

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS



**DINÁMICA DE PAQUETES DE ONDAS EN GRAFENO
CON TEXTURA KEKULÉ-Y**

TESIS PROFESIONAL

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA

ALEX SANTACRUZ CASILLAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS

**DINÁMICA DE PAQUETES DE ONDAS EN GRAFENO CON
TEXTURA KEKULÉ-Y**

TESIS PROFESIONAL
QUE PRESENTA

ALEX SANTACRUZ CASILLAS

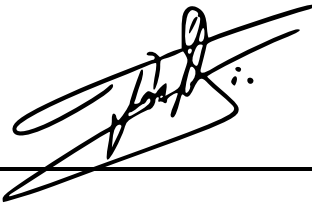
APROBADO POR



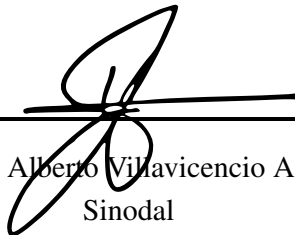
Dr. Ramón Carrillo Bastos
Director de Tesis



Dra. Priscilla Elizabeth Iglesias Vázquez
Codirectora de Tesis



Dr. Francisco Mireles Higuera
Sinodal



Dr. Jorge Alberto Villavicencio Aguilar
Sinodal

Resumen de la tesis de **Alex Santacruz Casillas** presentada como requisito parcial para la obtención de la **Licenciatura en Física**, Ensenada, Baja California, México, octubre del 2021.

Dinámica de paquetes de ondas en grafeno con textura Kekulé-Y

Resumen aprobado:

Grafeno depositado en un sustrato de Cobre(111) puede desarrollar una llamada distorsión Kekulé-Y. A bajas energías, esta modificación periódica en forma de Y de la red de grafeno fija el momento de los electrones al grado de libertad de valle en un fenómeno llamado bloqueo valle-momento. Como resultado, se rompe la degeneración entre los valles de Dirac característicos de la estructura de bandas de grafeno mientras se preserva el comportamiento pseudorelativista de los electrones en grafeno prístino.

En el presente trabajo se estudió la dinámica de paquetes de ondas gaussianos en grafeno Kekulé-Y bajo varias condiciones iniciales de momento, pseudospín de subred e isospín de valle. Utilizando métodos numéricos para calcular la evolución temporal de la función de onda, se mostró que el rompimiento de la degeneración de valle permite que paquetes de ondas se propaguen a dos velocidades de Fermi distintas determinadas por las quiralidades relacionadas al pseudospín de subred e isospín de valle. El análisis de la dinámica en la representación de Heisenberg muestra que la interacción intervalle introducido por la distorsión Kekulé-Y manifiesta una oscilación violenta llamada *zitterbewegung de valle* en los valores esperados de la posición y velocidad de los paquetes de ondas, adicional al *zitterbewegung* de pseudospín característico de grafeno prístino.

Palabras Claves: **Grafeno, Kekulé, bloqueo valle-momento, Zitterbewegung**



Dr. Ramón Carrillo Bastos, Director

Agradecimientos

Creo que todos somos producto de nuestro entorno; la interacción entre nosotros y las personas y los objetos que nos rodean produce un ciclo constante de resolución y conflicto interno y externo que nos cambia como personas. Si no encuentras tu nombre aquí, no lo tomes como un reflejo de tu valor como amigo y colega; Si alguna vez elegí pasar tiempo contigo, debes saber que has tenido un impacto positivo en mi vida y este trabajo no sería posible sin ti. Dicho esto, debo dedicar unas palabras a aquellos sin los cuales no estaría donde estoy y no sería quien soy.

Al Dr. Carrillo, quien creo que ha crecido junto a mí como maestro y alumno. También debo agradecer al Dr. Mireles y la Dra. Iglesias por sus contribuciones y su orientación durante la realización de este trabajo. Gracias a ustedes por ser tan pacientes y comprensivos.

A Adriana Guzman, por ayudarme a salir de mi propio camino.

A mis compañeros de clase, en especial a Karen, Fernanda, Melissa y Sharai, por ser personas tan extraordinarias y por su apoyo que me permitió seguir adelante dentro y fuera del salón.

A Vladimir, *my brother-in-arms*. Gracias por tu sabiduría y por siempre impulsarme a ser mi mejor yo.

A mi familia Santacruz y mi familia Casillas, por su amor y apoyo que se puede sentir desde el otro lado del universo. Gracias por enseñarme como disfrutar de la vida.

A la mujer mas ejemplar que he conocido, mi madre, por enseñarme el verdadero significado de amor y por estar siempre orgullosa de mi.

Por último, al mejor maestro que he tenido en mi vida, mi padre. Cuando la gente me ve, ven los hombros del gigante sobre los que me paro.

Índice

1. Introducción	1
2. Marco Teórico	4
2.1. Cristalografía de grafeno	5
2.2. Estructura de bandas electrónicas	10
2.3. Fermiones relativistas y zitterbewegung	17
3. Antecedentes	19
3.1. Rompimiento de simetrías mediante deformaciones de red	21
3.2. La dimerización de grafeno	25
3.3. La distorsión Kekulé-Y	32
3.4. Modelo unificado para las distorsiones Kekulé	36
4. Resultados y Discusiones	42
4.1. La simetría de superred y fermiones quirales	42
4.2. Ecuaciones de movimiento y zitterbewegung	44
4.3. Dinámica con acoplamiento valle-momento	48
5. Conclusión	58
Appendices	60
A. Metodología en la representación de Schrödinger	60
Referencias	62

Índice de figuras

1.	Comparación de la estructura cristalina de grafito y grafeno	5
2.	Método de Wigner-Seitz aplicado a grafeno	6
3.	Red de grafeno compuesta de dos redes triangulares interpenetrantes .	7
4.	Zona de Brillouin y vectores primitivos de la red recíproca de grafeno	9
5.	Esquema de las bandas de energía de un conductor, semiconductor y aislante	11
6.	Hibridización sp^2 característico de grafeno	12
7.	Estructura de bandas de grafeno prístino	14
8.	Distorsión de Peierls en cristales unidimensionales	23
9.	Ordenamiento de los enlaces en grafeno prístino y grafeno la distorsión Kekulé	26
10.	Acoplamiento de los valles de Dirac debido a la distorsión Kekulé . .	27
11.	Distorsión Kekulé en grafeno dopado con litio	28
12.	Plegado de la zona de Brillouin de grafeno debido a la distorsión Kekulé	29
13.	Mosaico de Kekulé en grafeno dopado	31
14.	Imagen STM de la distorsión Kekulé-Y en grafeno epitaxial	34
15.	Modelo DFT de grafeno epitaxial y observación experimental	35
16.	Modelo general de las distorsiones Kekulé-O y Kekulé-Y	37
17.	Relación de dispersión de grafeno con distorsión Kek-Y	41
18.	Dispersión de un paquete de ondas gaussiano en grafeno prístino y grafeno Kek-Y	50
19.	Dinámica de un paquete de ondas gaussiano con momento paralelo al pseudospín e isospín	52
20.	Dinámica de los paquetes de ondas variando la dirección de momento	55
21.	Zitterbewegung de pseudospín e isospín de paquetes de ondas gaus- sianos	57

1. Introducción

Pocos materiales han tenido un impacto tan profundo en la academia y la industria privada como el grafeno. El grafeno es un alótropo bidimensional de carbono caracterizado por su patrón cristalino en forma de panal de abeja. El grafeno se usó inicialmente como una construcción teórica para estudiar el grafito, el mismo material que se encuentra en la punta de un lápiz. El grafeno aislado es un tipo de sólido muy singular llamado semimetal que permite que los electrones se conduzcan a través de su superficie a cualquier nivel de energía (Wallace, 1947). Después de 60 años el grafeno pudo producirse y caracterizarse en su forma aislada en 2004 (Novoselov y cols., 2004). A bajas energías, el comportamiento de los electrones en grafeno se puede describir mediante las teorías de partículas sin masa (pseudo) relativistas. Al comportamiento único de los electrones en el grafeno se le ha atribuido muchas de las deseables propiedades características del grafeno (Neto, Guinea, Peres, Novoselov, y Geim, 2009), mismas que se confirmaron en estudios posteriores. Varias de estas cualidades son de interés para la creación de la próxima generación de tecnologías y, por tanto, se ha dedicado una enorme cantidad de investigación al estudio del grafeno desde entonces.

Sin embargo, gran parte de las tecnologías actuales se basan en materiales semiconductores que permiten controlar el flujo de electrones a través de un circuito a través de la manipulación de su banda prohibida, la energía mínima requerida para conducir electrones. Debido a que el grafeno es un semimetal, el grafeno no tiene una banda prohibida, por lo que las mismas propiedades que lo hacen especial van en contra de la propuesta que el grafeno se pueda usar para crear componentes electrónicos de lógica convencional. Por lo tanto, una parte significativa de la investigación del grafeno ha tratado de descubrir un proceso mediante el cual el grafeno pueda convertirse de un semimetal a un semiconductor. Un enfoque prometedor consiste en una modificación periódica o *distorsión* de las distancias interatómicas de los átomos de carbono (Chamon, 2000). Esta modificación llegó a conocerse como distorsión Kekulé-O (Kek-

O) debido a sus similitudes con el patrón de longitud de enlace alternante en forma de O del benceno encontrado por August Kekulé. En teoría, la distorsión Kekulé-O abre una brecha de banda en el espectro de energía del grafeno, transformando el grafeno en un semiconductor.

La distorsión Kekulé, sin embargo, no ocurre naturalmente en el grafeno. Para inducir tal deformación, Cheianov et al. (2009) mostró que al introducir átomos de otro elemento en la red, se puede producir una estructura de Kekulé. Posteriormente, Gutiérrez et al. (Gutiérrez y cols., 2016) produjo grafeno con una nueva estructura Kekulé, Kekulé-Y (Kek-Y), depositando una sola capa de átomos de carbono (grafeno) sobre la superficie de un cristal de cobre. Se creía que la distorsión Kek-Y también debería producir grafeno semiconductor, sin embargo, este no fue el caso. El modelo general para grafeno con distorsión Kekulé (Gamayun, Ostroukh, Gnezdilov, Adagideli, y Beenakker, 2018) muestra que Kek-Y, a diferencia de Kek-O, no genera por sí solo una banda prohibida en el grafeno. En cambio, a bajas energías la distorsión Kek-Y acoplan el momento al llamado isoespín, el espín intrínseco asociado al grado de libertad de valle en grafeno, en un fenómeno conocido como bloqueo valle-momento. La relación de dispersión resultante muestra que los electrones pueden viajar a dos velocidades de Fermi distintas en lugar de solo una como en el grafeno (Gamayun y cols., 2018).

