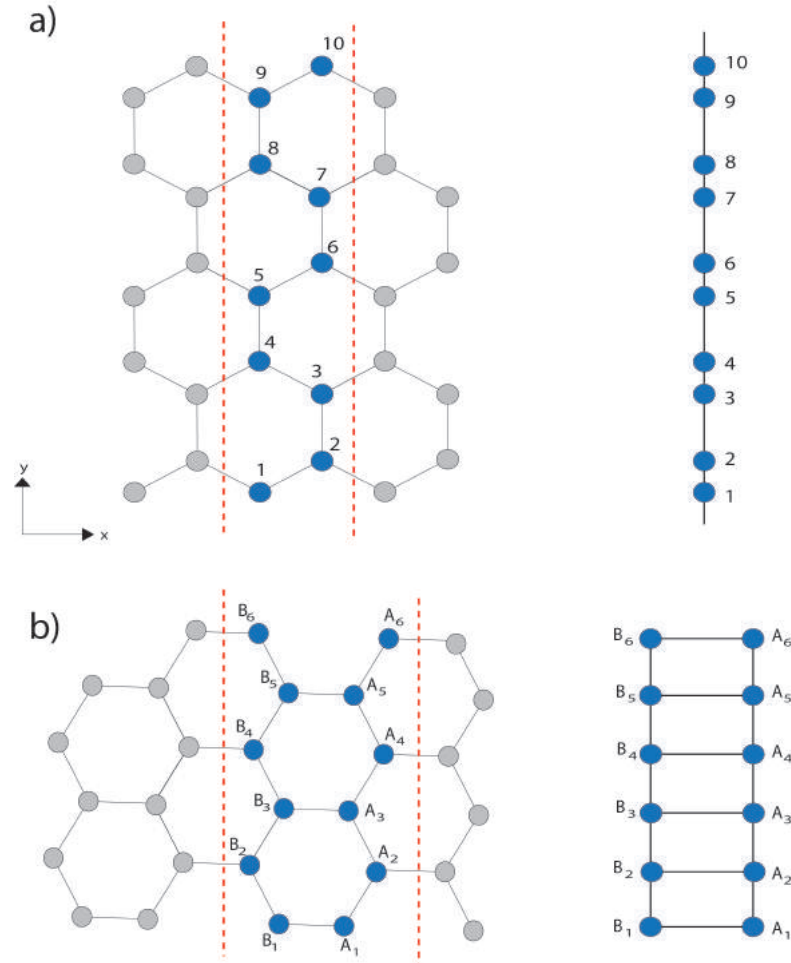


FIGURA 1.3: La red bidimensional de grafeno (*honeycomb* en inglés) con las principales direcciones consideradas actualmente, a) dirección zig-zag y mapeo a una cadena lineal, b) dirección armchair y mapeo a dos cadenas lineales.

Como se puede ver en la Figura, escoger alguna de estas direcciones permite hacer un mapeo para tratar la deformación desde una cadena lineal <sup>10</sup> lo cual simplifica mucho el análisis, pues el problema se reduce a una red unidimensional [28, 30].

<sup>8</sup>Esta idea será aclarada en los siguientes capítulos.

<sup>9</sup>También llamada *gap* en la literatura.

<sup>10</sup>En este trabajo no profundizaremos al respecto, solo se pretende dar una idea de los métodos teóricos utilizados actualmente. Para estudiar cómo se logra este mapeo espacial cf. [28]

Ahora, para obtener las propiedades electrónicas con cierta tensión aplicada a lo largo de una de estas direcciones, el Hamiltoniano de amarre fuerte<sup>11</sup> es mapeado a un Hamiltoniano efectivo de cadenas acopladas [28] y, mediante la solución se calcula la amplitud y la dirección preferencial de dicha tensión para obtener una brecha en el espectro de energía.

Un caso muy específico de tensión aplicada a la red estudiada en la literatura actual, es la deformación uniaxial periódica, la cual se estudia, teóricamente, añadiendo un término senoidal a la posición de cada átomo de carbono en el arreglo bidimensional, es decir, se modifican las posiciones en la red obteniendo una periodicidad espacial. Desde la perspectiva experimental, esta deformación surge cuando se hace crecer grafeno sobre un sustrato con diferente parámetro de red [30].

En el siguiente capítulo, introduciremos la teoría necesaria para estudiar las propiedades electrónicas de grafeno *puro*<sup>12</sup> para finalmente abordar las propiedades electrónicas de grafeno sometido a deformaciones en la red, para este fin presentaremos al Hamiltoniano de amarre fuerte y definiremos el modelo numérico que utilizamos para calcular el momento de una red bidimensional.

---

<sup>11</sup>Este concepto nuevo será expuesto en el siguiente capítulo.

<sup>12</sup>Es decir, grafeno sin ninguna deformación o alteración en la estructura de la red bidimensional.



## Capítulo 2

# Herramientas para abordar las propiedades electrónicas de grafeno

### 2.1. Amarre fuerte.

Para tratar las diversas propiedades electrónicas del grafeno recurrimos a la aproximación de amarre fuerte, la cual es generalmente utilizada para obtener la estructura de bandas electrónicas de sólidos cristalinos cuyos electrones están fuertemente ligados a los átomos que los conforman. Este modelo está basado en la superposición de funciones de onda de átomos aislados localizados en cada sitio de la red de grafeno. El *Hamiltoniano de amarre fuerte* se escribe a continuación:

$$H = \sum_i |i\rangle \epsilon_i \langle i| + \sum_{ij} |i\rangle t_{ij} \langle j|, \quad (2.1)$$

donde  $|i\rangle$  es la función de onda localizada en el sitio  $i$ ,  $\epsilon_i$  es la energía en ausencia de los sitios vecinos. Estas funciones forman una base ortonormal, es decir,  $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$ . Por otro lado  $t_{ij}$  es el elemento de matriz que indica el traslape entre la función de onda en el sitio  $i$  y sitio  $j$ . Aquí tomaremos:

$$t_{ij} = \begin{cases} t, & i, j \text{ sitios vecinos cercanos} \\ 0, & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (2.2)$$

Además, como sólo tenemos un tipo de átomo, tenemos que:  $\epsilon_i = \epsilon_0$ .

De acuerdo con la teoría de segunda cuantización, en la que consideramos que un electrón del átomo situado en la posición  $\mathbf{r}$  puede saltar libremente a las posiciones de sus tres primeros vecinos inmediatos, el Hamiltoniano anterior se puede reescribir de la siguiente forma:

$$H = - \sum_{\mathbf{r},n} t_{\mathbf{r},n} c_{\mathbf{r}}^{\dagger} c_{\mathbf{r}+\delta_n} + \text{H.c.}, \quad (2.3)$$

donde  $\mathbf{r}$  es la posición de uno de los átomos en la red y  $\delta_n$  es el vector que une a cada uno de éstos con su  $n$ -ésimo vecino. Los operadores  $c_{\mathbf{r}}^{\dagger}$  y  $c_{\mathbf{r}+\delta_n}$  crean y aniquilan electrones en los sitios  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}+\delta_n$ , respectivamente, y  $t_{\mathbf{r},n}$  representa la integral de salto, es decir, es la energía con la que salta un electrón de un sitio a otro, considerando aquí, únicamente primeros vecinos. También puede ser interpretada como la parametrización del traslape entre las funciones de onda de los electrones. En términos más formales, el valor dado por esta parametrización corresponde a la pendiente de las bandas de valencia y conducción en el punto  $\mathbf{K}$  del espacio recíproco, el cual trataremos más a fondo en el Capítulo 4.

Si además consideramos únicamente la interacción a primeros vecinos, el Hamiltoniano de amarre fuerte para electrones en grafeno finalmente es:

$$H = -t \sum_{\mathbf{r},n} c_{\mathbf{r}}^{\dagger} c_{\mathbf{r}+\delta_n} + \text{H.c.}, \quad n = 1, 2, 3; \quad (2.4)$$

donde  $t \approx 2.7$  eV es la energía de salto [31].

## 2.2. Operador Hamiltoniano

Para construir al operador  $\hat{H}$  primero consideraremos una red en un espacio bidimensional que podemos tratar como un plano de ejes coordenados  $x$  e  $y$  para que queden definidas las posiciones de los átomos de carbono como se ilustra en la Figura 2.1a, además, en el modelo que utilizamos, impondremos condiciones de frontera periódicas con el fin de que todos y cada uno de los átomos en el arreglo tengan tres primeros vecinos. Si etiquetamos a cada átomo, partiendo de un origen  $(0,0)$ , el operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  toma la siguiente forma matricial:

$$\hat{H} = t \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

### 2.3. Operadores de momento

Para la construcción del operador de momento, una vez que hemos calculado a  $\hat{H}$  por medio de la teoría de amarre fuerte, recurrimos a la mecánica cuántica en la que se tiene, que al resolver el problema de partícula libre:

$$\hat{P} = \frac{i m a t}{\hbar} [\hat{r}, \hat{H}] \quad (2.6)$$

En este caso, por tratarse de una red bidimensional, descomponemos a  $\hat{r}$ , la cuál se refiere a la posición espacial de la partícula, en coordenadas  $x$  e  $y$ , así los operadores de momento pueden ser escritos en forma matricial como sigue:

$$(\hat{P}_x)_{jl} = -\frac{i m a}{\hbar} t [x(j) - x(l)] |j\rangle \langle l| = \left[ -\frac{i \hbar}{m} (\delta_{jl})_x \right] |j\rangle \langle l|, \quad (2.7)$$

$$(\hat{P}_y)_{jl} = -\frac{i m a}{\hbar} t [y(j) - y(l)] |j\rangle \langle l| = \left[ -\frac{i \hbar}{m} (\delta_{jl})_y \right] |j\rangle \langle l|, \quad (2.8)$$

con  $x(j)$ ,  $x(l)$ ,  $y(j)$ ,  $y(l)$  los sitios en la red en las respectivas direcciones,  $|i\rangle$  la función de onda localizada en el sitio  $i$ ,  $m$ ,  $a$  y  $t$ , corresponden a la masa del electrón, el parámetro de red y el parámetro de la integral de salto, respectivamente. En este modelo, enumeramos los sitios (o átomos) en la red de panal de acuerdo a la Figura 2.1a. Para construir estos operadores en un arreglo numérico consideramos la diferencia de los desplazamientos entre sitios vecinos a lo largo del eje  $x$  y a lo largo del eje  $y$  de la red de acuerdo con las Ecs. (2.7) y (2.8).

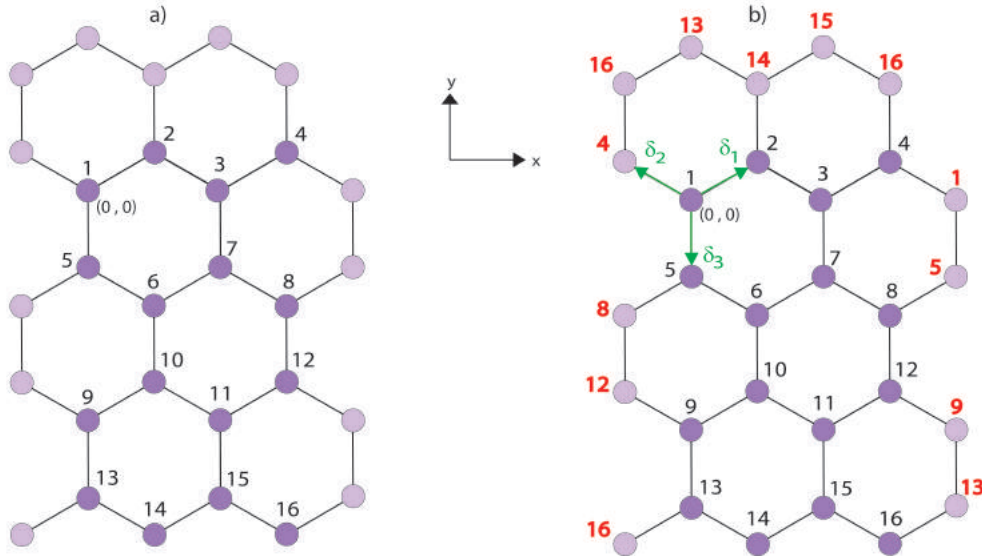


FIGURA 2.1: Arreglo de una red de panal de 16 sitios, a) arreglo sin condiciones de frontera periódicas, b) arreglo con condiciones de frontera periódicas las cuales se muestran con los números en rojo.

Supongamos, por simplicidad en ésta sección, que todos los lados de cada hexágono tienen una magnitud igual a 1 (es decir, el parámetro de red  $a = 1$ ) y que en cada vértice se encuentra centrado un átomo de carbono.

Considerando el arreglo de la Figura 2.1a etiquetamos a cada uno de los átomos del 1 al 16. Si nos situamos en el átomo 6, por ejemplo, vemos que este tiene 3 primeros vecinos: los átomos 5, 7 y 10, sin embargo, si nos situamos en algún átomo en la frontera de la red, por ejemplo, el átomo 1, se puede ver que sus únicos vecinos son el 2 y el 5, de modo que, para completar sus tres vecinos, imponemos condiciones de frontera periódicas, en este ejemplo, lo único que queremos decir con esto, es que los átomos en la frontera también tengan tres primeros vecinos y la forma de lograr esto es cerrar la red a lo largo de  $x$  y a lo largo de  $y$ , en otras palabras, el átomo 1 tendrá

como primeros vecinos al átomo 2, 5 y al 4. El átomo 4 tendrá como primeros vecinos al 3, al 16 y al átomo 1. Estas condiciones de frontera son a las que les llamamos periódicas y se ilustran mejor en la Figura 2.1b.