Aunque no logró su objetivo previsto, un estudio realizado por Andrade et al. (2020) ha demostrado que se puede manifestar el efecto túnel resonante en nanocintas de grafeno Kek-Y, lo cual abre la posibilidad de diseñar dispositivos basados en grafeno Kek-Y. Por otro lado, el grafeno distorsionado con Kek-Y es de interés académico, ya que la distorsión Kek-Y conserva el comportamiento fotónico de los electrones en grafeno prístino. Debido a esta propiedad, se ha propuesto que el grafeno (Geim y Novoselov, 2010) y otros materiales bidimensionales con propiedades similares pueden utilizarse como modelos (2+1)-dimensionales para estudiar fenómenos relativistas. En particular se han utilizado estos sistemas para estudiar un fenómeno llamado *zitterbewegung*. *Zitterbewegung* (alemán para 'movimiento tembloroso') se refiere a oscila-

ciones violentas en la evolución temporal de las observables físicas de partículas de Dirac libres, como posición y velocidad, descubierto por Erwin Schrödinger (1930). La interpretación de estas oscilaciones eran contraintuitivas porque implicaban que las partículas se aceleraban en la dirección transversal a su momento sin una fuerza externa, con velocidad instantánea de $\pm c$, la velocidad de la luz, en conflicto con la relatividad especial.

A pesar de que no se ha podido verificar *zitterbewegung* en experimentos de altas energías, la mecánica cuántica relativista de ciertos sistemas de materia condensada puede manifestar un efecto análogo al *zitterbewegung*. Para estudiar *zitterbewegung*, se ha utilizado ampliamente la dinámica de paquetes de ondas electrónicos en sistemas como los pozos cuánticos de heteroestructuras semiconductoras (Schliemann, Loss, y Westervelt, 2005), nanoestructuras semiconductoras (Ochoa, 2015) y grafeno (Rusin y Zawadzki, 2007; Maksimova, Demikhovskii, y Frolova, 2008). En general, los mecanismos relativistas que generan el efecto *zitterbewegung* acoplan el momento de los electrones a grados de libertad que se comportan como momentos angulares intrínsecos (David y Cserti, 2010), como las interacciones espín-órbita de Rashba y Dresselhaus en nanoestructuras semiconductoras o el acoplamiento pseudoespín-momento en grafeno.

Este trabajo parte de la hipótesis de que el bloqueo valle-momento manifestado por la distorsión Kekulé producirá oscilaciones asociadas al grado de libertad de valle análogas a *zitterbewegung*. Para probar la hipótesis, se estudia la dinámica de paquetes de ondas electrónicas generada por la distorsión Kekulé-Y, caracterizando la evolución temporal del paquete de ondas numéricamente en la representación de Schrödinger y la evolución temporal de los valores esperados de posición y velocidad en la representación de Heisenberg, bajo diferentes condiciones iniciales de momento, pseudoespín de subred e isoespín de valle.

La tesis está organizada de la siguiente manera; en el capítulo 2, se muestran las bases del grafeno como su estructura cristalina y espectro de energías. Se termina este

capítulo discutiendo brevemente la relatividad especial y el *zitterbewegung* del grafeno. En el siguiente capítulo (3), se discute el origen y la justificación de la distorsión de Kekulé y su teoría. También se presenta el modelo general de las distorsiones Kekulé con el cual se desarrolló la teoría alrededor de la distorsión Kek-Y. En el capítulo 4 se muestran los resultados del análisis numérico de la dinámica de la densidad de probabilidad y el análisis analítico de la posición y velocidades esperadas de paquetes de ondas gaussianas con diferentes condiciones iniciales de momento, pseudospín e isospín. Finalmente, en el capítulo 5, se presenta las conclusiones del trabajo.

2. Marco Teórico

El estudio del grafeno se remonta hasta inicio de mitad del siglo XX, es entonces cuando los físicos comenzaron a estudiar el grafito, una forma cristalina tridimensional del carbono, por la versatilidad de sus propiedades eléctricas y térmicas. Uno de los primeros estudios fue el estudio teórico de P. R. Wallace (Wallace, 1947), donde Wallace utilizó lo que se conocería como grafeno para analizar teóricamente las propiedades electrónicas del grafito.

El grafito está compuesto por múltiples capas u hojas de átomos de carbono apiladas en las que los átomos de carbono están dispuestos en un patrón hexagonal (véase 1). La distancia interplanar entre estas capas es de aproximadamente $3,37 \text{ \AA}$, lo que es grande en comparación con la distancia entre los átomos vecinos inmediatos en una misma capa ($1,42 \text{ \AA}$). Wallace argumentó que, para una aproximación de primer orden, las interacciones interplanares se pueden omitir, así solo se tienen que considerar las interacciones dentro de la misma capa (Wallace, 1947).

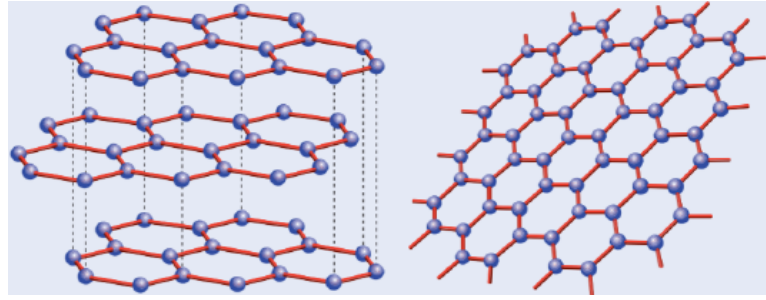


Figura 1: Esquema de la estructura de grafito (izquierda) compuesto por múltiples capas de grafeno (derecha). Extraído de Castro Neto et al. (2009).

Así, Wallace encontró que la monocapa de carbono exhibe características de un semiconductor, sin embargo la energía de activación (energía de Fermi), la energía requerida para conducir electrones a través de su superficie, es cero. Esto lo convierte en un semi-metal. Posteriormente, amplió su modelo para incluir la interacción entre capas, concluyendo que el grafito es también un semi-metal. De esta manera, el grafeno surge únicamente como un modelo teórico para simplificar el estudio del grafito.

El término grafeno se ha utilizado para describir cristales de grafito de más de una capa debido a que los electrones en estas matrices hermanas se comportan de manera similar, si no idéntica, a una lámina de grafito. Estas otras formas de grafeno se diferencian en la literatura por un descriptor precedente, como monocapa, bicapa, pocas capas, etc., que se refieren al número de capas de carbono apiladas. Sin embargo, solo el grafeno monocapa, el modelado por P.R. Wallace, se le denomina comúnmente como grafeno.

2.1. Cristalografía de grafeno

El grafeno es bastante único en comparación con otros cristales, por lo que es pertinente repasar primero algunos conceptos fundamentales del estudio de los cristales en general. Llamamos *cristal* a cualquier arreglo altamente ordenado de moléculas o átomos, utilizando como criterio para determinar si es altamente ordenado el poseer periodicidad espacial. Es decir si podemos hacer la siguiente construcción. Represen-

tamos cada molécula como un punto en el espacio y nos referimos al conjunto de todos estos puntos como la *red cristalina*. Las traslaciones que nos llevan de un punto en la red a otro, se pueden escribir en términos de un conjunto de *vectores de red* $\mathbf{a}_i$, como sigue: $\mathbf{R} = \sum_i^N n_i \mathbf{a}_i$ con $i = 1, 2, 3, \dots, N$, N la dimensión del cristal y n_i son números enteros. Una red generada de esta manera se llama *red de Bravais*. Para un cristal bidimensional, como el grafeno, la red de Bravais se puede definir usando solo dos vectores de traslación $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$, así

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2, \quad (1)$$

La elección de los $\mathbf{a}_i$ no es única, lo que plantea la cuestión de cuáles vectores de la red son los más adecuados para describirla. En general en un cristal uno desea encontrar la estructura de repetición (celda) más pequeña y por tanto elige los vectores $\mathbf{a}_i$ que permitan esta definición. Se acostumbra elegir estos vectores de traslación basándose en lo que se conoce como la celda de *Wigner-Seitz* de la red. La celda de Wigner-Seitz es única en el sentido de que la región que describe está compuesta por todos los puntos más cercanos a esa partícula que a cualquier otra partícula. El método práctico para obtener la celda de Wigner-Seitz es trazar líneas que bisecan los enlaces entre las partículas (Kittel, McEuen, y McEuen, 1996). La geometría encerrada por estas líneas trazadas es la celda de Wigner-Seitz.

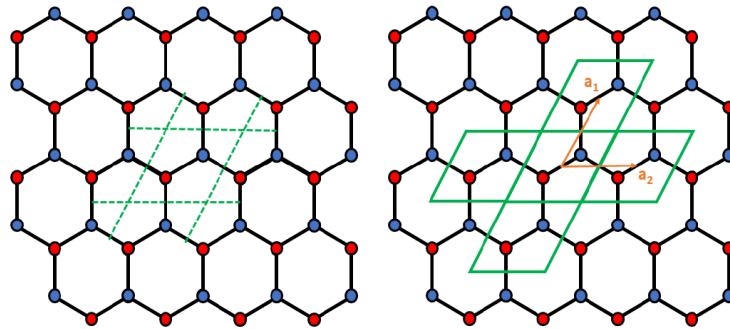


Figura 2: Diagrama del método para obtener la celda de Wigner-Seitz. Extraído de Andrade (2018).

Para el grafeno, el método Wigner-Seitz se visualiza en la figura 2. Considerando una distancia interatómica de $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$, los vectores de red son

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_0}{2} (3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a_0}{2} (3, -\sqrt{3}). \quad (2)$$

Sin embargo, la celda de grafeno de Wigner-Seitz contiene dos átomos, donde cualquier celda primitiva debería contener solo uno. Esto se debe a que el grafeno no es una red de Bravais, sino dos. Aunque, la celda de Wigner-Seitz puede llenar todo el espacio de la red repitiéndolo en las direcciones proporcionadas por la ecuación 2, el patrón de panal de abeja de grafeno no satisface las condiciones para ser una red de Bravais ya que los dos átomos encerrados no son equivalentes. No existe un conjunto finito de traslaciones discretas que pueda moverse entre los dos átomos encerrados, por lo que la red no permanece invariante. Sin embargo, ambos átomos individualmente forman su propia red de Bravais con sus respectivos átomos equivalentes.

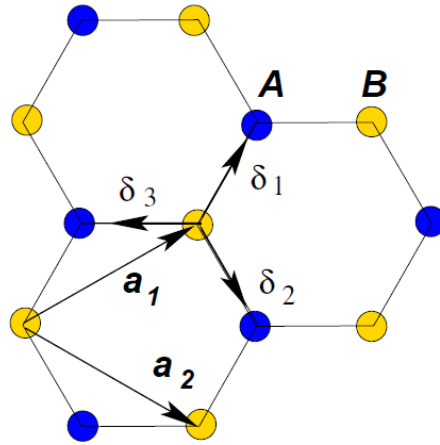


Figura 3: Estructura hexagonal de grafeno compuesta por dos redes triangulares interpenetrantes. Figura extraída de Casto Neto et al. (2009).

En la figura 3 se muestran dos subredes triangulares interpenetrantes etiquetadas como A y B , respectivamente. Las subredes comparten la misma celda primitiva y los mismos vectores de traslación. Para movernos entre las subredes, se utilizan los

llamados vectores de primeros vecinos descritos por

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a_0}{2} (1, \sqrt{3}), \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a_0}{2} (1, -\sqrt{3}), \boldsymbol{\delta}_3 = -a_0 (1, 0), \quad (3)$$

Dado que una red cristalina permanece invariante ante traslaciones sucesivas, todas las propiedades físicas que describen el cristal reflejarán tales simetrías. Felix Bloch (Bloch, 1929) demostró que la función de onda ψ de los electrones en un potencial periódico, como los de las estructuras cristalinas, también es periódica, específicamente mostró la propiedad

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} U(\mathbf{r}), \quad (4)$$

donde $\mathbf{k}$ es el vector de onda y U es una función periódica que satisface $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$. Debido a esta periodicidad, podemos caracterizar la física del cristal completamente analizando en una sola celda, de ahí que se elijan las celdas con el área más pequeña, es decir, las llamadas celdas primitivas. La manera natural de aprovechar la periodicidad espacial del sistema es realizar una transformación al espacio de Fourier. Es decir, pasar de una descripción en espacio real a una en el espacio de momentos, espacio recíproco o el espacio de frecuencias espaciales.

Este espacio de momentos (o de Fourier), surge de manera natural al escribir la función de onda de la celda de Bravais $f(\mathbf{r})$, como una función periódica general (suma de Fourier), en términos de coeficientes a determinar c_j y un vector $\mathbf{K}$, como sigue

$$f(\mathbf{r}) = \sum_j c_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}, \quad (5)$$

con la condición $f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r})$, donde $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ es un vector de red arbitrario con los n_i 's números enteros. De aquí se sigue que podemos escribir $\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2$ donde los vectores $\mathbf{b}_i$ son los vectores de la red recíproca y cumplen

$$\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \delta_{ij}, \quad (6)$$

con δ_{ij} la delta de Kronecker. Entonces, de la ecuación (2), los vectores de red recíprocos son

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0} (1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0} (1, -\sqrt{3}). \quad (7)$$

Los vectores de red recíprocos definen el equivalente en espacio recíproco de la red real. Si la red en espacio real es una red de Bravais, entonces la red recíproca es también red de Bravais. En particular, el recíproco de la celda de Wigner-Seitz en espacio real es otra celda de Wigner-Seitz en espacio recíproco llamado la *zona de Brillouin*.

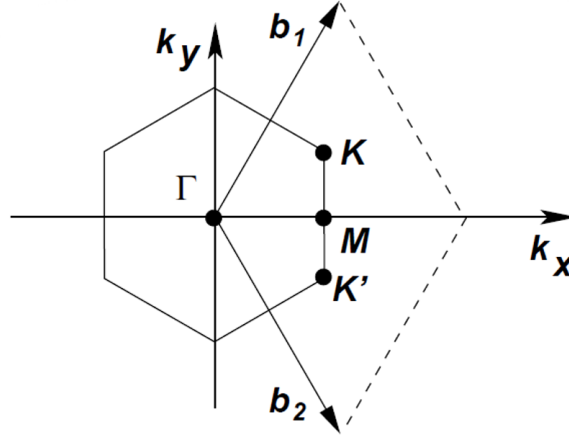


Figura 4: Zona de Brillouin y vectores primitivos de la red recíproca de grafeno. Extraído de Castro Neto et al. (2009).

En la figura 4 se emplea el método de Wigner-Seitz para visualizar la primera celda primitiva generada por los vectores reticulares recíprocos del grafeno centrados alrededor del origen de momento Γ . La red recíproca de una red de panal de abeja es otra red hexagonal. En las esquinas de la zona de Brillouin se encuentran dos puntos K y K' de particular importancia. Estos puntos no son equivalentes entre sí, de forma similar a los puntos de la subred A y B . Los puntos están ubicados en

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a_0} (1, 1), \quad \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a_0} (1, -1). \quad (8)$$

Según el teorema de Bloch, la periodicidad de la red se refleja en la periodicidad de la función de onda. Específicamente, la función de onda es la misma entre las zonas

de Brillouin, salvo por una fase adquirida debido a las traslaciones en los intervalos de los vectores de red recíprocos. Por lo tanto, la utilidad de la zona de Brillouin es que ofrece una descripción completa y concisa del comportamiento de los electrones para cualquier momento k al mapearlos nuevamente en la zona de Brillouin que contiene a Γ . Esta celda se conoce como la primera zona de Brillouin o simplemente la zona de Brillouin. A partir de aquí, se procede a caracterizar las propiedades de los portadores de carga en la zona de Brillouin determinando su estructura de bandas.

2.2. Estructura de bandas electrónicas

Una estructura de bandas electrónicas es un diagrama de los niveles de energía discretos disponibles para portadores de carga en sólidos. En materia condensada, normalmente estudiamos sistemas donde el número de átomos es del orden del número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$) (Kittel y cols., 1996). Así contienen una gran cantidad de partículas ubicadas muy cerca unas de otras, y por tanto los niveles de energía describe efectivamente un continuo de valores propios de energía llamado banda de energía. Las bandas de energía, en el contexto de la teoría de la materia condensada, describen la energía de los portadores de carga en función de su momento, es decir, las bandas de energía describen una relación de dispersión. Las propiedades electrónicas generales de un sólido pueden deducirse en gran medida por la estructura de esta relación de dispersión.

Los sólidos se clasifican a partir de la relación entre las bandas de valencia y conducción. Estas dos bandas son los rangos de energía más cercanos al nivel de Fermi, el nivel de energía del orbital de electrones ocupado más energético al cero absoluto de temperatura; por encima del nivel de Fermi se encuentra la banda de conducción y por debajo la banda de valencia. La banda de valencia está formada por los orbitales atómicos más externos (o de valencia), mientras mientras a la banda de conducción la conforman los orbitales vacíos más bajos o más cercanos a la energía de Fermi. En la

figura 5, se muestra una versión simplificada de las bandas de conducción y valencia para los tipos de sólidos comunes: conductores, semiconductores y aislantes. Un electrón que reside en la banda de valencia se puede promover a un electrón conductor si se le da suficiente energía y es libre de saltar de un átomo a otro. En el caso de un conductor, las bandas se superponen o se llenan parcialmente, lo que significa que los electrones pueden acceder fácilmente a los estados de mayor energía y comenzar un flujo de electrones. En otros casos, las bandas están separadas por un rango de energía sin estados disponibles llamado banda prohibida o brecha de energía donde no pueden existir electrones. Para conducir electrones en tal sistema, tendría que administrarse una cantidad de energía al menos equivalente la brecha de energía. Los sólidos con brechas de banda pequeñas se conocen como semiconductores, y cuando la brecha es grande se conoce como aislante.

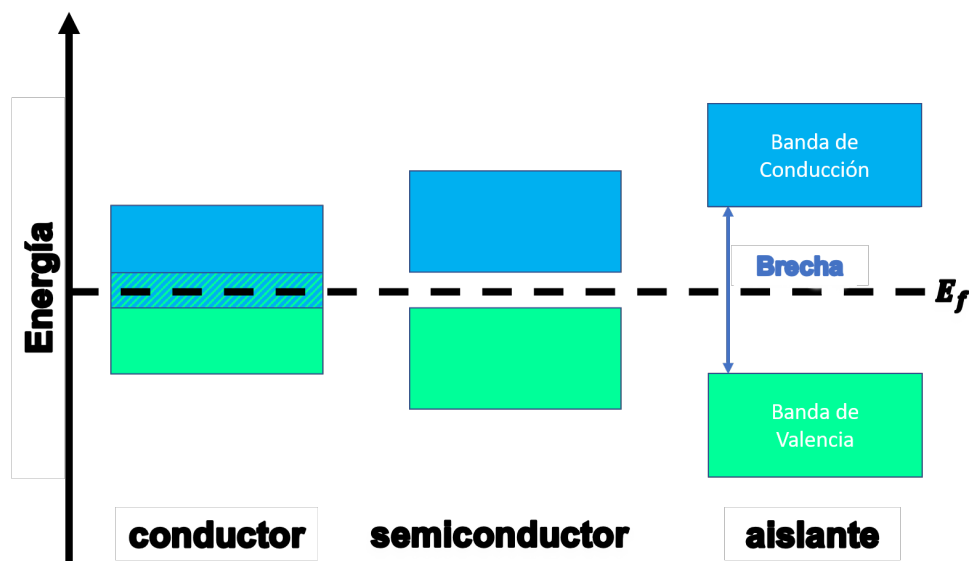


Figura 5: Esquema de las bandas de energía de un conductor, semiconductor y aislante. La banda por encima de la energía de Fermi E_f se llama banda de conducción y la de abajo se llama banda de valencia.

La estructura de las bandas de valencia y conducción son determinadas por la estructura atómica de las capas de valencia del sólido. Las capas de valencia de un átomo de carbono consiste de cuatro orbitales: el $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, donde este último es per-

pendicular al plano de la lámina de carbón. Debido a la proximidad de los otros átomos de carbono en grafeno, los orbitales $2s$, $2p_x$, y $2p_y$ se hibridizan y forman un orbital llamado sp^2 (véase figura 6). Los orbitales híbridos se encuentran de extremo a extremo con sus tres orbitales sp^2 vecinos, combinándose aun mas para formar orbitales σ y σ^* , o enlace y anti-enlace, robustos. Esto genera la red planar trigonal que manifiesta el patrón de panal de abeja. Los orbitales de enlace y anti-enlace generan las bandas σ y σ^* que muestran una energía de enlace grande (Charlier, Blase, y Roche, 2007). Esta es la razón detrás de la fortaleza del grafeno y otros alótropos de carbono (Neto y cols., 2009). Los orbitales $2p_z$ perpendiculares al plano interactúan a través de enlaces π laterales y anti-enlaces π^* . Los orbitales combinados $2p_z$ generan las bandas π y π^* , correspondientes a las bandas de valencia y conducción, respectivamente. Los datos *ab initio* han demostrado que las bandas σ - σ^* están muy alejadas del nivel de Fermi para tener un efecto significativo en la física del grafeno (Charlier y cols., 2007). Mientras tanto, los electrones π están más cerca del nivel de Fermi, por lo tanto, para modelar al grafeno es posible limitarse a considerar sólo estas bandas π .

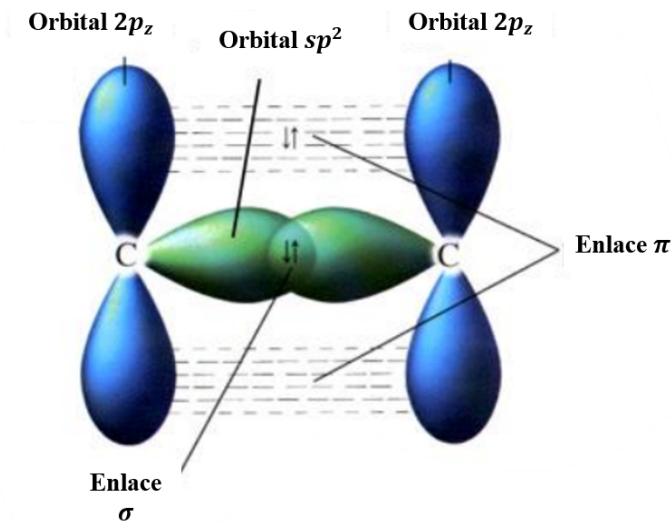


Figura 6: En el grafeno, un orbital s y los dos orbitales p coplanares se hibridizan en un solo orbital llamado orbital sp^2 . Los orbitales sp^2 a su vez se unen entre los átomos de carbono y forman el cristal. Los suborbitales p restantes fuera del plano se unen entre sí formando enlaces tipo π (Neto y cols., 2009). Extraído de Yang. et al. (2018).