El átomo que hemos etiquetado como 1 es el origen de nuestro sistema de coordenadas. Nombremos  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  y  $\delta_3$  a los vectores que conectan a 1 con sus primeros vecinos (ver Figura 2.1b). Las componentes de estos vectores son:

En x:

$$\delta_1^x = \frac{\sqrt{3}}{2}; \delta_2^x = -\frac{\sqrt{3}}{2}; \delta_3^x = 0 \quad (2.9)$$

En y:

$$\delta_1^y = \frac{1}{2}; \delta_2^y = \frac{1}{2}; \delta_3^y = -1 \quad (2.10)$$

Por tanto,

$$(\hat{P}_x)_{12} = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (2.11)$$

$$(\hat{P}_x)_{14} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \quad (2.12)$$

$$(\hat{P}_y)_{15} = -1 \quad (2.13)$$

Todas las demás entradas serán cero, pues sólo hay tres vecinos a considerar para cada átomo o sitio en la red. Procederemos de igual forma para cada uno de los átomos, así la matriz que representará a cada uno de los operadores será un arreglo de 16 renglones por 16 columnas, para este ejemplo específico. El último detalle a considerar es que los operadores  $\hat{P}_x$  y  $\hat{P}_y$  deben ser hermitianos, pues de acuerdo a los postulados de la mecánica cuántica todas las cantidades físicamente observables tienen asociado un operador hermitiano que actúa en el espacio de Hilbert, por tal razón, debemos multiplicar por un  $-i$ . A continuación se muestran las matrices que resultan de este procedimiento.

En el siguiente capítulo veremos una aplicación de los conceptos anteriores para el caso más sencillo de una red unidimensional. Este ejemplo nos será de utilidad para entender el proceso que emplearemos para deformar la red y cómo construiremos el modelo numérico y las propiedades electrónicas.

$$\hat{P}_x = \frac{-i\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

[illegible]

## Capítulo 3

# Aplicación de las herramientas básicas a una cadena lineal de átomos

Para asentar las ideas del capítulo anterior, vamos a trabajar con una red unidimensional, es decir, una cadena lineal de  $N$  átomos con un electrón libre. Aprenderemos a construir los operadores  $\hat{H}$  y  $\hat{P}$ , obtendremos las energías del sistema y los valores para el momento. Lo que después será de utilidad para interpretar y construir los modelos numéricos de grafeno sujeto a deformaciones.

### 3.1. Energía de la cadena lineal

Consideremos el caso más sencillo de una cadena con 2 átomos acomodados linealmente con un electrón libre como se muestra en la Figura 3.1. Hemos etiquetado a estos átomos como el átomo 1 y el átomo 2, de modo que el Hamiltoniano de amarre fuerte para este sistema, con un vecino cada uno, está dado por el siguiente operador en su forma matricial:

$$\hat{H} = t \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

donde  $t$  es la energía de salto de acuerdo con la Ec. (2.4).

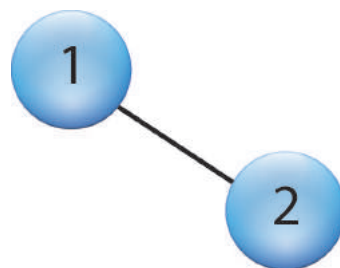


FIGURA 3.1: Modelo de dos átomos acomodados linealmente con un electrón libre .

Obtener el Hamiltoniano del sistema en forma matricial simplifica muchos cálculos, pues a partir de esta matriz se pueden conocer los valores para las energías propias <sup>1</sup> al resolver la ecuación de Shrödinger:  $H\psi = E\psi$ , donde  $\psi$  queda definida como un vector columna de dos componentes, ya que tenemos dos sitios. Estos vectores  $\psi$  son llamados los vectores propios (ó eigenvectores) asociados a las energías propias  $E_1$  y  $E_2$ . Cada una de las entradas de  $\psi$  nos dice cuál es el valor de la función de onda del electrón en el sitio 1 y en el sitio 2. Pues de acuerdo a como definimos el modelo, el electrón libre puede estar en los sitios 1 y 2 como lo muestra la Figura 3.1. Ahora, resolver la ecuación de Shrödinger se reduce a un problema de eigenvalores que tiene soluciones distintas de 0 sólo si,

$$\det(H - IE) = \det \begin{pmatrix} -E & -1 \\ -1 & -E \end{pmatrix} = 0 \quad (3.2)$$

Resolviendo para E se obtienen 2 eigenvalores de la energía:

$$E_1 = -1$$

$$E_2 = 1$$

Los eigenvectores quedan como sigue (ver Figura 3.2):

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

---

<sup>1</sup>Les llamaremos eigenvalores.



$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

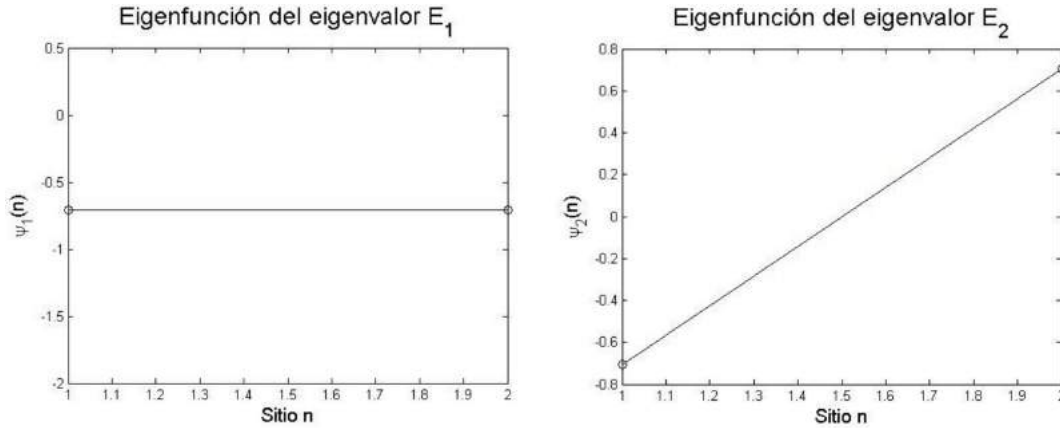


FIGURA 3.2: En estas gráficas se muestran los valores de la función de onda (círculos vacíos) en cada sitio de la cadena. Éstos están definidos por los eigenvectores  $\psi$  correspondientes a las eigenenergías  $E_1$  y  $E_2$ . En este caso solo hay dos sitios: 1 y 2, sin embargo, el software manejado reescala automáticamente el eje de las abscisas, pero es importante recalcar que no hay números fraccionarios de sitios.

El valor  $E_1$  se refiere a la energía del estado base del sistema. Si se observa en la Figura 3.2,  $\psi_1$  tiene un comportamiento constante, ya que en el sitio uno la función vale  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  y en el sitio dos vale  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ , mientras que  $\psi_2$  en el sitio uno vale  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  y en el sitio dos vale  $-\frac{1}{\sqrt{2}}$ . Este detalle suele ser un indicador de energías mayores o menores a otras.

Consideremos ahora una cadena de 3 átomos con un sólo electrón libre<sup>2</sup>. Imponer condiciones de frontera periódicas<sup>3</sup> (como lo ilustra la Figura 3.3) implica que los átomos que quedan en la frontera (los átomos 1 y 3) también tienen dos primeros vecinos. Si etiquetamos a los átomos como 1, 2 y 3, vemos de la Figura 3.3 que el átomo 1 tiene como primeros vecinos al 2 y al 3, mientras que el átomo 3 tiene al átomo 1 y al 2 y, finalmente, el átomo 2 tiene a los átomos 1 y 3 como primeros vecinos.

De este modo, el Hamiltoniano de amarre fuerte es:

<sup>2</sup>La consideración que permite la validez de este modelo es la no-interacción entre electrones.

<sup>3</sup>En otras palabras, condiciones de frontera periódicas significa que la energía para saltar del sitio 1 al 3, es la misma que al saltar del 1 al 2, por ejemplo.

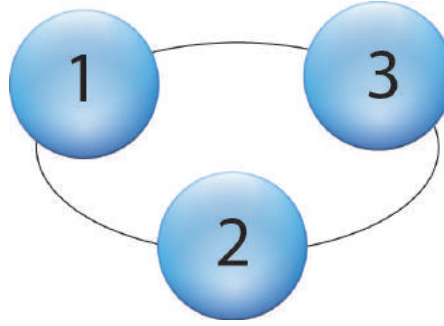


FIGURA 3.3: Cadena lineal de tres partículas con condiciones periódicas.

$$\hat{H} = t \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

y para resolver el problema de eigenvalores resolvemos:

$$\det \begin{pmatrix} -E & -1 & -1 \\ -1 & -E & -1 \\ -1 & -1 & -E \end{pmatrix} = 0, \quad (3.4)$$

con polinomio característico  $(E + 2)(E - 1)^2 = 0$ , obteniéndose tres eigenvalores de la energía<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} E_1 &= -2 \\ E_{2,3} &= 1 \end{aligned} \quad (3.5)$$

En este caso, los eigenvectores  $\psi$  son vectores columna con 3 componentes pues ahora tratamos con una cadena de 3 sitios. Cada componente de este vector nos dice cuánto vale la función de onda del electrón en el sitio 1, en el sitio 2 y en el sitio 3. La Figura 3.4 muestra el valor de las entradas de los eigenvectores  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  y  $\psi_3$ .

<sup>4</sup>En la expresión (3.4) hemos considerado al parámetro  $t = -1$

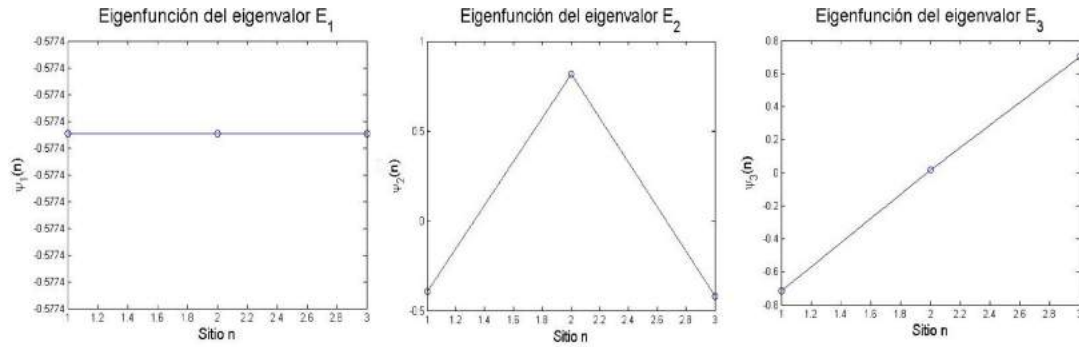


FIGURA 3.4: Valores de la función de onda en cada sitio (1, 2 y 3) correspondientes a los vectores propios  $\psi$  que resultan al resolver la Ec. (3.4)

Ahora hagamos crecer la cadena a una de 4 átomos con condiciones de frontera periódicas; también encontraremos que cada uno de éstos tiene 2 primeros vecinos y el Hamiltoniano se puede escribir como sigue:

$$\hat{H} = t \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

con eigenvalores para la energía:

$$\begin{aligned} E_1 &= -2, \\ E_{2,3} &= 0, \\ E_4 &= 2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

y sus correspondientes  $\psi$  se muestran en la Figura 3.5

La cuestión ahora se torna a pensar en el caso más general de  $N$  átomos en la cadena, ¿qué pasa en los casos en que  $N$  es un número entero muy grande, tanto que pueda llegar a considerarse como una cadena infinita? Para dar respuesta a esta pregunta consideremos los casos de 10, 20, 30, 40, 100, 200, 300 y 400 átomos en la cadena con condiciones de frontera periódicas.

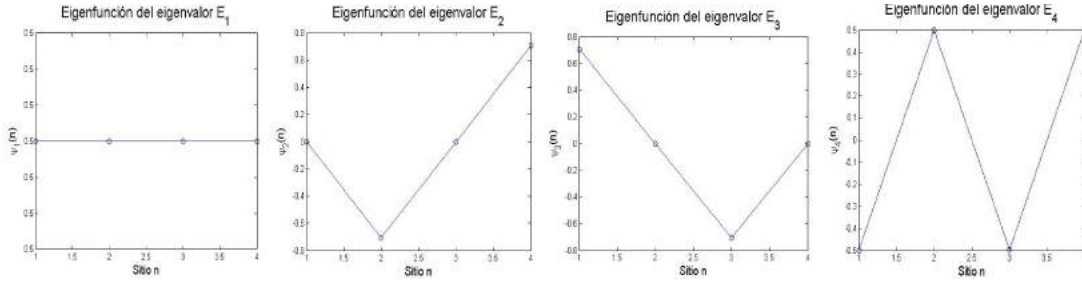


FIGURA 3.5: Representación de los vectores propios  $\psi$  asociados a las energías propias correspondientes a 4 sitios.

Una vez obtenido el Hamiltoniano de cada sistema encontramos las energías las cuales se muestran en la Figura (3.6).

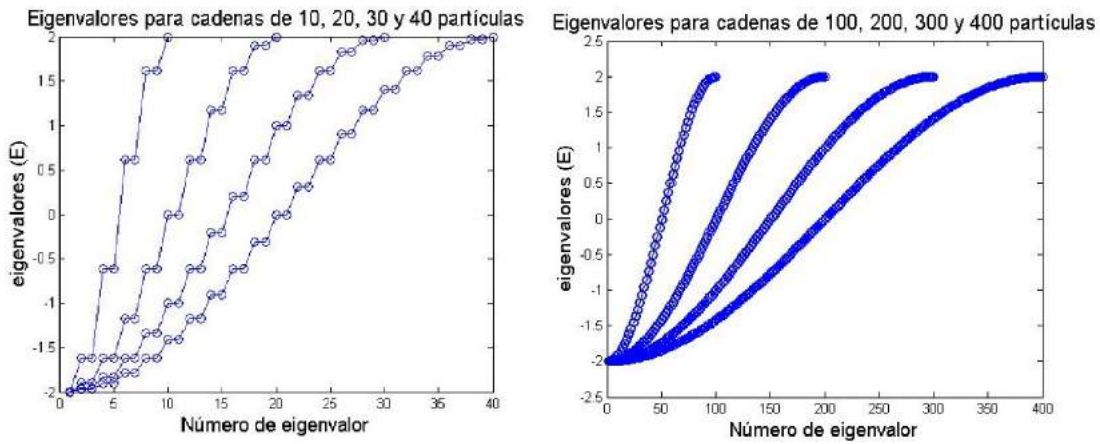


FIGURA 3.6: Valores propios para las energías que se obtienen al resolver la ecuación de Shrödinger con  $\hat{H}$  expresado en forma matricial para cada caso.