Se puede aproximar la estructura de bandas del grafeno utilizando el enfoque de

amarre fuerte. La precisión de este método depende del grado en que los electrones interactúan con los átomos circundantes y entre sí. Como su nombre lo indica, amarre fuerte asume que los electrones están fuertemente unidos a su átomo padre y tiene una interacción muy limitada con el potencial electrostático de los átomos circundantes. Esto implica que es poco probable que los electrones salten a los átomos más allá de los vecinos más cercanos.

Se consideran $a_{\mathbf{r}}^{\dagger}$ y $b_{\mathbf{r}+\delta_i}$ los operadores de creación y aniquilación en el sitio $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r} + \delta_i$ de la subred A y B, respectivamente. El hamiltoniano de amarre fuerte para grafeno, entonces, es una suma sobre todas las posibles transferencias de electrones entre vecinos próximos. Esto se escribe de la forma

$$H = - \sum_{\mathbf{r}} \sum_i t_0 a_{\mathbf{r}}^{\dagger} b_{\mathbf{r}+\delta_i} + h.c., \quad (9)$$

donde t_0 es la energía requerida para la transferencia de electrones entre átomos conocida como la amplitud de transferencia o salto, y $h.c.$ el hermitiano conjugado. Tomando la transformada de Fourier de los operadores de creación y aniquilación se obtiene que el hamiltoniano en espacio recíproco es

$$H = -\epsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + h.c., \quad \epsilon(\mathbf{k}) = t_0 \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_i}, \quad (10)$$

cuyos eigenvalores están dados por

$$E(\mathbf{k}) = \pm |\epsilon(\mathbf{k})| = \pm t_0 \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_x a_0) + 4 \cos(\sqrt{3}k_x a_0/2) \cos(3k_y a_0/2)}. \quad (11)$$

Al graficar la relación de dispersión en la figura 7, observamos que las bandas de energía positiva y negativa correspondientes a las bandas π^* y π , respectivamente, se tocan en seis puntos diferentes a energía cero llamados los *puntos de Dirac*. Esta es una ocurrencia rara fuera del grafeno. A diferencia de un conductor, la banda de valencia

del grafeno no se superpone con la banda de conducción ni tiene estados parcialmente llenos. Tampoco tiene una brecha de energía como un aislante o un semiconductor. El grafeno es un sólido especial llamado *semimetal de Dirac*. Si mapeamos la estructura de la banda en la parte superior de la zona de Brillouin, se ve que estos puntos se encuentran en los puntos K y K' .

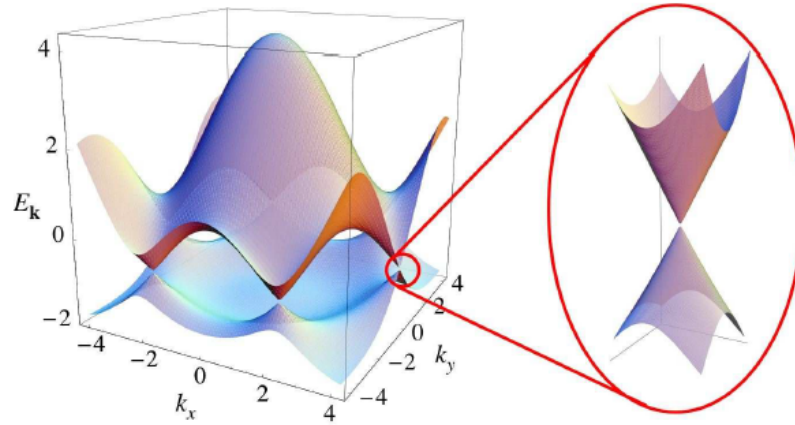


Figura 7: Izquierda: Estructura de bandas de grafeno prístino. Derecha: Valle de Dirac. Figura extraída de Castro Neto et al. (2009)

Centrados alrededor de los puntos de Dirac se encuentran los *valles de Dirac* que habitualmente se etiquetan K y K' . A bajas energías, se puede aproximar la ecuación de dispersión mediante la expansión de $\epsilon(\mathbf{k})$ alrededor de los puntos de Dirac hasta primer orden. Dado que hay dos conjuntos de puntos de Dirac, existen dos copias del hamiltoniano aproximado. Para vectores de ondas cerca a uno de los valles, se toma $\mathbf{k} = \mathbf{K}_D + \mathbf{p}/\hbar$, donde $\mathbf{K}_D$ puede ser K o K' y $\mathbf{p}/\hbar \ll 1$. El Hamiltoniano efectivo para el valle K es entonces

$$H_K = v_f(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}), \quad (12)$$

y para el valle K' ,

$$H_{K'} = -v_f(\boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{p}), \quad (13)$$

donde $v_f = \frac{3a_0t}{2\hbar} \approx 1 \text{ Å/fs}$ es la velocidad de Fermi, $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$ el vector de momento y $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ el vector de Pauli en el plano. Las matrices de Pauli se asocian típica-

mente con el espín electrónico. Este grado de libertad no es el espín convencional sino otro que surge debido al grado de libertad de la subred llamado pseudoespín, con el pseudoespín actuando de manera análoga al espín intrínseco. De manera prominente, las cuasipartículas son descritas de manera efectiva por dos hamiltonianos semejantes que satisfacen los requisitos para una ecuación de Dirac para partículas sin masa. Esto coloca al grafeno en una clase especial de sistemas de materia condensada llamada materia de Dirac. Los hamiltonianos linealizados dan una relación de dispersión típica de los materiales de Dirac, que es

$$E_{\pm} = \pm v_f |\mathbf{p}|. \quad (14)$$

Evidentemente, la dispersión de los electrones cerca de los puntos de Dirac es descrita por dos estructuras cónicas llamados *conos de Dirac*. El gradiente de los conos $\frac{dE}{dp}$ dicta que los fermiones viajan a una velocidad de grupo igual a la velocidad de Fermi v_f . Este espectro de energía difiere de manera significativa a la energía de partículas masivas libres que es proporcional al cuadrado del momento e inversamente proporcional a la masa. Los fermiones de baja energía en grafeno tienen desde este punto de vista más en común con fotones que con electrones libres. Ambos comparten una relación $E - k$ lineal, excepto que los fotones se dispersan a la velocidad de la luz c . Por esta razón, los fermiones de Dirac en grafeno (y en otros semi-metales) son comparados con partículas sin masa. La justificación de esto sera discutida mas adelante. Una observación importante es que los electrones π (E_-) y π^* (E_+) viajan en direcciones opuestas. La manera mas apropiada de caracterizar este comportamiento es mediante la helicidad de los fermiones $\mathbf{K}$ y $\mathbf{K}'$.

La funciones de onda correspondiente en espacio de momento para fermiones en

el valle $\mathbf{K}$ tiene la forma

$$\psi_{\pm, \mathbf{K}}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} e^{-i\theta_{\mathbf{p}}/2} \\ \pm e^{i\theta_{\mathbf{p}}/2} \end{bmatrix}, \quad (15)$$

y, similarmente para los fermiones en el valle $\mathbf{K}'$

$$\psi_{\pm, \mathbf{K}'}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} e^{i\theta_{\mathbf{p}}/2} \\ \pm e^{-i\theta_{\mathbf{p}}/2} \end{bmatrix}. \quad (16)$$

donde $\theta_p = \tan^{-1}(p_y/p_x)$ y el índice $\pm$ en la funciones de onda corresponde directamente al signo de sus valores propios. El principal factor que decide la velocidad de las funciones de onda $\mathbf{K}$ y $\mathbf{K}'$ es su helicidad. Una característica importante del operador de energía es su dependencia del operador $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$. Así, el hamiltoniano es proporcional a una especie de operador de *helicidad* que mide la proyección del pseudoespín con el operador de momento. En general, la helicidad de una partícula sigue la regla de la mano derecha, esto es, la helicidad se define positiva cuando el espín y el momento son paralelos y negativo en el caso opuesto. La helicidad en forma de operador se escribe como

$$\hat{h} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|}, \quad (17)$$

de lo cual se deduce directamente que las funciones propias del hamiltoniano cumplen con

$$\hat{h}\psi_{\pm, \mathbf{K}} = \pm \frac{1}{2}\psi_{\pm, \mathbf{K}}, \quad (18a)$$

$$\hat{h}\psi_{\pm, \mathbf{K}'} = \mp \frac{1}{2}\psi_{\pm, \mathbf{K}'}. \quad (18b)$$

Por lo tanto, la base propia del operador de helicidad de pseudoespín, y por ende los operadores de energía (12) y (13), consiste de fermiones cuyo pseudoespín esta alineado en paralelo o anti-paralelo al momento. Se refiere a este tipo de fermiones como *fermiones helicoidales*. Mas aún, los estados propios no evolucionan con el tiempo,

lo cual lleva al fenómeno conocido como *bloqueo pseudoespín-momento*, donde la dirección de pseudoespín y momento están fijos a lo largo del mismo eje. Esto permite una abreviatura del carácter de los fermiones de grafeno en función de su helicidad. Es claro que para K (K') los fermiones en la banda π^* son estados helicoidales positivos (negativos) que viajan a v_f ($-v_f$), mientras que para fermiones π el signo es el opuesto.

2.3. Fermiones relativistas y zitterbewegung

La categorización de grafeno como materia de Dirac y la naturaleza ‘sin masa’ de sus electrones ha atraído la atención de muchos teóricos. Sin embargo su realización experimental (Novoselov y cols., 2004) ha hecho que los estudios de grafeno pasen de ser un ejercicio puramente académico a uno que investiga incluso lo fundamental de la electrodinámica cuántica. A continuación se desarrolla más a fondo la dispersión de tipo fotón de los fermiones de Dirac en grafeno.

Según Dirac, la energía total de un fermión se describe mediante la relación energía-momento de Einstein,

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}, \quad (19)$$

donde m_0 es la masa en reposo, c es la velocidad de la luz, y el signo corresponde a partículas (positivo) y antipartículas (negativo). También según Dirac, la mecánica de los fermiones relativistas es descrita por su hamiltoniano homónimo

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m_0 c^2, \quad (20)$$

donde $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ y β son hermitianas e involutivas, y obedecen las relaciones de anticommutación $\{\alpha_i, \alpha_j\} = 2\delta_{ij}I_4$ y $\{\alpha_i, \beta\} = 0$ con I_4 la matriz de identidad con dimensiones 4×4 . En el caso hipotético de un fermión sin masa, el hamiltoniano de Dirac se reduce a

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}. \quad (21)$$

Tal fermión sin masa cumpliría con la relación $E = \pm cp$, que es similar a la energía de un fotón $E = cp$. Tal relación implica que la velocidad de un fermión sin masa es una invariante de Lorentz e igual a c . No se ha observado tal partícula experimentalmente, sin embargo, dado que las matrices de Pauli obedecen las mismas condiciones, los hamiltonianos aproximados de grafeno en las Ecs. (12) y (13) son consistentes con una ecuación pseudo-relativista de Dirac para partículas sin masa donde la velocidad de las partículas de Dirac es la velocidad de Fermi.

La experimentación de fenómenos relativistas es mucho más viable en el grafeno que en el vacío, ya que la velocidad de Fermi es unas 300 veces más lenta que la velocidad de la luz. Es común en los experimentos que la resolución de los fenómenos electrodinámicos observados sea inversamente proporcional a la velocidad de la luz (Geim y Novoselov, 2010). Uno de esos fenómenos es *zitterbewegung* (alemán para "movimiento tembloroso"), las oscilaciones violentas de partículas de Dirac en el vacío. Erwin Schrödinger (1930) encontró que el operador de posición evolucionado en el tiempo para fermiones relativistas libres contiene un término rectilíneo consistente con partículas clásicas libres y uno de oscilación relacionado a una interferencia entre soluciones con energía positiva y negativa, o partícula y anti-partícula. Esto ocurre sin la ayuda de un campo externo, violando la segunda ley de Newton. Sin embargo, el período especial de la oscilación es la mitad de la longitud de onda de Compton $\frac{\hbar}{2m_0c}$ equivalente a una frecuencia de $\frac{2m_0c^2}{\hbar} \sim 10^{21} \text{ Hz}$. Así, visualizar oscilaciones asociadas al *zitterbewegung* en partículas relativistas es inviable hasta el presente.

Sin embargo, el estudio teórico de Schliemann et al. (2005) en materiales bidimensionales, y los primeros experimentos realizados por Gerritsma et al. (2010) en gases atómicos ultrafríos y Leblanc et al. (2013) en condensados de Bose-Einstein, han demostrado que la mecánica cuántica relativista de ciertos sistemas de materia condensada pueden utilizarse para simular la interferencia entre partículas y antipartículas característica de *zitterbewegung*. En general, el *zitterbewegung* que se encuentra en estos sistemas es generado por mecanismos que acoplan el momento de las partículas emer-

gentes con grados de libertad que se comportan como momentos angulares intrínsecos (David y Cserti, 2010), como la interacción espín-órbita de Rashba en pozos cuánticos de semiconductores (Schliemann y cols., 2005) y nanoestructuras de semiconductores (Ochoa, 2015). Los estudios teóricos de la dinámica de paquetes de ondas electrónicos en grafeno realizados por Rusin y Zawadzki (2007) y Maksimova et al. (2008) demuestran que el fenómeno conocido como bloqueo pseudoespín-momento genera una oscilación análoga al *zitterbewegung* descubierto por Schrödinger. En este último estudio, se encontró que la dinámica, y por ende el *zitterbewegung*, de paquete de ondas gaussianas es intensamente sensible a los parámetros iniciales de pseudoespín, donde la dirección del movimiento del centro de masa y la amplitud de las oscilaciones está determinada por la polarización de la pseudospin de la subred con respecto a la dirección del vector de momento. La frecuencia del *zitterbewegung* en grafeno, aunque no calculada numéricamente por Maksimova et al., puede inferirse que es muy cercano al valor teórico $\frac{2m_0v_f^2}{\hbar}$ (Cserti y Dávid, 2006).

3. Antecedentes

Las propiedades electrónicas del grafeno han sido muy atractivas para el desarrollo de una nueva generación de tecnología. Sin embargo, se creía que la existencia del grafeno era una imposibilidad, pues se sabe que los cristales unidimensionales y bidimensionales no pueden existir debido a la inestabilidad termodinámica; la temperatura de fusión de un cristal disminuye drásticamente a medida que disminuye el número de capas (Landau, 1937; R. Peierls, 1935). La razón por la que el grafeno puede existir es porque en realidad no es plano, sino más bien ondulado con picos de hasta 1 nm, lo que proporciona al grafeno la dimensionalidad necesaria para compensar la fusión de su red. El mecanismo exacto de este fenómeno no está muy bien estudiado, pero se planteó que las corrugaciones y dobleces del grafeno en estado libre son en parte responsables de su estabilidad mecánica y térmica (Meyer y cols., 2007). Este meca-

nismo, a pesar de ser omnipresente en las muestra de grafeno, no impide la presencia de fermiones. Incluso con la presencia de corrugaciones Novoselov y Geim (2004) pudieron identificar los aspectos relativistas en los espectros de los niveles de Landau de muestras de grafeno. Esto se extiende a hojuelas de grafeno nanoscópicas y (Barnard y Snook, 2008), lo que respalda la idea de que la nanotecnología basada en grafeno puede ser factible.

Sin embargo, el grafeno carece de la característica banda prohibida de semiconductores que se utiliza para controlar el flujo de los portadores de carga, por ejemplo en transistores y diodos. Por lo tanto, gran parte de la investigación sobre el grafeno en vista de las aplicaciones en electrónica se dedica a la ingeniería del grafeno semiconductor. En semiconductores, la banda prohibida puede manipularse mediante métodos como el dopaje químico, la adición de sustancias extrañas (impurezas) que se unen a la red cristalina. Las impurezas manipulan la estructura electrónica al introducir un exceso o deficiencia de electrones que alteran el orden de enlace de la red cristalina. En grafeno, los experimentadores favorecen el crecimiento de monocapas de carbono colocando átomos de carbono en la parte superior de una red cristalina adecuada en un método llamado epitaxia. Con una red de sustrato epitaxial coincidente, debería producirse un espacio considerable debido a la interacción entre los electrones y el potencial de Coulomb del sustrato (Geim y Novoselov, 2010). Si bien el grafeno epitaxial ofrece la mejor ruta para las aplicaciones electrónicas del grafeno (Geim y Novoselov, 2010), este y otros métodos no son los más confiables o eficientes en términos de producir obleas de alta calidad de grafeno prístino o dopado. El factor limitante en muchos de estos casos es la eficiencia de producción; hay un nivel de artesanía involucrado en la producción de grafeno pues los mecanismos utilizados implican mucho ensayo y error o un alto grado de precisión. Sin embargo, un método basado en la teoría de cristales unidimensionales de Rudolf Peierls (1996) para la ingeniería de bandas prohibidas.

3.1. Rompimiento de simetrías mediante deformaciones de red

Considere el cristal más simple: una cadena monoatómica con longitud L bajo un potencial iónico periódico $U(x)$. No es necesario especificar la forma exacta del potencial. Es razonable esperar que los átomos se organizaran a una distancia a entre sí, por lo que $U(x + a) = U(x)$ y $L = aN$, donde N es el número de átomos en la cadena. El hamiltoniano de este modelo es simplemente $H = H_0 + U(x)$, donde $H_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$ es el hamiltoniano de una partícula libre con soluciones de onda plana de la forma

$$|k\rangle^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad (22)$$

con condición de frontera $k = \frac{2\pi n}{L}$. Utilizando la teoría de perturbación, las soluciones para el hamiltoniano se pueden aproximar usando las soluciones del hamiltoniano de partícula libre. El potencial perturbativo U genera interacciones entre los estados $|k\rangle^{(0)}$ y contribuye a la energía del sistema. Primero, se toma la transformada de Fourier del sistema; el ‘vector’ recíproco es $b = \frac{2\pi}{a}$ y la zona de Brillouin es el rango de momentos $k \in [-\frac{1}{2}b, +\frac{1}{2}b]$. Por definición, el periodo en espacio de las k es la magnitud del vector recíproco, entonces $U(k + b) = U(k)$. La expansión de Fourier de $U(x)$ es

$$U(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} u_n e^{inbx}, \quad (23)$$

donde los coeficientes de Fourier u_n están dados por

$$u_n = \frac{1}{a} \int_0^a U(x) e^{-inbx} dx. \quad (24)$$

La interacción entre dos estados $|k\rangle^{(0)}$ y $|k'\rangle^{(0)}$ pueden calcularse de la siguiente manera:

$$\langle k | U | k' \rangle = \frac{1}{L} \int e^{i(k' - k)x} U(x) dx = \sum_{n \in \mathbb{Z}} u_n \delta_{k - k', nb}. \quad (25)$$

Así, los únicos términos que no desaparecen serán aquellos cuyo momento está separado por un múltiplo del período de la red, es decir $k - k' = nb$. Se observa que la condición impuesta por la periodicidad del potencial define un tipo de vector de dispersión al implicar que el estado $|k\rangle^{(0)}$ interactuará con los estados $|k + nb\rangle^{(0)}$. También se observa que la interacción alcanza un punto crítico en $k_c = \pm \frac{1}{2}b = \pm \frac{\pi}{a}$, el borde de la zona de Brillouin. Estos estados estarían degenerados porque la dispersión de partícula libre es simétrica bajo una inversión de paridad ($k \rightarrow -k$). Sin embargo, la perturbación genera una interacción entre estados degenerados, por lo tanto separándolos en energía por una cantidad $\pm 2|U(b)|$, de este modo *rompiendo* la degeneración. El rompimiento de la degeneración se ve como brechas de energía a cada múltiplo de número onda crítico k_c que divide la estructura de bandas en dos bandas distintas, separando cada zona de Brillouin. Es evidente del modelo de Peierls' que las brechas es un fenómeno intrínseco a todo cristal, sin embargo no todos los cristales son semiconductores.

De la condición de frontera, se sabe que la primera banda entre $-\frac{\pi}{a}$ y $\frac{\pi}{a}$ permite hasta N estados dentro de este rango. Para N átomos, una cadena monovalente tendrá N electrones a su disposición para llenar los estados energéticos hasta el nivel de Fermi. No obstante, el principio de exclusión de Pauli dicta que cada estado energético admite hasta 2 electrones. Esto implica que la primera banda solo se llenara hasta la mitad hasta $k_F = \pm \frac{\pi}{2a}$, los *puntos de Fermi*. Las bandas llenadas parcialmente deja que los electrones sean acelerados ya que los estados más energéticos tienen acceso a los estados por encima del nivel de Fermi. A pesar de la presencia de una banda prohibida, el cristal unidimensional es un metal.

Peierls subrayó el vínculo crucial entre la distribución espacial de los puntos de la red y las brechas de energía en cristales. Es lógico pensar que los potenciales perturbativos con una periodicidad adecuada podrían generar propiedades electrónicas deseables al desplazar el perímetro de la zona de Brillouin para que se encuentren con los puntos de Fermi. Esto se llama anidación de la *superficie de Fermi*, la superficie descrita por todos los puntos de Fermi. El período requerido para anidar la superficie de

Fermi se puede calcular imponiendo sobre la condición de interacción la dispersión de estados deseada, en este caso $|k_c| = |k_F|$. El nuevo periodo es $b' = 2|k_F| = \frac{\pi}{a}$, la mitad del periodo original. de lo que se sigue que un potencial que duplica la periodicidad de la red $a \rightarrow 2a$ anidaría la superficie en la zona de Brillouin.