Como se sabe, para diagonalizar una matriz  $\hat{H}$ <sup>5</sup> se encuentra la matriz de cambio de base  $U$ , la cual es de la forma:  $U = (\psi_1(n), \psi_2(n), \psi_3(n), \dots)$  es decir, es la matriz que contiene como vectores columna a los vectores propios  $\psi_m$  donde  $m$  es el valor propio que le corresponde y  $n$  hace referencia a la etiqueta que le hemos impuesto a cada átomo en la cadena, así llamaremos  $n$  al sitio  $n$ -ésimo. En el caso anterior de un arreglo de 3 sitios, la matriz de cambio de base  $U$  es:

<sup>5</sup>Es decir,  $\hat{H}$  similar a una matriz diagonal  $D$  mediante un cambio de base de la forma  $\hat{H} = UDU^{-1}$

$$U = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}} & -0.3938 & -0.7151 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0.8163 & 0.0166 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & -0.4225 & 0.6987 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

En la Figura 3.7 se muestran los valores de las funciones de onda dados en cada una de las componentes de los vectores  $\psi$  correspondientes a la energía más baja ( $E_1$ ) y a la energía más alta ( $E_{40}$ ) para el caso de una cadena de 40 sitios y, en la Figura 3.8 se muestra una renormalización de la energía para este arreglo lineal.

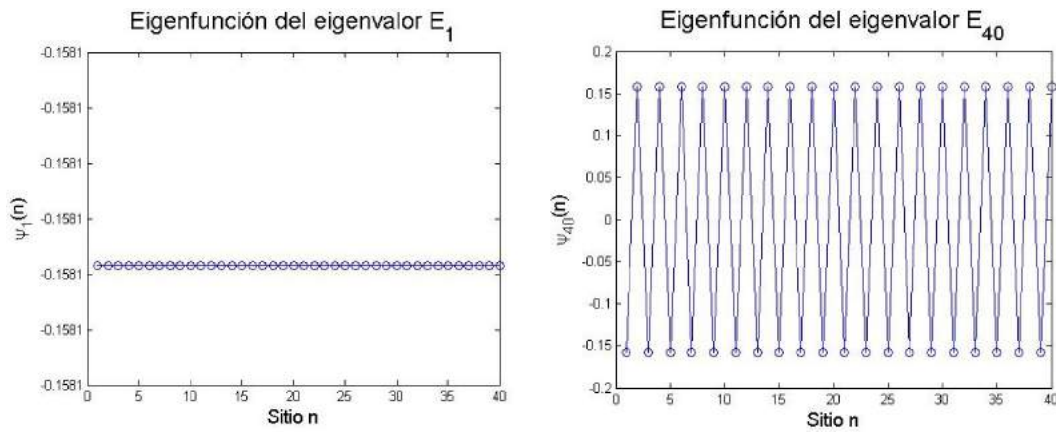


FIGURA 3.7: Valores de las funciones de onda correspondientes a la menor y a la mayor energía de una cadena lineal con cuarenta átomos.

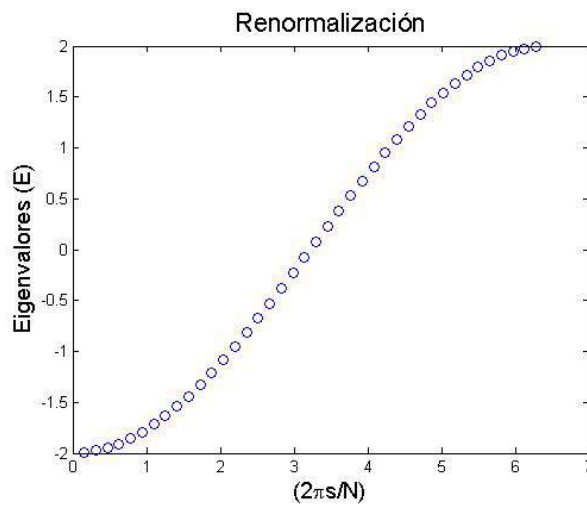


FIGURA 3.8: Eigenvalores de la energía renormalizados.

Ahora, vamos a considerar todo lo expuesto hasta aquí para generalizar nuestros resultados. Si observamos la eigenfunción del eigenvalor más bajo  $E_1$ , que como en los ejemplos anteriores, en cada sitio tiene un mismo valor, en general, se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\psi_1(n) = \frac{1}{\sqrt{40}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

y si aplicamos la ecuación de valores propios  $H\psi = E\psi$  obtenemos que,

$$t \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -1 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 \\ -2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ -2 \\ -2 \end{pmatrix} = -2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

esto significa que  $E_1 = -2$ , el valor más bajo de la energía que además se confirma al observar la Figura 3.6, en donde todas las curvas nacen en  $-2$ . Este resultado es de gran importancia ya que se relaciona con el número de vecinos que tiene cada átomo en la cadena. Se concluye de lo anterior que, para condiciones de frontera periódicas: *la energía del estado base es igual al negativo del número de vecinos.*

Ahora, si se observa a  $\psi_{40}$  es fácil ver que cada una de sus componentes va cambiando entre un valor y otro; una forma de escribir este vector propio asociado a la energía más alta, puede ser como sigue:

$$\psi_{40}(n) = \frac{1}{\sqrt{40}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ \cdot \\ \cdot \\ -1 \end{pmatrix},$$

y una vez más, de la ecuación de valores propios se encuentra que,

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -1 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ \cdot \\ \cdot \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ -2 \\ 2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ -2 \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ \cdot \\ \cdot \\ -1 \end{pmatrix},$$

concluimos que, para condiciones de frontera periódicas *la energía máxima del sistema es igual al número de vecinos*.

Nuestro objetivo ahora es dar una expresión mediante la cual se obtenga cualquier eigenvector del sistema lineal de  $N$  átomos en la cadena, ya que, como hemos visto, una vez conocidos los vectores  $\psi$  y recurriendo a la ecuación de eigenvalores, es posible también conocer los valores correspondientes a la energía. Partiendo de la información que se tiene hasta ahora, escribimos los eigenvectores de la energía más alta y la más baja en términos de exponenciales complejas como sigue:

$$\psi_1(n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} e^{i0} \\ e^{i0} \\ e^{i0} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ e^{i0} \end{pmatrix}$$

$$\psi_N(n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} e^{i0} \\ e^{i\pi} \\ e^{i0} \\ e^{i\pi} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}$$

En general, de los vectores expuestos anteriormente, proponemos una expresión para cualquier vector propio como sigue:

$$\psi_m(n) = \begin{pmatrix} e^{ik(m)1} \\ e^{ik(m)2} \\ e^{ik(m)3} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ e^{ik(m)N} \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

donde  $n$  es el sitio en la cadena y  $m$  es el índice que corresponde al número de eigenvalor al que está asociado.

Para asegurarnos que esta expresión es correcta aplicamos la ecuación de eigenvalores  $H\psi = E\psi$  para un sistema con  $N$  átomos:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -1 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ik(m)1} \\ e^{ik(m)2} \\ e^{ik(m)3} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ e^{ik(m)N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (e^{ik(m)1})(-e^{ik(m)} - e^{ik(m)(N-1)}) \\ (e^{ik(m)2})(-e^{ik(m)} - e^{-ik(m)}) \\ (e^{ik(m)3})(-e^{ik(m)} - e^{-ik(m)}) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ (e^{ik(m)N})(-e^{ik(m)(1-N)} - e^{-ik(m)}) \end{pmatrix},$$

entonces,



$$\begin{pmatrix} (e^{ik(m)1})(-e^{ik(m)} - e^{ik(m)(N-1)}) \\ (e^{ik(m)2})(-e^{ik(m)} - e^{-ik(m)}) \\ (e^{ik(m)3})(-e^{ik(m)} - e^{-ik(m)}) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ (e^{ik(m)N})(-e^{ik(m)(1-N)} - e^{-ik(m)}) \end{pmatrix} = E\psi_m(n), \quad (3.12)$$

donde  $\psi_m(n)$  está dada por (3.11), es decir, para encontrar el término de la energía y que se cumpla la igualdad (3.12) debemos factorizar un término en cada una de las entradas del vector de lado izquierdo en dicha igualdad. Como vemos, en la primera y en la última entrada no es posible factorizar el mismo término. Una vez más nos enfrentamos a la imposición de condiciones de frontera. Así, para que se satisfaga (3.12) se debe cumplir que:

$$e^{-ik(m)N} = 1 \quad (3.13)$$

Esta es la condición de frontera para el sistema, y para que se cumpla la Ec. (3.13) es necesario que  $kN = 2\pi s$ , entonces:

$$k = \frac{2\pi s}{N} \quad (3.14)$$

con  $s = 0, 1, \dots, (N-1)$ .

De esta manera, finalmente, obtenemos la expresión para la energía de un sistema de  $N$  átomos en la cadena lineal<sup>6</sup>:

$$E(k) = -(e^{ik(m)} + e^{-ik(m)}) = -2\cos(ka), \quad (3.15)$$

en esta última expresión ya hemos considerado la posición del  $N$ -ésimo átomo en la cadena como  $x = Na$ , con  $a$  la distancia entre cada átomo. Ahora, la expresión (3.15) también puede ser escrita sustituyendo  $k$  dada por (3.14) para finalmente obtener:

---

<sup>6</sup>El coeficiente 2 que aparece se debe a la forma en que definimos a los vectores propios de acuerdo con (3.11), ya que al tratar con las exponenciales complejas obtuvimos 2 veces la parte real, es decir, dos veces el  $\cos(kx)$

$$E(s) = -2 \cos\left(\frac{2\pi s}{N}\right) \quad (3.16)$$

Por un lado obtuvimos el comportamiento de la energía del sistema mediante graficar a los eigenvalores obtenidos al diagonalizar  $\hat{H}$  (ver Figura 3.6), por otro lado, obtuvimos una expresión analítica para esa misma energía (Ecuación 3.16) Ambos resultados son mostrados en la Figura 3.9. ¿Cuál es la razón por la que no coinciden? La respuesta se encuentra en la degeneración del sistema. Si observamos la gráfica obtenida por medio de la diagonalización (curva azul en la Figura 3.9), se ve claramente que a dos sitios les corresponde el mismo valor de la energía.

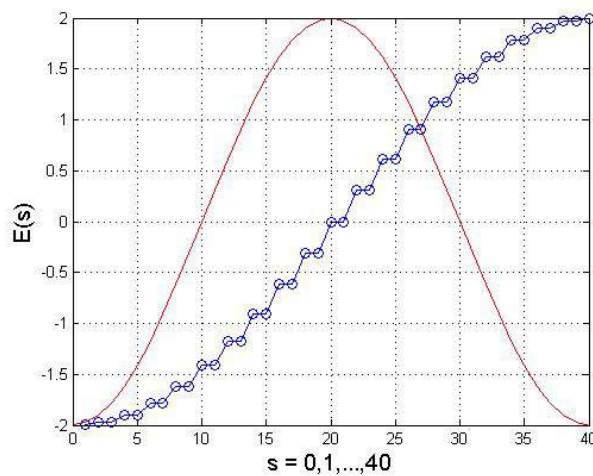


FIGURA 3.9: Comparación de resultado numérico (azul) y analítico (rojo) para la energía del sistema.

Hay una nueva interrogante al respecto, ¿qué consecuencias trae la degeneración de la energía? Si sólo nos basamos en el resultado analítico, no podemos ver la degeneración en el sistema hasta obtener un resultado numérico. En la siguiente sección profundizaremos al respecto y daremos respuesta a la pregunta planteada.

## 3.2. Momento de la cadena lineal

El modelo que estamos utilizando son  $N$  átomos con un solo electrón libre, en mecánica cuántica el análisis para tratar este modelo es la solución del problema de *la partícula libre*, que al resolverlo se encuentra que:

$$\hat{P} = \frac{im}{\hbar} [\hat{x}, \hat{H}] \quad (3.17)$$

Donde  $\hat{P}$ ,  $\hat{x}$ ,  $\hat{H}$  son los operadores de momento, de posición y el Hamiltoniano del sistema respectivamente.

Conocemos cómo es el operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , y el objetivo que ahora se tiene es construir al momento mediante esta relación. Para este fin se calcula el operador de posición  $\hat{x}$  en la base de Weigner. Para el caso de tres átomos en la red:

$$\hat{x} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & 2a & 0 \\ 0 & 0 & 3a \end{pmatrix},$$

entonces, operando:

$$[\hat{x}, \hat{H}] = at \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} - at \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} = at \begin{pmatrix} 0 & -1 & -2 \\ 1 & 0 & -1 \\ 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

y, de acuerdo con la Ec. (3.17) el operador de momento queda como sigue:

$$\hat{P}_3 = \frac{m}{\hbar} at \begin{pmatrix} 0 & -i & -2i \\ i & 0 & -i \\ 2i & i & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

para el caso de  $N = 2$ :

$$\hat{P}_2 = \frac{m}{\hbar} at \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

y para  $N = 4$ :

$$\hat{P}_4 = \frac{m}{\hbar} at \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & -3i \\ i & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i \\ 3i & 0 & i & 0 \end{pmatrix}.$$

Ahora, en el formalismo de la mecánica cuántica se puede decir que una cantidad se conserva solo si

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0, \quad (3.19)$$

es decir, sólo si conmuta con el Hamiltoniano del sistema. Sin embargo, al hacer el conmutador del operador  $\hat{P}$  dado por la Ec. (3.18) con el Hamiltoniano (3.3) se verifica que no conmutan.

Podría pensarse que la razón es que aún no imponemos condiciones de frontera periódicas para el operador  $\hat{P}$ .