Peierls descubrió que esto es algo natural en los cristales unidimensionales. A medida que el cristal se enfría a temperaturas cercanas a cero Kelvin, los átomos comienzan a reorganizarse de manera que todos los demás átomos se emparejan con su vecino en un proceso denominado *dimerización*. A medida que los átomos se acercan, la energía del sistema se reduce mediante la ruptura de la degeneración al mover los estados de energía cerca de los puntos de Fermi en la primera banda hacia abajo. Aunque este proceso cuesta energía elástica, la energía ahorrada debido a la deformación de la red ΔE es mayor, alcanzando un punto de inflexión cuando los átomos se trasladan una distancia a , duplicando el periodo como se muestra en la figura 8. La dimerización de cristales unidimensionales se llama la *distorsión de Peierls*. El periodo duplicado anida la superficie de Fermi y haciendo la transición del cristal de un metal un semiconductor en un proceso llamado la *transición de Peierls*.

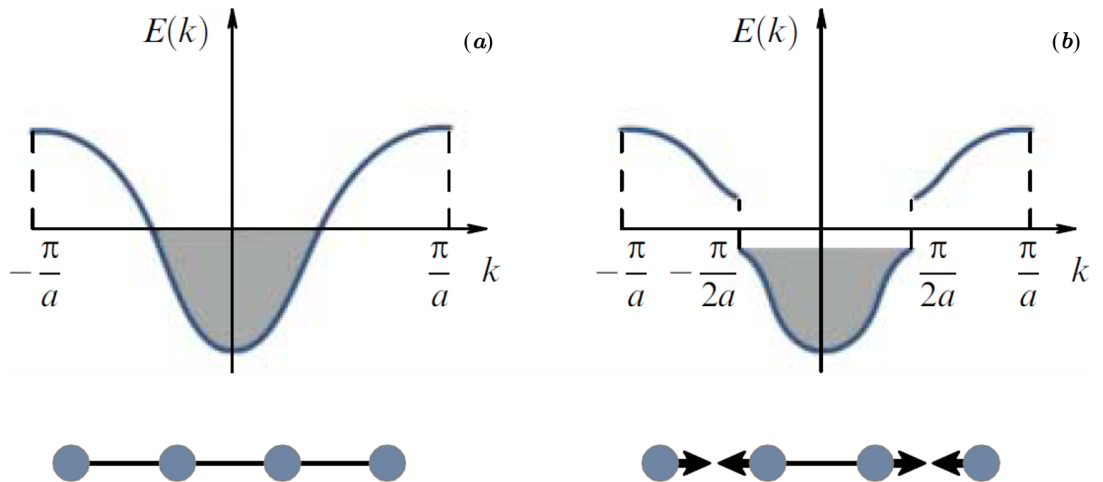


Figura 8: Relación de dispersión de un cristal unidimensional a medida que pasa de ser un metal (a) a un semiconductor (b) debido a la distorsión de Peierls. Obtenido de Streltsov et al. (2017).

Para sistemas de dimensiones superiores, la perturbación de estados degenerados debe analizarse con más cuidado, ya que las dimensiones agregadas pueden introducir múltiples degeneraciones. Dado que la transición de Peierls depende de la dispersión de estados degenerados, todos deben tenerse en cuenta. En la figura 7, la superficie de Fermi de grafeno que consiste los dos puntos de Dirac aparentemente ya está anidada en el perímetro de la zona de Brillouin. En efecto, los conos $\mathbf{K}$ ($\mathbf{K}'$) son degenerados con respecto a los otros conos $\mathbf{K}$ ($\mathbf{K}'$) formando una triada degenerada por su conexión vía los vectores recíprocos. Sin embargo, existe una degeneración persistente que se manifiesta de una simetría entre los dos valles que no permite que el grafeno haga la transición de semimetal a semiconductor.

Como toda simetría, la simetría de valle viene de la conservación de una variable física. Considere una transformación con respecto al índice de valle que promulga el cambio $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}'$. De acuerdo a la ecuación (18), esta transformación implica una inversión de la helicidad de pseudoespín. En cambio, esto implica una reversión en la dirección del momento (véase las ecuaciones 15 y 16; uno es el complejo conjugado del otro). Evidentemente, el cambio $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}'$ es equivalente a una transformación de paridad $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$. La invariación bajo una transformación de paridad de un fermión de Dirac se le conoce como simetría quiral.

Simetría quiral es un término prestado de la física de partículas que, como la helicidad, es discutida en términos de la proyección del espín y momento. De igual manera, una partícula de mano derecha tiene quiralidad positiva y negativa para una partícula de mano izquierda. Esta equivalencia entre quiralidad y helicidad no aplica para partículas masivas. A pesar de que la helicidad es en general una propiedad conservada, en principio un observador puede moverse de un marco inercial a otro que se mueve a una velocidad mayor que la partícula de tal manera que su momento se invierte. Por lo tanto, el observador mediría la imagen de espejo de la partícula. Por otro lado la quiralidad no es una propiedad conservada pero se define por su invariancia de reflexión, entonces esta diseñada para ser una invariante de Lorentz. Para partículas sin masa, la

relatividad especial dicta que ningún observador puede moverse con velocidad mayor a la velocidad de la luz, o en este caso la velocidad de Fermi. Así, la proyección del espín sobre el momento permanece fijo para todo marco inercial. En este y solo este caso, la helicidad y la quiralidad son iguales y la conservación de la helicidad se extiende a la quiralidad para partículas sin masa.

La presencia de un fermión quiral en grafeno indica que una distorsión similar a la de Peierls no ocurre de manera natural en grafeno. No obstante, la teoría quiral demuestra que un mecanismo que rompe la simetría quiral forzosamente va generar fermiones sin masa, lo que hace este mecanismo de producción de masa un buen método para la ingeniería de bandas prohibidas en materiales de Dirac. La metodología esta dada por la teoría de Peierls: para romper la simetría quiral se requiere que la red sea deformada de tal manera que la periodicidad de la distorsión sea igual al vector de onda formado por la dispersión de fermiones con quiralidad opuesta.

3.2. La dimerización de grafeno

Trabajando bajo esta premisa, Claudio Chamon (2000) postuló que la dimerización de la red de nanotubos de carbono podría producir una transición de tipo Peierls. Entre la estructuras propuestas estaba la la *distorsión Kekulé*. Este patrón de enlaces cortos y largos alternantes se parece a la estructura del benceno descubiertas por August Kekulé en 1865. Como se muestra en la figura 9, el ordenamiento de enlaces de forma Kekulé arruina la uniformidad de la red hexagonal, generando tres familias distintas de celdas, llevando a la triplicación de la celda unidad.

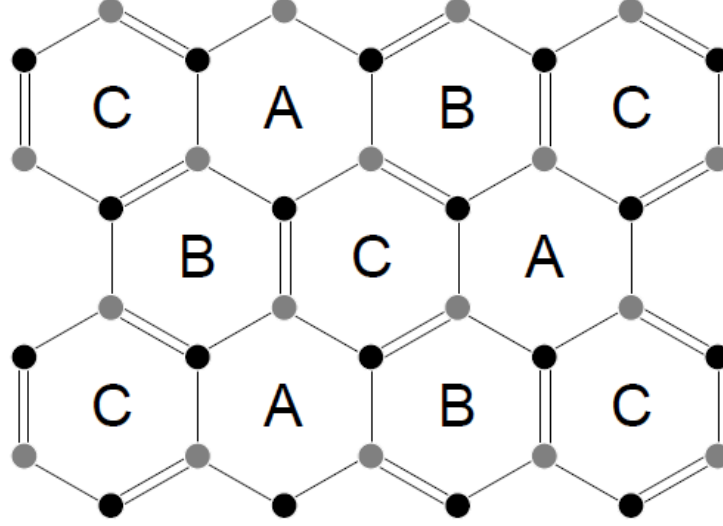


Figura 9: Ordenamiento de los enlaces en grafeno con la distorsión Kekulé propuesta por Chamon. Los enlaces cortos se denotan con una doble línea y los largos una sola línea. Extraído de Chamon (2000)

En el modelo de amarre fuerte, el desplazamiento debido a la textura Kekulé se puede acomodar mediante un término de modulación de la amplitud de salto entre vecinos próximos $\delta t_{\mathbf{r},\delta_i}$ que codifica la textura deseada de la red hexagonal. Chamon demostró que la dimerización Kekulé puede acoplar todos los puntos en la zona de Brillouin separados por el *vector de onda Kekulé* $\mathbf{G} = \mathbf{K}_+ - \mathbf{K}_-$, donde $\mathbf{K}_{\pm} = \pm \left(\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a_0}, 0 \right)$ son dos puntos de Dirac situados en extremos opuestos de la zona de Brillouin. Luego, demostró que la interacción quiral entre $\mathbf{K}_{\pm}$ en efecto genera una banda prohibida. Después, Chang-Yu Hou (2007) en colaboración con Chamon y Christopher Mudry, retomarían esta discusión, extendiendo el concepto para toda estructura cristalina semejante al grafeno, donde la modulación tiene la forma

$$\delta t_{\mathbf{r},\delta_i} = \Delta(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{K}_+ \cdot \delta_i} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} / 3 + c.c., \quad (26)$$

donde *c.c.* denota el complejo conjugado. El parámetro de ordenamiento complejo $\Delta(\mathbf{r})$ permite la fluctuación espaciales de los enlaces C-C, donde la fase de $\Delta(\mathbf{r})$ controla la amplitud de salto. El hamiltoniano de la red distorsionada puede escribirse

como

$$H_{Kek} = - \sum_{\mathbf{r}} \sum_i (t + \delta t_{\mathbf{r}, \delta_i}) a_{\mathbf{r}}^\dagger b_{\mathbf{r}+\delta_i} + h.c. \quad (27)$$

Hasta primero orden en la expansión de H_{Kek} , se muestra que un parámetro de Kekulé $\Delta(\mathbf{r}) = \Delta_0$ elimina la degeneración de valle. En la función de dispersión del grafeno con distorsión Kekulé, escrita como

$$E_{\pm}(p) = \pm \sqrt{v_f^2 |\mathbf{p}|^2 + |\Delta_0|^2}, \quad (28)$$

la banda prohibida resultante (véase la figura 10) tiene una anchura igual a la magnitud del desplazamiento debido a la textura Kekulé Δ_0 . Aunque Δ_0 puede ser un numero complejo, la masa adquirida por la brecha es real sugiriendo que la fase es redundante.