Observando la expresión (3.18) se puede concluir que las entradas distintas de cero que aparecen, representan la distancia entre sitios, es decir, recordemos una vez más el arreglo de la cadena para 3 átomos, en él, si no impusiéramos la condición de periodicidad, tendríamos que si nos situáramos en el sitio 1, para llegar al sitio 3 habría que recorrer 2 sitios, ese es el resultado que aparece en la entrada (1,3) en el operador (3.18). Nuestras condiciones requieren un pequeño cambio al respecto, por ello propongamos el siguiente operador de momento con condiciones de frontera periódicas para el caso de  $N = 3$ :

$$\hat{P} = \frac{m}{\hbar} at \begin{pmatrix} 0 & -i & i \\ i & 0 & -i \\ -i & i & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

con eigenvalores:

$$\begin{aligned} p_1 &= -\sqrt{3} \\ p_2 &= \sqrt{3} \\ p_3 &= 0 \end{aligned} \quad (3.21)$$

y la matriz de cambio de base queda:

$$U = \frac{m}{\hbar} at \begin{pmatrix} -\frac{i}{2}(-i + \sqrt{3}) & \frac{i}{2}(i + \sqrt{3}) & 1 \\ \frac{i}{2}(i + \sqrt{3}) & -\frac{i}{2}(-i + \sqrt{3}) & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

Ahora veamos que  $\hat{P}$  y  $\hat{H}$  conmutan:

$$[\hat{P}, \hat{H}] = \begin{pmatrix} 0 & -i & i \\ i & 0 & -i \\ -i & i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i & i \\ i & 0 & -i \\ -i & i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

La matriz  $U$  en la Ec. (3.22) es la matriz de cambio de base que anteriormente ya hemos mencionado, de modo que, una transformación en esta base nos puede regresar una matriz diagonal  $\hat{P}'$  cuyas únicas entradas distintas de cero son los eigenvalores de  $\hat{P}$ . Es fácil corroborar que la matriz  $\hat{P}$  que hemos propuesto es hermitiana y por lo tanto tiene valores propios reales. Lo que a continuación nos interesa es saber si  $\hat{P}$  es diagonal en esta base, ya que si lo es,  $\hat{H}$  también sería diagonal en esta misma base puesto que el conmutador de  $\hat{P}$  y  $\hat{H}$  se anula; en otras palabras,  $\hat{P}$  y  $\hat{H}$  son observables. Sin embargo, la matriz de cambio de base  $U$  en la Ec (3.22) es distinta de la  $U$  dada por (3.8). La explicación que podemos dar al respecto, es que, la base en la que  $\hat{H}$  es diagonal no está completa, pues es una base de vectores de componentes reales (véase la Ec. (3.8)), pero es claro que la base que diagonaliza a  $\hat{P}$  no lo es, la prueba es que si aplicamos la transformación que hace diagonal a  $\hat{H}$  no diagonaliza a  $\hat{P}$ . Pero, si  $\hat{H}$  fuera diagonal en la base en que  $\hat{P}$  también lo es, habremos dado un gran paso, ya que completaríamos la base de  $\hat{H}$ , pues lo que concluimos es que la base en la que  $\hat{H}$  es diagonal está incompleta. Entonces, apliquemos la transformación con la base dada por (3.22) a  $\hat{P}$  y también a  $\hat{H}$ :

$$\begin{aligned}
U\hat{P}U^{-1} &= \begin{pmatrix} -\frac{i}{2}(-i+\sqrt{3}) & \frac{i}{2}(i+\sqrt{3}) & 1 \\ \frac{i}{2}(i+\sqrt{3}) & -\frac{i}{2}(-i+\sqrt{3}) & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i & i \\ i & 0 & -i \\ -i & i & 0 \end{pmatrix} \times \\
&\quad \begin{pmatrix} -\frac{i}{6}(i+\sqrt{3}) & -\frac{i}{6}(-i+\sqrt{3}) & \frac{1}{3} \\ -\frac{i}{6}(-i+\sqrt{3}) & \frac{i}{6}(i+\sqrt{3}) & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.23}$$

$$\begin{aligned}
U\hat{H}U^{-1} &= \begin{pmatrix} -\frac{i}{2}(-i+\sqrt{3}) & \frac{i}{2}(i+\sqrt{3}) & 1 \\ \frac{i}{2}(i+\sqrt{3}) & -\frac{i}{2}(-i+\sqrt{3}) & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \times \\
&\quad \begin{pmatrix} -\frac{i}{6}(i+\sqrt{3}) & -\frac{i}{6}(-i+\sqrt{3}) & \frac{1}{3} \\ -\frac{i}{6}(-i+\sqrt{3}) & \frac{i}{6}(i+\sqrt{3}) & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Entonces,  $\hat{H}$  y  $\hat{P}$  se diagonalizan con la misma matriz de cambio de base (3.22).

Como lo hemos hecho previamente con la energía, buscamos ahora una expresión analítica para el momento. Para esto, una vez más recurrimos a la ecuación de eigenvalores  $\hat{P}\psi = p\psi$ , además, como  $\hat{H}$  y  $\hat{P}$  conmutan y existe una transformación común que diagonaliza a ambos operadores, podemos usar la Ec.(3.11), como lo hemos hecho anteriormente, entonces,

$$P\psi_m = -\psi_m(n-1) + \psi_m(n+1) = (-e^{ik(n-1)} + e^{ik(n+1)})i = -2\text{sen}(ka)e^{ikn} \tag{3.25}$$

siendo  $k = \frac{2\pi m}{N}$ .

así encontramos el momento en su forma analítica:

$$p = -2 \operatorname{sen}(ka), \quad (3.26)$$

con  $k = \frac{2\pi m}{N}$  y  $m = 0, 1, \dots, (N-1)$ . En el caso de  $N = 3$  los valores para el momento son:

$$p_0 = -2 \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi \cdot 0 \cdot a}{N}\right) = 0,$$

$$p_1 = -2 \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{3}\right) = -\sqrt{3},$$

$$p_2 = -2 \operatorname{sen}\left(\frac{4\pi}{3}\right) = \sqrt{3},$$

que coinciden con (3.21).

Una vez más, pretendemos extender estos resultados a casos más generales, para esto apliquemos lo anterior al caso de  $N = 4$ . El operador de momento del sistema es:

$$\hat{P} = \frac{m}{\hbar} a t \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & i \\ i & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i \\ -i & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.27)$$

la respectiva matriz de cambio de base y la inversa de ésta son:

$$U = \begin{pmatrix} -i & i & 0 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 0 \\ i & -i & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$U^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{i}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{i}{4} & \frac{1}{4} \\ -\frac{i}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{i}{4} & \frac{1}{4} \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

el conmutador de  $\hat{H}$  y  $\hat{P}$  nos da,

$$\begin{aligned}
 [\hat{P}, \hat{H}] &= \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & i \\ i & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i \\ -i & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & i \\ i & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i \\ -i & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

esto significa que el operador  $\hat{H}$  y  $\hat{P}$  deben ser diagonales en la misma transformación de cambio de base. Corroboremos, a continuación, esta hipótesis:

$$\begin{aligned}
 U\hat{P}U^{-1} &= \begin{pmatrix} -i & i & 0 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 0 \\ i & -i & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & i \\ i & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i \\ -i & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{i}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{i}{4} & \frac{1}{4} \\ -\frac{i}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{i}{4} & \frac{1}{4} \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

$$\begin{aligned}
 U\hat{H}U^{-1} &= \begin{pmatrix} -i & i & 0 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 0 \\ i & -i & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & i \\ i & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i \\ -i & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{i}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{i}{4} & \frac{1}{4} \\ -\frac{i}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{i}{4} & \frac{1}{4} \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{3.30}$$



El resultado en (3.30) nos muestra que  $\hat{H}$  no es diagonal en la misma transformación de cambio de base de  $\hat{P}$ . Lo cual ciertamente es de asombrarse pues el conmutador de éstos operadores se anula, sin embargo, vemos que hay un bloque representado por:

$$\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.31)$$

este es la representación del subespacio  $\hat{P}_n$  asociado a los valores propios degenerados, por ello es que tiene dimensión 2 ya que en este caso se tienen dos valores iguales, de hecho, los eigenvalores de  $\hat{P}$  y los de  $\hat{H}$  son los mismos, y son:

$$p_1 = -2$$

$$p_{2,3} = 0$$

$$p_4 = 2$$

Cuando  $p$  es un eigenvalor degenerado de  $\hat{P}$ , el bloque que representa a  $\hat{H}$  en el subespacio  $\hat{P}_n$ , en general, no es diagonal y los eigenvectores que diagonalizan a  $\hat{P}$  no diagonalizan a  $\hat{H}$ . También se puede probar que la matriz que representa a  $\hat{P}$  en el subespacio  $\hat{P}_n$  es siempre diagonal e igual a  $pI$ , donde  $I$  es la matriz identidad. Vamos a usar esta propiedad para encontrar una base de  $\hat{P}_n$  compuesta de vectores que también son eigenvectores de  $\hat{H}$ . Es posible encontrar en  $\hat{P}_n$  una nueva base de eigenvectores en la que  $\hat{H}$  sea representado por una matriz diagonal, estos eigenvectores también son de  $\hat{P}$  ya que pertenecen al subespacio  $\hat{P}_n$ , en otras palabras, siempre es posible escoger en cada subespacio de  $\hat{P}$  una base de eigenvectores común a  $\hat{H}$  y a  $\hat{P}$ .

Para tratar este caso en base a la teoría anterior lo que a continuación haremos es diagonalizar la representación de  $\hat{H}$  en la base en que  $\hat{P}$  es diagonal, es decir, diagonalizaremos la matriz que da como resultado en la expresión (3.30) que es una matriz diagonal por bloques, operando se tiene que la matriz de cambio de base es:

$$U = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

que es una base de eigenvectores comunes a ambos operadores, pero estando en el subespacio en que  $\hat{P}$  es diagonal.

Consideremos ahora el caso en el que  $N = 5$ :

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 & i \\ i & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 & -i \\ -i & 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.32)$$

con eigenvalores:

$$p_1 = -\sqrt{\frac{1}{2}(5 + \sqrt{5})},$$

$$p_2 = \sqrt{\frac{1}{2}(5 + \sqrt{5})},$$

$$p_3 = -\sqrt{\frac{1}{2}(5 - \sqrt{5})},$$

$$p_4 = \sqrt{\frac{1}{2}(5 - \sqrt{5})},$$

$$p_5 = 0,$$

se puede corroborar que  $\hat{H}$  y  $\hat{P}$  conmutan. Sin embargo, los eigenvalores de  $\hat{H}$  son valores degenerados:

$$E_1 = 2,$$

$$E_2 = \frac{1}{2}(-1 - \sqrt{5})$$

$$E_3 = \frac{1}{2}(-1 - \sqrt{5})$$

$$E_4 = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{5})$$

$$E_5 = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{5})$$

A diferencia del caso  $N = 4$  se obtiene que la transformación que diagonaliza a  $\hat{P}$ , también diagonaliza a  $\hat{H}$ .

Se puede intuir que el caso de  $N = 6$  volverá a tener dificultades, mientras que para el caso  $N = 7$  tanto  $\hat{H}$  como  $\hat{P}$  serán diagonales en la misma base.

En resumen, construir el operador  $\hat{H}$  en forma matricial nos permite construir la energía del sistema, sin embargo, al crecer el número de átomos en la cadena los eigenvalores de la energía tienden a degenerarse, hecho que no es apreciable al hacer un cálculo analítico únicamente. Por otra parte, la construcción del operador  $\hat{P}$  nos permite concluir que la base de eigenvectores que se encontró para  $\hat{H}$  en la Ec. (3.8) no es una base completa, pues encontramos que, dado que  $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$  existe una base de eigenvectores en común a ambos operadores que forman una transformación en la que ambos son matrices diagonales. La forma de esta matriz de cambio de base es la dada en la Ec. (3.22) que debido a la forma de  $\hat{P}$  tiene componentes complejas que la  $U$  mostrada en la Ec. (3.8) no. Finalmente, encontramos que, al ir creciendo el sistema, obteniendo matrices cada vez mayores, crea dificultades al tratar con matrices  $\hat{H}$  de columnas impares, pues es cuando el papel de la degeneración de los eigenvalores de  $\hat{P}$  y  $\hat{H}$  nos impide identificar a la matriz de cambio de base  $U$  por los medios estudiados previamente, pues hay que considerar, además, un traslado al espacio en que  $\hat{P}$  es una matriz diagonal.



## Capítulo 4

# Propiedades electrónicas de grafeno

### 4.1. Teoría de Bandas

Para abordar las propiedades electrónicas de grafeno, como una primera aproximación, se considera a cada carbono en la red como un átomo con un electrón libre. Como vimos en el Capítulo 1, la configuración electrónica de un átomo de carbono es  $1s^2 2s^2 2p^2$ , de modo que, necesita de cuatro enlaces para completar su última capa electrónica. La forma en la que los átomos están arreglados en la red hexagonal (o *honeycomb* en inglés) se debe a dos tipos de enlaces formados por orbitales de hibridación  $sp^2$ , es decir, los electrones en los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  y  $2p_y$  se combinan para formar tres enlaces covalentes tipo  $\sigma$  en un plano, mientras que un cuarto electrón en el orbital  $2p_z$  (el cual es perpendicular al plano formado por los enlaces  $\sigma$ , véase Figura 4.1a), se comparte con un átomo vecino. La interacción entre los orbitales vecinos  $2p_z$  da lugar a los orbitales  $\pi$  (*bonding* en inglés) y  $\pi^*$  (*antibonding*) y producen las bandas de valencia y conducción, las cuales se cruzan en el punto de carga neutra que se encuentra en las esquinas de la zona de Brillouin y describen la energía más baja de excitación electrónica en grafeno y en el grafito. A este punto se le conoce como *nivel o energía de Fermi*. Como los enlaces  $\sigma$  son enlaces covalentes, están más fuertemente enlazados y las bandas de energía que forman están más separadas en energía que las de los orbitales  $\pi$  ( $> 12$  eV en  $\Gamma$ ), por ello comúnmente se consideran únicamente las bandas  $\pi$  en la aproximación del Hamiltoniano de amarre fuerte (ver figura 4.1b).