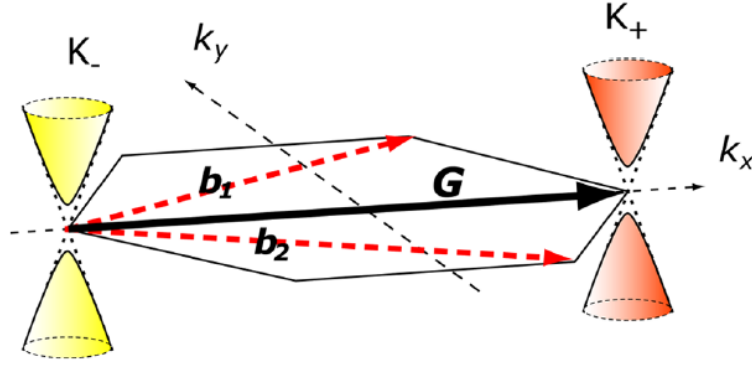


Figura 10: Acoplamiento de los valles $K_{\pm}$ en la primera zona de Brillouin por el vector de Kekulé $\mathbf{G}$. La dispersión de los fermiones de grafeno alrededor de los puntos de Dirac ahora son asimétricos con respecto a la quiralidad, manifestando una brecha igual a $2|\Delta_0|$. Extraído de (Hou y cols., 2007).

En los años que siguieron a la publicación de los trabajos de Chamon y Hou et al., varios esfuerzos lograron avances con respecto a la fabricación de grafeno dime-
rizado utilizando rutas como el dopaje químico. Farjam y Rafii-Tabar (2009) hicieron un descubrimiento inspirándose en los efectos inductores de brecha de la adsorción de metales alcalinos en el grafito. Su método se basó en la configuración estricta de los átomos de un metal alcalino absorbidos. Se aceptó que los átomos dopantes alcalinos se posicionarían en los sitios huecos de la red de grafeno; en sus cálculos se utilizó litio

(Li). El modelo de grafeno dopado con litio, que llamaron C_6Li , consistía en la colocar un átomo de litio en cada tercer sitio hueco. Sus cálculos del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), cuando se considera la relajación de los enlaces C-C, mostró que la amplitud de salto entre vecinos próximos coincidía con el patrón de dimerización Kekulé propuesta por Chamon. La nueva ‘superred’ C_6Li , visualizada en la figura 11, es descrita por vectores primitivos a_i que se pueden ver como un estiramiento por un factor de $\sqrt{3}$ y rotación de 30° con respecto a los vectores primitivos de grafeno c_i , triplicando la celda unidad. Se dice que la ‘supercelda’ es una configuración $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de la celda primitiva de grafeno. Esta se aplica inversamente a la zona de Brillouin de grafeno. Los vectores recíprocos de C_6Li (b_i) son una contracción y rotación por $1/\sqrt{3}$ y 30° de los vectores recíprocos de grafeno d_i .

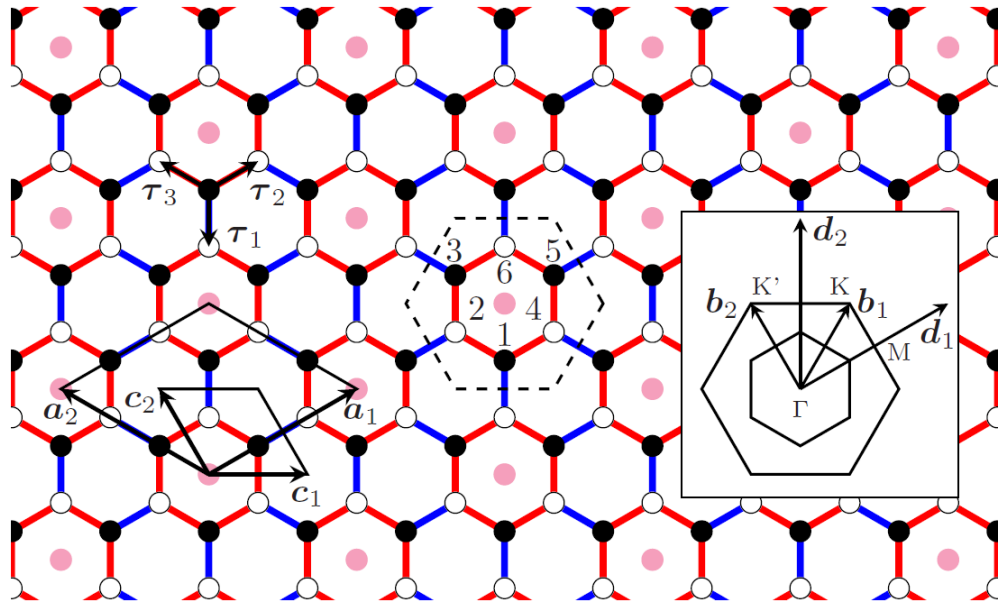


Figura 11: Estructura de la red de grafeno dopado con litio (C_6Li). El dopante de litio (puntos rojos) ocupan el hueco de cada tres hexágonos. La textura de enlaces alternantes describe exactamente la estructura de la distorsión Kekulé propuesta por Chamon (2000). La celda primitiva de grafeno y C_6Li se forman a partir de los vectores primitivos c_i y a_i , respectivamente. Se relacionan entre sí por una expansión de los vectores de red por un factor de $\sqrt{3}$ y una rotación de 30° . (Recuadro) Los vectores recíprocos que definen la zona de Brillouin de grafeno (d_i) sufren la misma rotación pero su magnitud se reduce en un factor de $\sqrt{3}$. Los vectores recíprocos de C_6Li , b_i , coinciden con los puntos de Dirac K, K' de grafeno. Así, la degeneración de valle se rompe. Extraído de (Farjam y Rafii-Tabar, 2009).

Los nuevos vectores recíprocos se conectan los puntos de Dirac de grafeno y el centro Γ (véase el recuadro de la figura 11) haciéndolos equivalentes y rompiendo la degeneración de valle en el proceso. En la figura 12, se muestra que, debido al teorema de Bloch, la superficie de energía en la zona de Brillouin de C_6Li es efectivamente mapeado sobre sí mismo. La interacción de los fermiones quirales es entonces un síntoma del plegado de las esquinas de la zona de Brillouin (figura 12B). Por lo tanto, los valles de Dirac se superponen en la punto neutro (figura 12C).

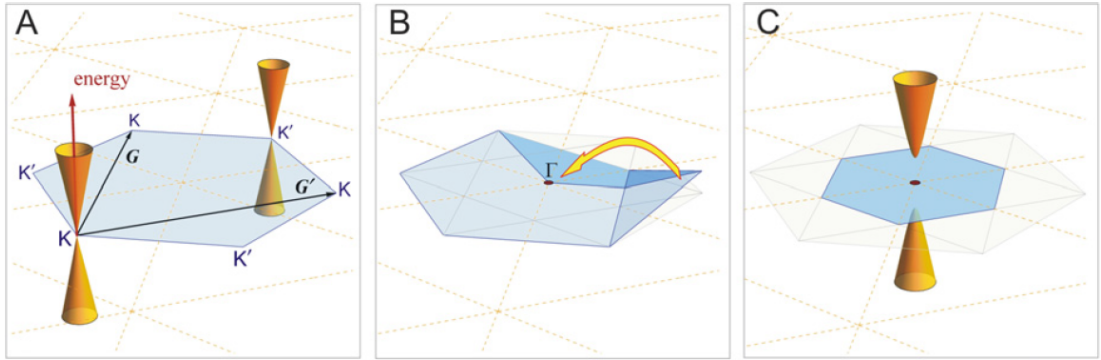


Figura 12: (A) La zona de Brillouin de grafeno prístino con los valles de Dirac en sus esquinas. (B) Plegado de la zona de Brillouin debido a un ordenamiento tipo Kekulé de los enlaces de grafeno. (C) El acoplamiento de los valles de Dirac por los vectores recíprocos de C_6Li manifiesta las interacciones intervalle requeridas para romper la simetría quiral y por ende la apertura de una brecha en Γ . Extraído de (V. Cheianov y cols., 2009).

Sin embargo, Farjam y Rafii-Tabar admitieron que este arreglo de impurezas en grafeno no ha sido observado. La cuestión permanecía, ¿es posible adaptar grafeno de manera consistente con el ordenamiento de Kekulé propuesto por Chamon? En un trabajo anterior, Cheianov y Fal'ko (V. V. Cheianov y Fal'ko, 2006) determinaron que átomos absorbidos, o *adátomos*, pueden generar una dispersión entre valles en su proximidad debido a la ruptura de la simetría de traslación. La dispersión de entre valles local luego genera un efecto ondulante en la densidad de electrón llamado oscilaciones de Friedel (FO) que decaen lentamente con la distancia de la fuente de las oscilaciones. Al enterarse de que la dimerización de Kekulé podría lograrse mediante la adsorción de átomos en grafeno, Cheianov et al. se dieron cuenta de que su trabajo podía ayu-

dar a eludir este problema por completo. Cheianov et al. (V. Cheianov y cols., 2009) luego mostraron que la ondulación que emana de cada uno de ellos puede provocar interacciones en pares de impurezas que se encuentran cerca. Las oscilaciones de Friedel heredan la periodicidad perteneciente al vector de dispersión Kekulé debido a la dispersión quiral. El período de Kekulé implica que la FO de un adátomo estará en fase con otros FO solo si están separados por un múltiplo del vector de Kekulé. En el espacio real, esto se traduce en una correlación entre las posiciones adatom donde las FO están en fase si sigue un patrón de celdas Kekulé.

En la figura 13, Cheianov et al. visualizan una red de grafeno dopado con el mismo elemento químico, donde las células han sido coloreadas de una manera consistente con el ordenamiento Kekulé y donde los adatoms adoptan el color de la celda subyacente. En un arreglo aleatorio (figura 13A) las oscilaciones de cada impureza están en su mayoría fuera de fase e interfieren destructivamente. Está claro que el estado desordenado tiene una correlación mínima según el patrón de Kekulé (figura 13C). Esto no es beneficioso ya que se minimizan los efectos de ruptura de simetría de la superestructura adatómica. Por otro lado, cuando los átomos adsorbidos ocupan celdas equivalentes (del mismo color) (figura 13D), las FO estarán en fase y se amplificará su amplitud. El efecto de largo alcance de las FO significa que los adatoms se pueden colocar a numerosas longitudes de celda aparte y, sin embargo, el resultado es la globalización del efecto de ruptura de la simetría quiral local de una sola impureza en la red en su conjunto y una dimerización retroactiva del grafeno, identificado por la triplicación de la celda hexagonal en la figura 13B. Cheianov et al. lo llamó el Ordenamiento Oculto de Kekulé (HKO, en inglés) de los adátomos ya que este fenómeno solo es aparente cuando se distinguen las células por su posición en el mosaico Kekulé.