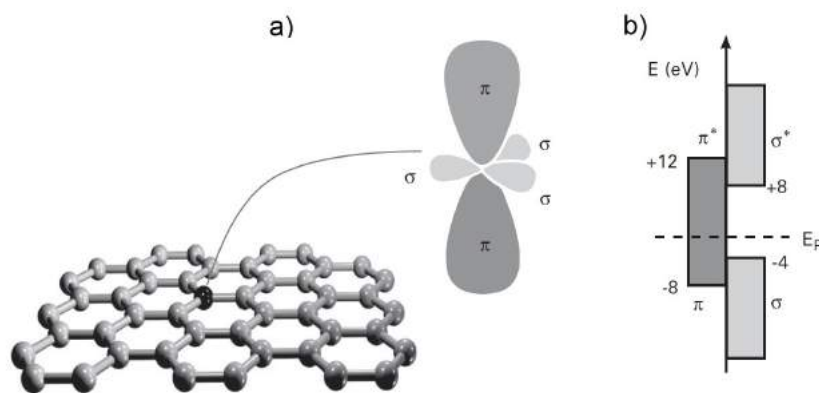


FIGURA 4.1: a) Los tres enlaces  $\sigma$  y el enlace  $\pi$  que es perpendicular al plano de la hoja de grafeno, b) aproximación de las energías de ligadura de los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ . Las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  están muy cerca de la energía de Fermi, mientras que las  $\sigma$  y  $\sigma^*$  se encuentran más alejadas. Imagen tomada de [32].

## 4.2. La red bidimensional.

El grafeno se conoce por ser una red bipartita, esto es, tiene dos tipos de átomos a los que llamaremos átomos tipo A y átomos tipo B situados en un arreglo bidimensional que da forma a una red hexagonal. Véase la Figura 4.2a en la que se muestran los dos tipos de átomos. Si solo consideramos los átomos en rosa sin considerar los azules, obtendríamos una red triangular. Lo mismo ocurre si solo consideramos a los átomos azules. Es por esto que la red de grafeno puede pensarse como la superposición o el acoplamiento desfasado de éstas dos subredes triangulares. Para determinar las posiciones de cada punto de la red en el plano consideramos el vector de traslación  $\mathbf{T} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , donde  $n$  y  $m$  son cualesquiera números enteros y  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  son los vectores base, se ilustran en la Figura 4.2a y están dados como sigue:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \end{aligned} \tag{4.1}$$

Dado que cada átomo en la red de grafeno tiene 3 vecinos más cercanos, definimos los vectores a primeros vecinos como:

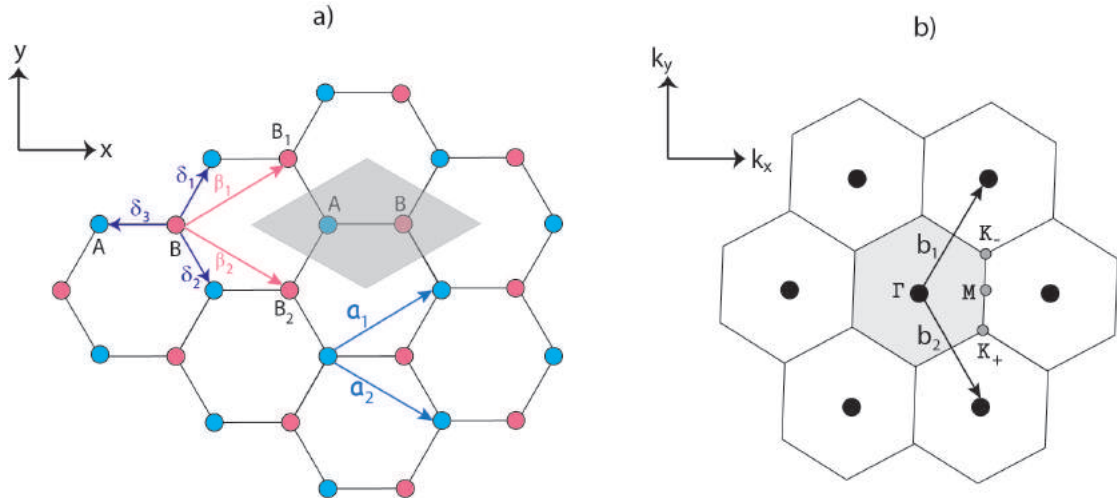


FIGURA 4.2: a) Red hexagonal conformada por dos subredes debido a dos tipos de átomos A (azul) y B (rosa) con vectores base  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{\beta}$  respectivamente, la región sombreada ilustra la celda unitaria, también se muestran los vectores a primeros vecinos; b) red hexagonal en su representación en el espacio recíproco, la región sombreada se define como la zona de Brillouin, también se muestran las posiciones de los puntos de alta simetría y los vectores recíprocos  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$

$$\begin{aligned}
 \delta_1 &= \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \\
 \delta_2 &= \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \\
 \delta_3 &= a(-1, 0)
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

donde  $a$  es el parámetro de red que para grafeno  $a \approx 1.42\text{\AA}$

En base a estas propiedades de la geometría de la red bidimensional, construiremos la relación de dispersión, es decir, la expresión para la energía en términos de los vectores de onda  $\mathbf{k}$  en el espacio recíproco. Para esto definimos las posiciones de un átomo A y un B como  $\mathbf{r}_A$  y  $\mathbf{r}_B$ , respectivamente como (ver Figura 4.2a):

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_A &= m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 \\
 \mathbf{r}_B &= \mathbf{r}_A - \delta_3
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

donde  $n$  y  $m$  son dos números enteros cualesquiera.

Ahora situémonos en la posición de un átomo tipo A y utilizando el modelo de *amarre fuerte*, se tiene que la ecuación de Schrödinger puede escribirse como:

$$E\psi(\mathbf{r}_A) = t\psi(\mathbf{r}_B) + t\psi(\mathbf{r}_{B_1}) + t\psi(\mathbf{r}_{B_2}) \quad (4.4)$$

donde  $t$  es la parametrización de la integral de salto que anteriormente ya hemos mencionado. En esta sección, para simplificar los cálculos consideramos que  $t = 1$ , así por el teorema de Bloch y basándose en la Figura 4.2,

$$\psi(\mathbf{r}_{B_1}) = e^{i\beta_1 \cdot \mathbf{k}} \psi(\mathbf{r}_B) = e^{i\mathbf{k} \cdot (-\delta_3 + \delta_1)} \psi(\mathbf{r}_B) \quad (4.5)$$

$$\psi(\mathbf{r}_{B_2}) = e^{i\beta_2 \cdot \mathbf{k}} \psi(\mathbf{r}_B) = e^{i\mathbf{k} \cdot (-\delta_3 + \delta_2)} \psi(\mathbf{r}_B) \quad (4.6)$$

de esta manera, escribimos una nueva expresión para la Ec. (4.4),

$$E\psi(\mathbf{r}_A) = \psi(\mathbf{r}_B) + e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_3} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_1} \psi(\mathbf{r}_B) + e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_3} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_2} \psi(\mathbf{r}_B) \quad (4.7)$$

$$E e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_3} \psi(\mathbf{r}_A) = e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_3} \psi(\mathbf{r}_B) + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_1} \psi(\mathbf{r}_B) + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_2} \psi(\mathbf{r}_B) \quad (4.8)$$

De modo que la relación de dispersión la podemos encontrar al resolver el siguiente determinante:

$$\begin{vmatrix} -E & 1 + e^{i\mathbf{k} \cdot (-\delta_3 + \delta_1)} + e^{i\mathbf{k} \cdot (-\delta_3 + \delta_2)} \\ 1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot (-\delta_3 + \delta_1)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (-\delta_3 + \delta_2)} & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (4.9)$$

Así obtenemos la relación de dispersión para el grafeno:

$$E(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{3 + 4 \cos\left(\frac{3}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y\right) + 2 \cos(\sqrt{3} k_y)} \quad (4.10)$$



Esta relación aparece graficada en la Figura 4.3 donde  $k_x$  y  $k_y$  son puntos en el espacio recíproco. A continuación mencionaremos algunas de las propiedades de este espacio.

### 4.3. Espacio recíproco y primera zona de Brillouin del grafeno.

Para construir la red recíproca del grafeno, usamos la definición  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i = 2\pi\delta_{ij}$  [33] siendo  $\mathbf{b}_i$  los vectores base del espacio recíproco, los cuales forman también una red hexagonal y están dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left( \frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left( \frac{\sqrt{3}}{3}, -1 \right), \quad (4.11)$$

y los vectores  $\mathbf{a}_i$  son los dados por la Ec. (4.1).

La zona de Brillouin (ver Figura 4.2b) de grafeno se construye como la celda Wigner-Seitz de la red recíproca. En esta zona encontraremos puntos de alta simetría:  $\mathbf{K}$ ,  $\mathbf{K}_-$ ,  $\mathbf{M}$  y  $\Gamma$  de los cuales  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{K}_-$  son llamados los *puntos de Dirac* y están dados por:

$$\Gamma = (0,0), \quad \mathbf{M} = \frac{2\pi}{3a} (1,0), \quad \mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a} \left( 1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right), \quad \mathbf{K}_- = \frac{2\pi}{3a} \left( 1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \quad (4.12)$$

La relación de dispersión (4.10) tiene dos valores mínimos en los puntos de alta simetría  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{K}_-$ . Entonces, es justo en estos puntos donde las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  se intersectan. Si pensamos en el modelo de un sólo electrón libre en el orbital  $2p_z$ , entonces la banda (-) en (4.10) está completamente llena, mientras que la banda (+) está vacía<sup>1</sup>.

Dicho lo anterior, se modela una superficie de Fermi compuesta por el conjunto de puntos  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{K}_-$ , esto quiere decir, que la superficie de Fermi es de dimensión cero. Ya que el grafeno presenta un comportamiento de un material semimetálico, pues tiene una brecha energética cero, se hace un desarrollo en serie de potencias de la

<sup>1</sup>Aquí se hace referencia al modelo de portadores de carga hueco-electrón en grafeno con carga neutra.

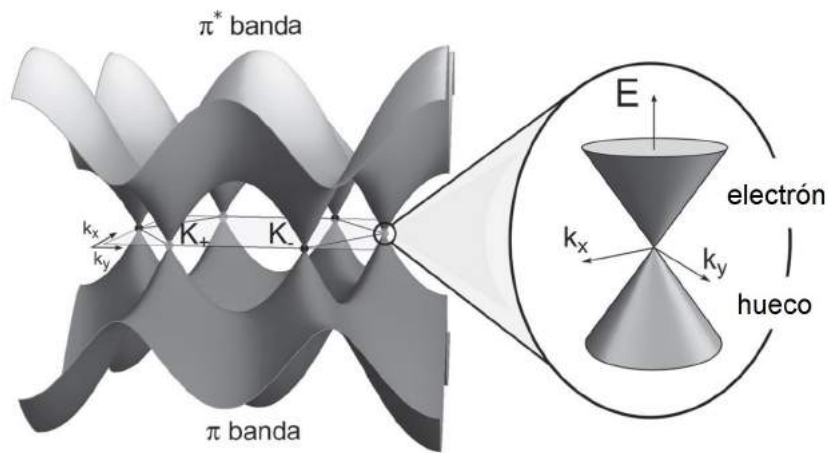


FIGURA 4.3: Las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  para el grafeno. La relación de dispersión lineal cerca de los puntos  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{K}_-$  en la zona de Brillouin 2D da lugar a los *conos de Dirac*. Los seis puntos donde se tocan estos conos son los *puntos de Dirac*.

relación de dispersión para alguna  $\mathbf{k}$  cerca del punto de alta simetría  $\mathbf{K}$  (ó  $\mathbf{K}_-$ ) con  $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \delta\mathbf{k}$  (ó  $\mathbf{k} = \mathbf{K}_- + \delta\mathbf{k}$ ), lo cual conduce a una relación lineal entre la energía y  $\delta\mathbf{k}$

$$E_{\pm}(\delta\mathbf{k}) \approx \pm \hbar v_F |\delta\mathbf{k}|, \quad (4.13)$$

donde  $v_F$  es la velocidad de Fermi dada por

$$v_F = \frac{3}{2\hbar} t a, \quad (4.14)$$

con valor aproximado a  $1 \times 10^6$  m/s [32], es decir, tan solo unas 300 veces menor a la velocidad de la luz en el vacío, es por esto que se trata a los portadores de carga cerca de las esquinas de la zona de Brillouin como partículas de Dirac sin masa. Expliquemos más a fondo este punto: recordando que la relación de la energía para partículas relativistas está dada por:

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (4.15)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío<sup>2</sup>,  $m_0$  la masa de la partícula en reposo y  $p$  el momento. De modo que, si la partícula tiene una masa en reposo cero, es decir,  $m_0 = 0$  entonces la energía es:

<sup>2</sup>La cual estamos considerando como 300,000 km/s.

$$E = pc \tag{4.16}$$

así, comparando con la Ec. (4.13) y considerando que  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  y  $v_F \approx \frac{c}{300}$ , atribuimos que cerca de los puntos  $\mathbf{K}$  en donde se hizo un desarrollo en serie de potencias los portadores de carga se comportan como partículas de Dirac sin masa.

Finalmente, en el siguiente capítulo, usaremos la teoría aquí mencionada para interpretar los resultados obtenidos al deformar la red hexagonal de grafeno y trabajaremos en el espacio recíproco para estudiar sus propiedades electrónicas.



## Capítulo 5

# Propiedades electrónicas de grafeno deformado

Aplicar una tensión a lo largo de una dirección en una hoja de grafeno, corrugarla o flexionarla genera un cambio en las propiedades electrónicas<sup>1</sup> pues, la red se deforma ocasionando que las distancias y las posiciones entre los átomos de carbono cambien, lo que también ocasiona un cambio en el traslape de los orbitales  $\pi$ .

¿Qué consecuencias tiene una deformación mecánica en las propiedades electrónicas del grafeno? Este tema ha sido poco abordado en la literatura, existiendo muchos debates sobre efectos y consecuencias. En esta tesis, para dar respuesta a esta pregunta, se tratan dos casos particulares de deformación mecánica. El primero de estos casos es dejar fijas las distancias interatómicas y los vectores base y mover los vectores  $\delta_n$ , mientras que el segundo caso es dejar fijos estos últimos pero cambiar los vectores base obteniendo redes bidimensionales equivalentes a la de grafeno. Cabe mencionar que sólo consideraremos deformaciones en el plano, de modo que, la orientación relativa de los orbitales  $p_z$  no cambia.

### 5.1. Relación de dispersión y momento de grafeno

Antes de abordar el problema de la deformación, vamos a hacer algunas consideraciones basadas en el arreglo bidimensional de la red. Situémonos en el átomo A

---

<sup>1</sup>Ya que la integral de salto en la aproximación a primeros vecinos depende directamente de la longitud de enlace.

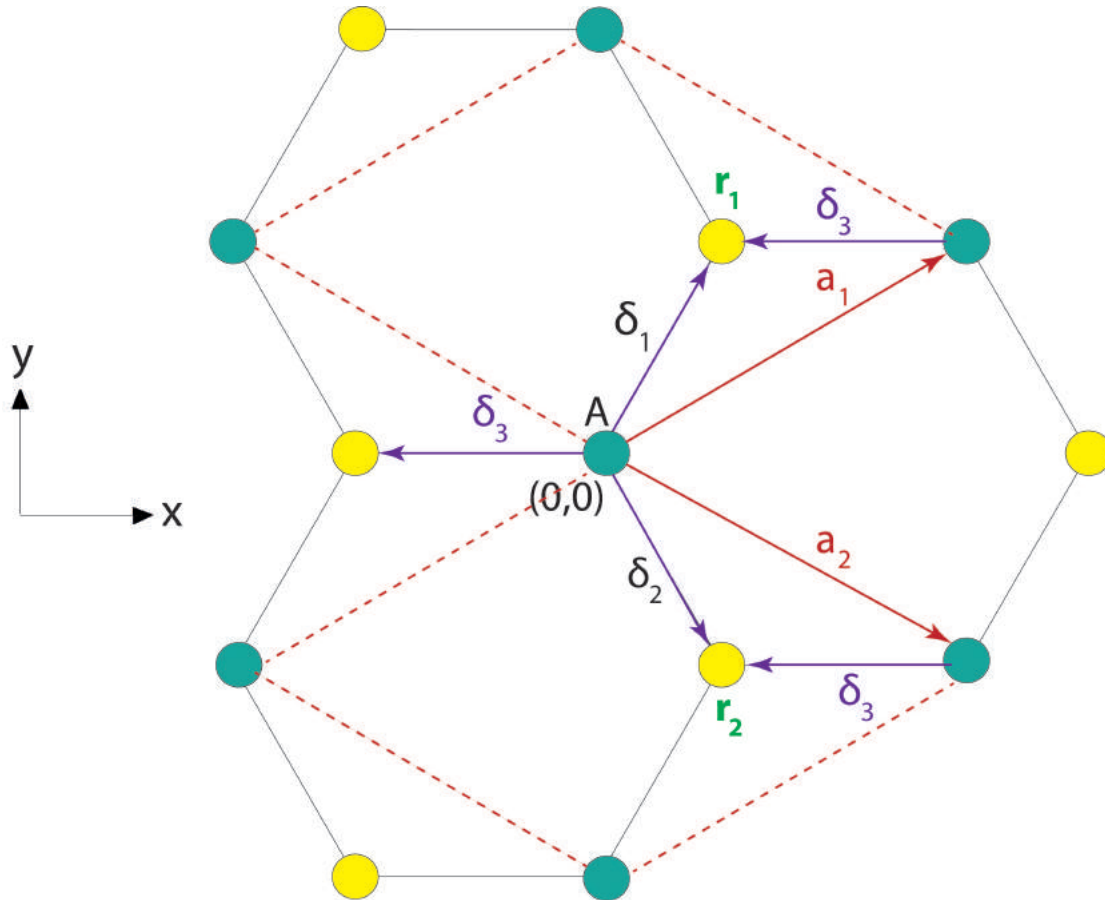


FIGURA 5.1: La red hexagonal con sus vectores primitivos.

cuya posición es  $(0,0)$  (ver Figura 5.1) de modo que, para llegar a la posición de los primeros vecinos de A, situados en las posiciones  $r_1$  y  $r_2$  respectivamente, debemos recorrer el siguiente camino:

$$\begin{aligned} r_1 &= a_1 + \delta_3 \\ r_2 &= a_2 + \delta_3 \end{aligned} \tag{5.1}$$

lo que es equivalente a escribir,

$$\begin{aligned} \delta_1 &= a_1 + \delta_3 \\ \delta_2 &= a_2 + \delta_3 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Ahora, si recordamos que para calcular la relación de dispersión debemos resolver la Ec. (4.9) y usando (5.2), el determinante a resolver puede expresarse en forma general como:

$$\begin{vmatrix} -E & t(1 + e^{ik \cdot (-a_1 + a_2)} + e^{ik \cdot (-a_1)}) \\ t(1 + e^{-ik \cdot (-a_1 + a_2)} + e^{-ik \cdot (-a_1)}) & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.3)$$

Obteniéndose la siguiente relación:

$$E^2(\mathbf{k}) = t(3 + 2\cos[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)] + 2\cos[\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1] + 2\cos[\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2]) \quad (5.4)$$

donde  $t=2.7$  eV para grafeno. Así que, para cualquier red bidimensional con tres primeros vecinos, bastará conocer los vectores base  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  para calcular la relación de dispersión de ese arreglo. Así, podemos concluir que la energía de un sistema bidimensional cambia si los vectores base son modificados.

Ahora podemos seguir un camino similar al anterior para estudiar qué pasa con algunas otras propiedades del sistema al deformarlo. Pensemos en el momento  $\hat{P}$  como se mencionó en la Sección 2.3 lo podemos obtener por medio de desplazamientos en la red a lo largo de las direcciones  $x$  e  $y$ . Una forma equivalente y más compacta de escribir las matrices de momento obtenidas en la Sección 2.3 es:

$$\hat{P}_x = \frac{im}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & \delta_3^x + \delta_1^x e^{ik \cdot a_1} + \delta_2^x e^{ik \cdot a_2} \\ \delta_3^x + \delta_1^x e^{ik \cdot a_1} + \delta_2^x e^{ik \cdot a_2} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

$$\hat{P}_y = \frac{im}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & \delta_3^y + \delta_1^y e^{ik \cdot a_1} + \delta_2^y e^{ik \cdot a_2} \\ \delta_3^y + \delta_1^y e^{ik \cdot a_1} + \delta_2^y e^{ik \cdot a_2} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

Resolviendo la ecuación de eigenvalores:  $\hat{P}_x \psi = p_x \psi$  encontramos que a lo largo de  $x$  y de  $y$  tenemos,

$$p_x = [(\delta_3^x)^2 + (\delta_2^x)^2 + (\delta_1^x)^2 + \delta_3^x \delta_2^x e^{-ik \cdot a_2} + \delta_3^x \delta_1^x e^{-ik \cdot a_1} + \delta_3^x \delta_2^x e^{ik \cdot a_2} + \delta_2^x \delta_1^x e^{ik \cdot a_2} e^{-ik \cdot a_1} + \delta_3^x \delta_1^x e^{ik \cdot a_1} + \delta_2^x \delta_1^x e^{ik \cdot a_1} e^{-ik \cdot a_2}] \quad (5.7)$$

$$p_y = [(\delta_3^y)^2 + (\delta_2^y)^2 + (\delta_1^y)^2 + \delta_3^y \delta_2^y e^{-ik \cdot a_2} + \delta_3^y \delta_1^y e^{-ik \cdot a_1} + \delta_3^y \delta_2^y e^{ik \cdot a_2} + \delta_2^y \delta_1^y e^{ik \cdot a_2} e^{-ik \cdot a_1} + \delta_3^y \delta_1^y e^{ik \cdot a_1} + \delta_2^y \delta_1^y e^{ik \cdot a_1} e^{-ik \cdot a_2}] \quad (5.8)$$

Estas expresiones son una forma sencilla y más general de obtener los eigenvalores para el momento  $\hat{P}_x$  y  $\hat{P}_y$  en la red de grafeno y cualquier otra red bidimensional con tres primeros vecinos.

## 5.2. Deformación de la red mediante los vectores de primeros vecinos ( $\delta_n$ )

Para iniciar la deformación de la red, rotemos al vector  $\delta_3$  alrededor de su origen (el átomo A, ver la figura 5.1). Este nuevo vector, puede ser escrito como sigue:

$$\delta_3' = (-\cos\theta, \sin\theta) \quad (5.9)$$

Así, cuando  $\theta = 0$  obtenemos el vector  $\delta_3$  original. Pero, si  $\delta_3'$  rota algún ángulo  $\theta$  diferente de cero, entonces, toda la red también se modifica, de modo que, los vectores  $\delta_1$  y  $\delta_2$  sufrirán también una transformación, pues tomando en cuenta la relación (5.2) se tiene que hay una dependencia directa con el vector que va cambiando  $\delta_3'$ , entonces,

$$\begin{aligned} \delta_1' &= \left(\frac{3}{2} - \cos\theta, \frac{\sqrt{3}}{2} + \sin\theta\right) \\ \delta_2' &= \left(\frac{3}{2} - \cos\theta, -\frac{\sqrt{3}}{2} + \sin\theta\right) \\ \delta_3' &= (-\cos\theta, \sin\theta) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Una vez que son conocidos los vectores  $\delta_n$  podemos determinar la integral de salto como sigue:

$$t_i = t_0 \exp \left[ -\beta \left( \frac{|\delta_i|}{a} - 1 \right) \right] \quad (5.11)$$



donde  $t_0 = 2.7$  eV y  $\beta = 3.37$  para grafeno. Este caso de deformación es muy interesante, pues si solo se considera que cambian las integrales de salto, la relación de dispersión se puede escribir como sigue [27]:

$$E(\mathbf{k}) = \pm \left| t_2 + t_3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + t_1 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \right| \quad (5.12)$$

y el espectro de energía permanece sin brecha mientras se cumpla la siguiente desigualdad [34]:

$$\left| \frac{|t_1|}{|t_2|} - 1 \right| \leq \frac{|t_3|}{|t_2|} \leq \left| \frac{|t_1|}{|t_2|} + 1 \right| \quad (5.13)$$

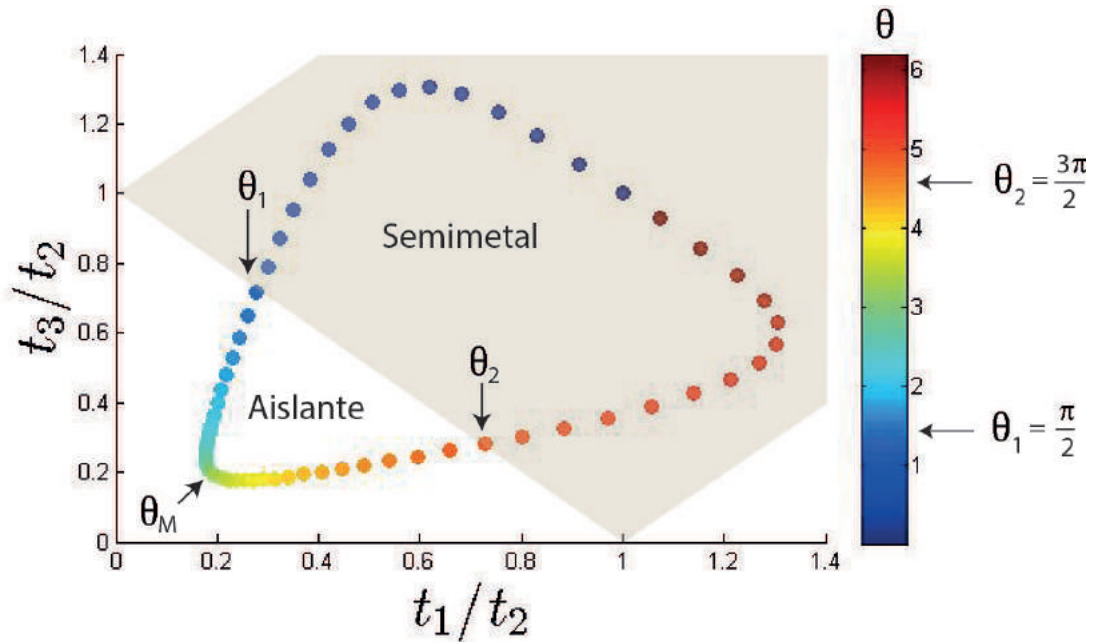


FIGURA 5.2: Razones de las integrales de salto las cuales se han escrito utilizando las relaciones (5.10) y (5.11). El ángulo  $\theta$  dado en (5.10) varía entre 0 y  $2\pi$  como lo indica la barra de color. La parte sombreada en esta gráfica representa la región en la que se satisface la desigualdad (5.13). Aquí consideramos  $\beta = 1$ .

El área sombreada en la Figura 5.2 representa los valores para los cuales se satisface la desigualdad (5.13). Las integrales de salto:  $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$  están dadas por la Ec. (5.11). Ésta última está escrita en términos de las magnitudes de los vectores  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  y

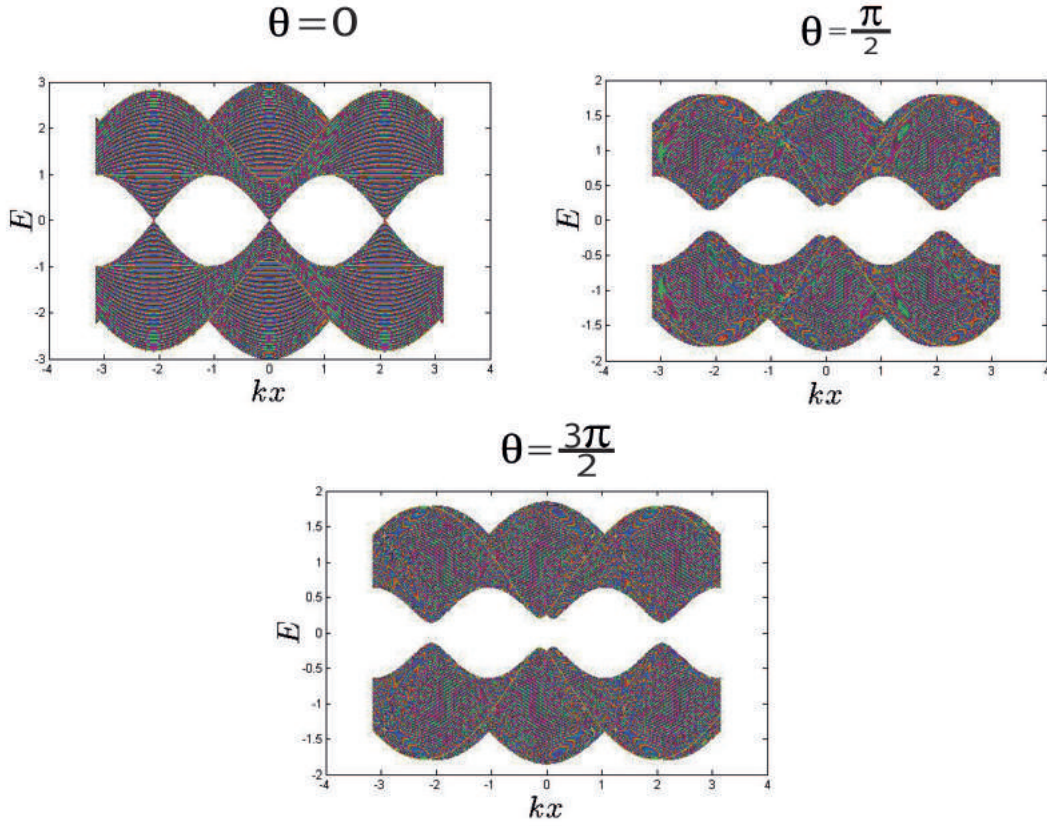


FIGURA 5.3: Corte en  $k_y = 0$  para tres diferentes ángulos que no se encuentran dentro de la parte sombreada de la figura 5.2.

$\delta_3$ , respectivamente, dados por la Ec. (5.10). Así hemos variado el ángulo  $\theta$  entre 0 y  $2\pi$  como lo muestra la barra de color a la derecha en la Figura 5.2.

Ahora, la Figura 5.3 muestra un corte en  $k_y = 0$  de la relación de dispersión (5.12) la cual está escrita en términos de las integrales de salto  $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$ . Para las gráficas mostradas en la Figura 5.3 escribimos las magnitudes de los vectores a primeros vecinos utilizando únicamente tres ángulos:  $\theta = 0$  (en este caso, como recordaremos, obtenemos grafeno puro),  $\theta = \pi/2$  y  $\theta = 3\pi/2$ . En estos últimos dos casos se ve en el espectro una brecha energética e ilustran cómo los conos de Dirac, que originalmente se ven en el espectro de grafeno puro, dejan de existir, lo que ha de servir para abrirse la brecha energética que vemos a los ángulos  $\theta = \pi/2$  y  $\theta = 3\pi/2$ . Lo que es aún más importante de remarcar, es que en la Figura 5.2 se ve claramente la transición de un semimetal (como lo es originalmente el grafeno) a un aislante (es decir, se observa una brecha energética en el espectro de energías). En esta figura se señalan los ángulos límite aproximados en el que ocurre esta transición:  $\theta_1$  y  $\theta_2$  y un  $\theta_M$  con el que nos referimos a un ángulo máximo para tal deformación en la red.

### 5.3. De la red de grafeno a la red de ladrillo.

La segunda deformación que consideraremos, consiste en modificar los vectores base  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  hasta obtener la red de ladrillo. Trataremos también casos intermedios entre la red de grafeno y la de ladrillo y estudiaremos sus propiedades mediante la relación de dispersión generalizada dada por la Ec. (5.4).

En el capítulo 3, estudiamos las propiedades de una cadena lineal, obtuvimos la energía y el momento, además discutimos las consecuencias de la degeneración de los eigenvalores para el momento del sistema. Ahora, tratar con una red de ladrillo es de interés, pues pretendemos aplicar lo de la cadena lineal considerando a la red de ladrillos como cadenas lineales acopladas y como se pretende cambiar de la red hexagonal a la de ladrillo, entonces podría darnos algunas pistas para el estudio de las propiedades electrónicas en grafeno. Para entender cómo deformaremos la red, veamos la Figura 5.4.

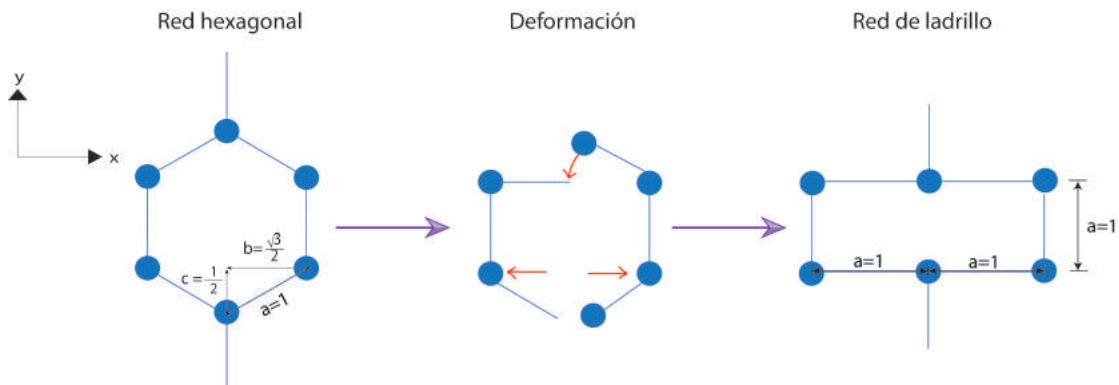


FIGURA 5.4: Deformación de la red hexagonal a la red de ladrillo.

Los vectores base para la red de ladrillo son los siguientes:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= a(-1, 1) \\ \mathbf{a}_2 &= a(1, 1)\end{aligned}\tag{5.14}$$

Así, la relación de dispersión queda como sigue:

$$E(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{1 + 4\cos(kx)\cos(ky) + 4\cos^2(kx)}\tag{5.15}$$

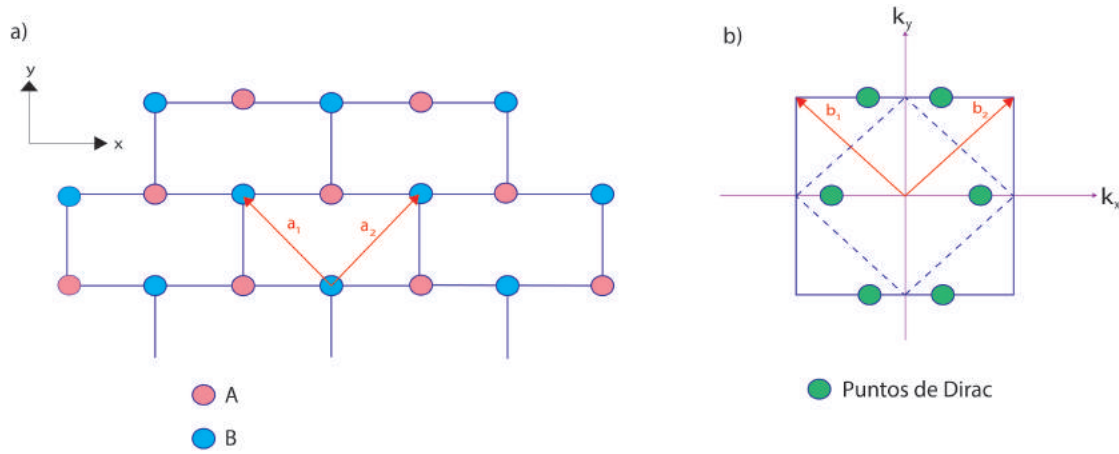


FIGURA 5.5: a) La red de ladrillo en el espacio real con sus vectores base  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$ , se hace una distinción entre los átomos tipo A (rosa) y tipo B (azul), b) red recíproca de ladrillo. Se muestra la zona de Brillouin (línea azul punteada) y los vectores recíprocos  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$ .

En la figura 5.5a se muestra la red de ladrillo, como vemos, también está conformada de dos redes bipartitas: A y B. Sin embargo, una vez que hemos obtenido la relación de dispersión (5.15) es más simple trabajar en el espacio recíproco dentro de la zona de Brillouin la cual se muestra en la Figura (5.5b) con líneas punteadas. Si minimizamos la energía dada por la Ec. (5.15) encontramos, en este espacio, que hay seis puntos en los que la energía se anula, también se muestran en la Figura 5.5b con puntos verdes. A estos puntos son a los que les llamamos *los puntos de Dirac* y es fácil ver que éstos no coinciden con las esquinas de la zona de Brillouin de la red de ladrillo, como ocurría con la red hexagonal de grafeno. Justifiquemos lo anterior, para esto consideremos a los siguientes puntos en las esquinas de la zona de Brillouin:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_- &= \frac{\pi}{a}(0, 1) \\ \mathbf{K} &= \frac{\pi}{a}(1, 0) \end{aligned} \tag{5.16}$$

Las coordenadas de dos de los puntos verdes mostrados en la Figura 5.5b son:

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{\pi}{a} \left( \frac{2}{3}, 0 \right) \\ D_2 &= \frac{\pi}{a} \left( \frac{1}{3}, 1 \right) \end{aligned} \quad (5.17)$$

Haciendo un desarrollo en serie de potencias de la relación (5.15) alrededor del punto  $D_1$ , se tiene una relación lineal, lo que indica que en la vecindad de este punto también se forman conos de Dirac. Este hecho se ilustra en la Figura 5.6.

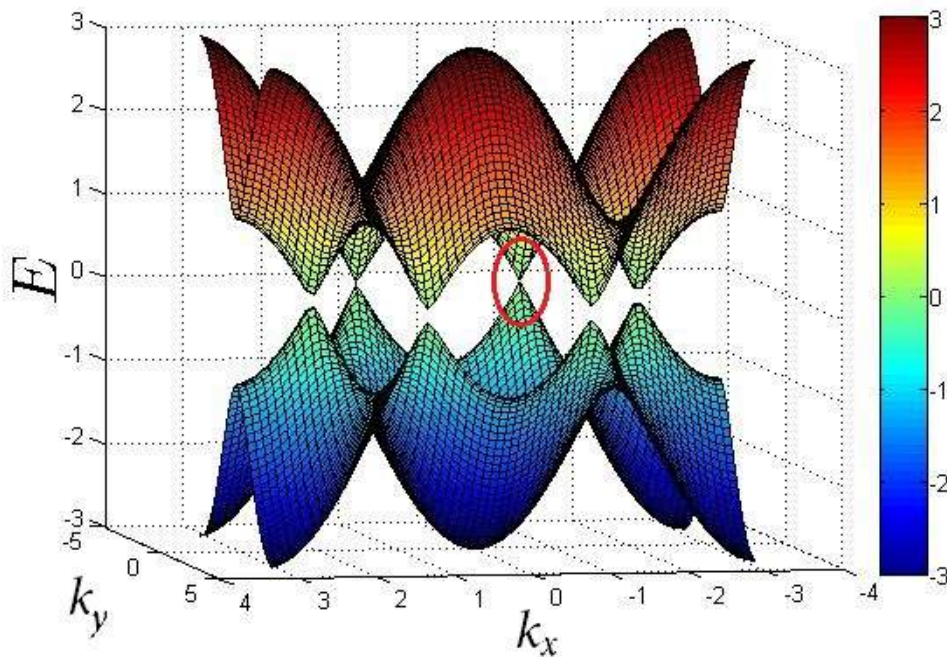


FIGURA 5.6: Relación de dispersión de la red de ladrillo, se señala uno de los puntos donde se forman los conos de Dirac.

La principal consecuencia al deformar a la red de grafeno es que los mínimos de la energía no coinciden con los puntos de simetría de la zona de Brillouin. Aunque esto parezca fácil, en la literatura del grafeno existe una confusión generalizada al respecto. Esto queda más claro en la Figura 5.7 en donde se muestra un corte de la relación de dispersión para los tres casos: ladrillo, caso intermedio y grafeno. El caso intermedio nos muestra cómo los puntos de Dirac se van desplazando. Aunque en la red de ladrillo se preservan los seis puntos en donde la energía es mínima, no coinciden con las esquinas de la zona de Brillouin mostrada en la Figura 5.5b. De modo que, el caso en el que los puntos de Dirac coinciden con los puntos inequivalentes

de alta simetría es un caso particular y solo ocurre para el grafeno sin deformación alguna.

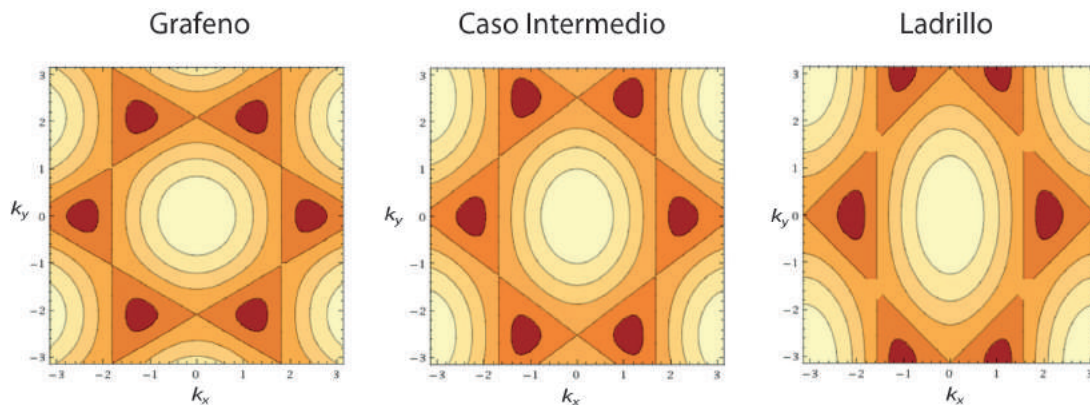


FIGURA 5.7: Corte del plano  $k_x$ - $k_y$  para el caso de grafeno, intermedio y ladrillo. Se puede ver cómo se deforma la zona de Brillouin y para el caso de ladrillo y el intermedio, los puntos de simetría no coinciden con los mínimos en la energía.

### 5.3.1. Momento de la red de ladrillo.

En la Figura 5.8 se muestra el momento de los tres casos anteriores. La forma de construir estos gráficos fue mediante calcular el operador de momento en  $x$  y en  $y$  y posteriormente se obtuvieron los eigenvalores de estas matrices. Para el caso de la red hexagonal y de ladrillo, la construcción de los operadores fue como la expuesta en la Sección 2.3, utilizando directamente la geometría de la red. Y, haciendo un análisis de cómo se van deformando las posiciones de los átomos para llegar de grafeno a ladrillo, fue posible obtener el caso intermedio a través de cálculos numéricos.

En la Sección 3.2 obtuvimos una expresión analítica para una cadena lineal con condiciones de frontera periódicas, concluimos que el momento se comporta como una función senoidal, véase Ec. (3.26), para los tres casos arriba mostrados, hay un comportamiento, en efecto, senoidal de  $-2$  a  $2$  a lo largo de la dirección en  $x$ . Es claro también, cómo se repiten los eigenvalores del momento, este es el efecto de la degeneración, es decir, el comportamiento aquí obtenido es bastante aproximado al caso que resolvimos en la cadena lineal. Lo que era de esperarse, pues para los tres casos mostrados, a lo largo de  $x$  se tienen dos primeros vecinos para cada sitio. Sin embargo, los eigenvalores del momento a lo largo de  $y$  tienen una peculiaridad cuando



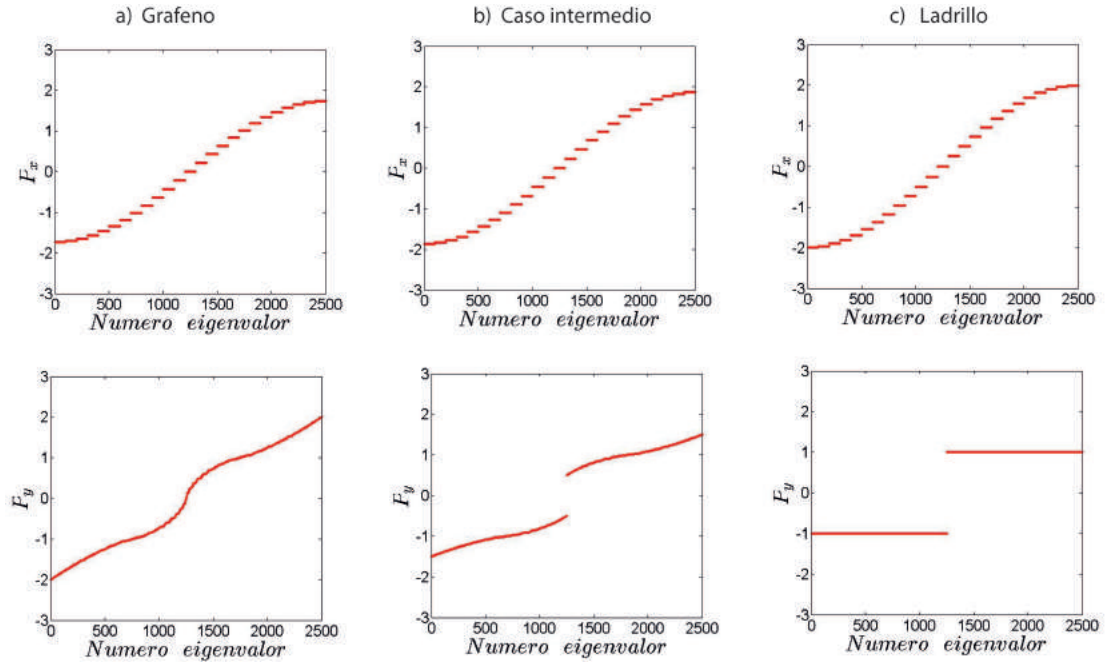


FIGURA 5.8: Momento a lo largo de la dirección  $x$  e  $y$  para tres casos: a) en la red hexagonal de grafeno, b) un caso intermedio y c) la red de ladrillo.

tratamos la red de ladrillo: sólo hay dos eigenvalores diferentes para el momento en esta red: 1 y  $-1$ , esto se debe a que en la dirección  $y$ , la red está desacoplada, sin embargo, para el caso de grafeno no hay tal efecto y también podría considerarse un comportamiento senoidal. Y, el caso intermedio nos ilustra cómo la simetría a lo largo de esta dirección se va quebrantando.





## Capítulo 6

### Conclusiones

El principal objetivo de esta tesis es estudiar cómo cambian las propiedades electrónicas en grafeno cuando es sometido a algún tipo de deformación mecánica, por dos razones de interés:

- En el año 2004 cuando fue observado por primera vez el grafeno, es decir, una sola capa de grafito. El método por el cual se logró tal hallazgo fue mediante *exfoliación mecánica* utilizando cinta adhesiva sobre un sustrato de  $SiO_2$ , sin embargo este método no permite una producción en masa. A lo largo de estos años se han ideado formas innovadoras para la obtención de este material principalmente sobre sustratos, lo que ocasiona una deformación en la capa de grafeno, pues tales sustratos son principalmente cristales que tienen un parámetro de red diferente, dando como resultado tensión y corrugación a la monocapa, distorsionando sus propiedades físicas.
- Como el grafeno es un semiconductor con brecha energética cero, actualmente se busca la forma más eficiente de abrir una, pues si es un proyecto a corto plazo el utilizar al grafeno como un sustituto en los transistores de Silicio, se debe poder manipular mediante esa brecha. Esto, por supuesto, se desea lograr sin alterar demasiado las propiedades de grafeno en su estado prístino, pues como ya hemos mencionado, goza de propiedades notablemente útiles para este fin.

Dado que existen pocas investigaciones sobre el tema de propiedades electrónicas en grafeno deformado, en esta tesis hemos abordado el tema estudiando algunos casos particulares.

Tratamos dos tipos de deformación en esta tesis. La primera de éstas fue modificar los vectores de primeros vecinos  $\delta$ . Cuando movemos uno de estos vectores, hemos visto que, los otros vectores  $\delta$  también se reacomodan, de modo que la red hexagonal no se distorsiona, es decir, las distancias interatómicas permanecen. Podríamos pensar esta deformación como una traslación de una de las subredes de grafeno. Sin embargo, hemos visto que lo que sí cambia son las integrales de salto (ó *hopping* en inglés). Esto quiere decir que el traslape de las funciones de onda cambia en ciertas regiones, lo cual es equivalente a decir que la pendiente de las bandas de energía para esas regiones se altera [35], entonces, centrando la atención en los puntos  $K$ , en donde se forman los conos de Dirac, al abrirse la brecha energética esos conos ya no se forman, pues la linealidad de la relación de dispersión ahí se transforma gradualmente hacia una curvatura, como se ha visto en la Figura 5.3. El estudio de este tipo de deformación puede resultar muy conveniente, pues, como no se distorsiona la red hexagonal, se concluye que la zona de Brillouin en el espacio recíproco permanece intacta, lo que puede resultar conveniente, por ejemplo, en los cálculos de DFT (Density Functional Theory) en donde se trabaja en el espacio recíproco, principalmente. Por otro lado, la deformación de la red mediante los vectores base da como resultado redes bidimensionales diferentes, lo que significa que la zona de Brillouin en el espacio recíproco es modificada. Además los puntos de Dirac (los puntos en los que la energía es mínima) son diferentes a los de grafeno, en otras palabras, el caso de grafeno es un caso particular en el que los puntos de Dirac coinciden con los puntos de alta simetría en la zona de Brillouin. Esta tesis aclara este aspecto de gran importancia, pues muestra con un ejemplo sencillo que éstos puntos no coinciden. Este tema no ha sido considerado en la literatura y ha provocado confusión en muchos trabajos. No obstante, trabajar con la red de ladrillo es un caso aproximado que nos dio varias propiedades similares a las de grafeno. En la relación de dispersión de ladrillo también se forman los conos de Dirac alrededor de sus mínimos de energía. Esta red puede pensarse como una forma simplificada de estudiar las propiedades electrónicas de grafeno, pues es muy próxima a tratar con una red cuadrada la cual ya ha sido estudiada y resuelta por métodos numéricos, ya que presenta una simetría que simplifica los cálculos de momento a lo largo de las direcciones  $x$  e  $y$ , pues cada uno de los átomos tiene dos vecinos en cada una de estas direcciones. Como resultado, esta red puede pensarse como redes unidimensionales con dos primeros vecinos en cada sitio y condiciones de frontera periódicas, sin embargo, al tratar con el caso de la red de ladrillo, hemos visto que a lo largo de la dirección  $x$  reproducimos el resultado para el momento de una cadena lineal, pero en la dirección  $y$  hay un

rompimiento en la simetría, pues ahora sólo hay un primer vecino para cada átomo ocasionando que los eigenvalores para el momento tengan sólo dos posibilidades. Este efecto también ocurre para el caso de grafeno, solo que se ve menos pronunciado en la Figura 5.8. El problema aún no está resuelto y podría representar un objetivo de trabajo futuro:

1. Entender la causa de la degeneración de estos eigenvalores.
2. Reconstruir la relación de dispersión mediante estos modelos numéricos para grafeno que hasta ahora no coinciden con los cálculos analíticos.



# Bibliografía

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004. doi: 10.1126/science.1102896. URL <http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666.abstract>.
- [2] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Statistical Physics*. Number v. 5. Elsevier Science, 1996. ISBN 9780080570464. URL <http://books.google.com.mx/books?id=VzgJN-XPTRsC>.
- [3] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008. doi: 10.1126/science.1157996. URL <http://www.sciencemag.org/content/321/5887/385.abstract>.
- [4] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, and J. S. Alden. *Nano Lett.*, 8(2458), 2008. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl801457b>.
- [5] Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3):902–907, 2008. doi: 10.1021/nl0731872. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0731872>.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, and M. I. Katsnelson. *Nature*, 438(197), 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>.
- [7] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. *Nature*, 438(201), 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature04235>.
- [8] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, and A.K. Geim. *Nature Phys.*, 2(620), 2006. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys384>.

- 
- [9] C.W.J. Beenakker. *Rev. Mod. Phys.*, 80(1337), 2008. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.80.1337>.
- [10] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer. *Solid State Commun.*, 146(351), 2008. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>.
- [11] P. Blake, P.D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, and K. S. Novoselov. *Nano Lett*, 8(1704), 2008. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl080649i>.
- [12] Y.-M. Lin, A. Valdes-Garcia, S.-J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, and K. A. Jenkins. *Science*, 332(1294), 2011. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1204428>.
- [13] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner. *Science*, 335(1326), 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1216744>.
- [14] X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton, and A. F. Hebard. *Nano Lett.*, 12(2745), 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl204414u>.
- [15] F. Schwierz. *Nature Nanotech*, 5(487), 2010. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.89>.
- [16] S. Roy and A. Asenov. *Science*, 309(388), 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1111104>.
- [17] T. Shinada, S. Okamoto, T. Kobayashi, and I. Ohdomari. *Nature*, 437(1128), 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature04086>.
- [18] Keyes R. W. *Rep. Prog. Phys.*, 68(2701), 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/68/12/R01>.
- [19] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. *Rev. Mod. Phys.*, 81(109), 2009. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [20] N. A. Vinogradov, A. A. Zakharov, V. Kocovski, J. Rusz, K. A. Simonov, O. Eriksson, A. Mikkelsen, E. Lundgren, A. S. Vinogradov, N. Martensson, and A. B. Preobrajenski. 109.

- 
- [21] Hidekatsu Suzuura and Tsuneya Ando. *Phys. Rev. B*, 65, 2002. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.235412>.
- [22] A. F. Morpurgo and F. Guinea. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 2006. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.196804>.
- [23] M.A.H. Vozmediano, M.I. Katsnelson, and F. Guinea. *Physics Reports*, 496 (4–5), 2010. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157310001729>.
- [24] F. De Juan, J. L. Mañes, and A. H. Vozmediano. *Phys. Rev. B*, 87(16), 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/>.
- [25] A. L. Kitt, V. M. Pereira, K. A. Swan, and B. B. Goldberg. *Phys. Rev. B*, 87(15), 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.159909>.
- [26] J. V. Sloan, A. Pacheco Sanjuan, Z. Wang, C. Horvath, and S. Barraza-Lopez. *Phys. Rev. B*, 87(15), 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/>.
- [27] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres. *Phys. Rev. B*, 80(4), 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.045401>.
- [28] Roman-Taboada P. and G. Naumis G. *Phys. Rev. B*, 90:195435, 2014. URL <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.90.195435>.
- [29] A. Crestil, N. Nemec, B. Biell, G. Niebler, F. Triozon, G. Cuniberti, and S. Roche. *Nano Res*, 1, 2008. URL <http://arxiv.org/abs/0809.4630>.
- [30] G. Naumis G. and Roman-Taboada P. *Phys. Rev. B*, 89:241404, 2014. URL <http://www.fisica.unam.mx/personales/naumis/index.php>.
- [31] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. *Rev. Mod. Phys.*, 81(109), 2009. URL <http://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [32] Luis Foa Torres, Stephan Roche, and Jean-Christophe Charlier. *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials. From Electronic Structure to Quantum Transport*. Cambridge University Press, New York, 2014.
- [33] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 6th edition, 1986.

- [34] Y. Hasegawa, R. Konno, H. Nakano, and M. Kohmoto. *Phys. Rev. B*, 74(033413), 2006. URL <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.74.033413>.
- [35] S. Reich, J. Maultzsch, and C. Thomsen. *Phys. Rev. B*, 66(035412), 2002. URL <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.66.035412>.