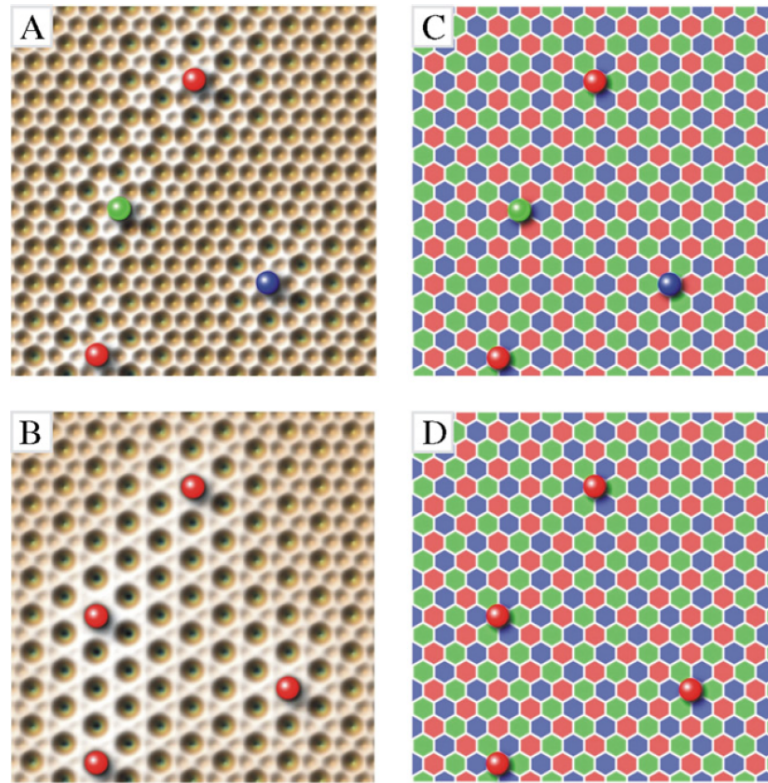


Figura 13: Ilustración de la red de grafeno dopado con átomos del mismo elemento que están coloreados (rojo, azul, verde) para revelar su posición dentro del orden mosaico Kekulé. Comparando la estructura de la red de una aspersión aleatoria de adatoms (A) con el estado ordenado (B), está claro que el estado ordenado altera los enlaces de manera uniforme, lo que indica que la amplitud de las oscilaciones de Friedel aumenta enormemente en esta disposición. Pintar el mosaico de Kekulé, (C) y (D) demuestran que esto ocurre cuando los adatoms están sincronizados espacialmente con el orden de Kekulé, es decir, los adatoms se colocan sobre mosaicos de un solo color. Extraído de Cheianov et al. (2009)

Por lo general, dada una muestra de grafeno salpicada al azar de impurezas, uno asumiría correctamente que la disposición de los adátomos es en gran parte aleatoria y que sus FO no estarían sincronizados. Cheianov et al. demostró, sin embargo, que la interacción mediada por las FO entre adatoms auto-ordenará la estructura adsorbente. Para adátomos suficientemente móviles, es decir, para una salpicada diluida de impurezas, las perturbaciones termodinámicas de la superred se reordenarán hasta que la posición de los adátomos esté correlacionada al máximo. Calcularon que, para una cobertura del 1 % de grafeno, la transición de un estado desordenado a HKO se produce a una temperatura crítica comparable a la temperatura ambiente. El resultado es

una dimerización Kekulé orgánica del grafeno que pliega la zona de Brillouin y, por lo tanto, abre una banda prohibida a bajas energías. Como tal, la dimerización exitosa del grafeno a través del dopaje debería ser identificable experimentalmente a través del HKO.

3.3. La distorsión Kekulé-Y

Recientemente, Bao et al. (2021) reprodujo con éxito la dimerización Kekulé en C_6Li utilizando los métodos de Farjam y Rafii-Tabar (2009), donde se confirmó y caracterizó la brecha de energía predicha por Chamon (2000). Dicho esto, hay varios factores que deben tomarse en cuenta, tales como el costo de los materiales, el tiempo, la eficiencia y la reproducibilidad, antes de que el grafeno Kekulé pueda declararse una base viable para nuevas tecnologías. Como una solución parcial a estos problemas, los experimentales han utilizado una técnica de fabricación llamada epitaxia como un método alternativo para fabricar y estudiar el grafeno y otros materiales. Sin embargo, incluso en el caso del grafeno epitaxial hay varios obstáculos que deben superarse primero. Por ejemplo, las películas de grafeno que se crecen epitaxialmente en materiales convencionales a través de la *deposición química de vapor* (CVD, en inglés) no logran formar consistentemente una alineación cristalina uniforme a gran escala. Las películas generalmente se componen de granos que pueden ser relativamente grandes, sin embargo, los granos vecinos rara vez están orientados de manera idéntica (Brown y cols., 2014). El carácter de multi-grano de la muestra no es propicio para aplicaciones electrónicas, ya que la interfaz entre los granos orientados aleatoriamente deja la zona de Brillouin como un desorden de valles de Dirac girados aleatoriamente sobre Γ (Avila y cols., 2013).

Sin embargo, la preparación cuidadosa del sustrato epitaxial puede mitigar estos y otros problemas. La idea es que la cristalinidad del compuesto que crece epitaxialmente se controla mediante el ordenamiento cristalino del sustrato. A medida que los

átomos se empaquetan sobre el sustrato, este sirve como plantilla para los átomos depositados y debe complementar la geometría y la simetría espacial del cristal deseado. Por lo tanto, lo mejor para los experimentadores es preparar o adquirir sustrato de la más alta calidad. Desafortunadamente, la preparación del sustrato en sí puede ser un proceso muy costoso y complejo, sin mencionar el proceso de exfoliación del cristal para otras aplicaciones. Sin embargo, Brown et al. (2014) fabricó con éxito láminas de carbono ultra planas y atómicamente delgadas con orientación uniforme en la cara (111) de láminas de cobre disponibles comercialmente. El procedimiento consiste en el recocido cuidadoso de una lámina de cobre que genera un solo dominio Cu(111), verificado en escalas de longitud en decenas de centímetros. El resultado sigue siendo una hoja policristalina de grafeno pero con una orientación espacialmente uniforme que conduce a espectros electrónicos compatibles entre granos que forman un único espectro de Dirac.

Sobre la cuestión de la ruptura de la simetría quiral, grafeno depositado sobre Cu(111) fue un gran avance cuando fue explorado más a fondo a través de microscopía de efecto túnel (STM, en inglés) por Gutiérrez et al. Sus tomografías revelaron múltiples anomalías atómicas ('atomic features' o AF, en inglés), como Gutiérrez et al. les llamaron, sobre los cuales se formó un patrón de enlaces atípico en forma de Y en la superficie de la muestra. En la figura 14A, Gutiérrez et al. presentan una imagen STM enfocada en un grupo de enlaces alterados, destacadas en amarillo, mostrando que este patrón 'Y' genera una superestructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Superponiendo el mosaico de celdas tricolor en la figura 14B, las imágenes STM muestran que la magnitud del parámetro de salto alrededor de estas anomalías exhiben un ordenamiento Kekulé de largo alcance por toda la muestra. En la figura 14C, la transformada de Fourier (FT) de la imagen STM revela que el sistema tiene tres periodicidades, dos de ellos son importantes para esta discusión. Además de los picos en amplitud a frecuencias relacionadas con la red recíproca de grafeno (círculos rojos exteriores, Q_{Bragg}), los seis picos de en medio (círculos amarillos, Q_{Kek}) ubicados en los puntos de Dirac de grafeno son una

señal de la dispersión tipo Bragg de estados de valle. Esta es la marca en FT de una simetría quiral rota debido a dispersión entre valles. Entonces, a pesar de su presentación inusual, toda la evidencia apunta a que la muestra se encuentra bajo una especie de textura Kekulé llamado Kekulé-Y (Kek-Y) por su estructura de enlaces en forma de Y. La distorsión Kekulé original se le llama Kekulé-O (Kek-O) por su patrón de dimerización circular.

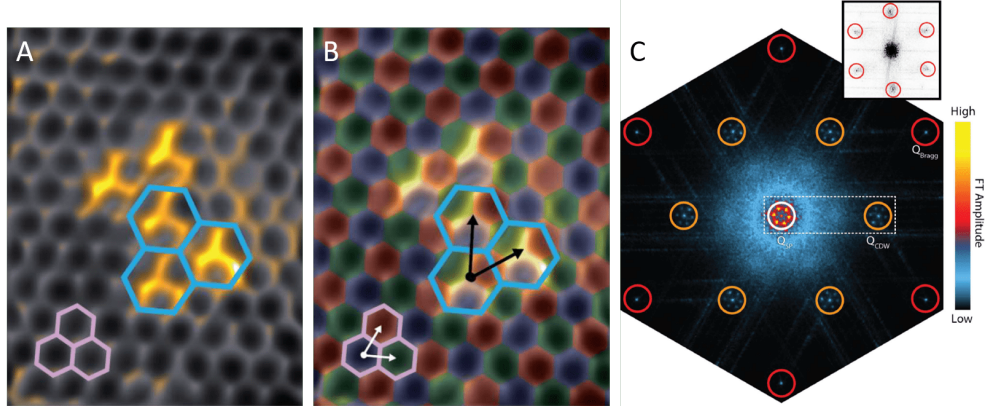


Figura 14: (A) Imagen tomada con un microscopio de efecto túnel (STM) de una muestra de grafeno crecido epitaxialmente sobre Cu(111), con los enlaces alterados destacados con amarillo. Estos enlaces forman una superestructura de superceldas (trío azul de hexágonos) que es una reconfiguración $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de la estructura de grafeno prístino (trío rosa de hexágonos mas pequeños). (B) Patrón de mosaico HKO sobrepuesto en la imagen STM mostrando que la configuración cumple con la teoría de Cheianov. (C) La transformada de Fourier (FT) de los datos STM muestran que los picos de mayor amplitud corresponden a la dispersión de Bragg debido a la red recíproca prístina (círculos rojos). Los picos de en medio (círculos amarillos) ocurren en los puntos de Dirac, lo que indica una dispersión entre estados de diferentes valles. Extraído de (Gutiérrez y cols., 2016).

La novedosa distorsión Kek-Y renuncia por completo la necesidad de impurezas en favor de las anomalías atómicas. Además, los datos de STM sugieren que el mecanismo físico que impulsa a Kek-Y es experimentalmente indistinguible del de Kek-O. Una reconstrucción teórica del grafeno-Cu(111) usando un modelo DFT relajado, que se muestra en la figura 15A, determinó que las características atómicas son vacancias en la capa interfacial de la red de cobre. Las vacancias son muy móviles durante la fase de enfriamiento del proceso de CVD y se les permite vagar hasta que se ubican debajo

de los sitios de carbono de la capa epitaxial en vez de los huecos de las celdas hexagonales que se ve en Kek-O. Los átomos registrados generan una región de distorsión Kek-Y que contrae los enlaces de sus tres vecinos más cercanos. Las imágenes STM simuladas del modelo DFT (figura 15B) muestran que esta interpretación está en excelente acuerdo con sus resultados experimentales (figura 15C). Una vez enfriado, las vacancias de cobre están protegidas por la red de grafeno, lo que significa que Kek-Y es estable incluso cuando se expone a las condiciones ambientales. En este modelo, las vacancias móviles cumplen la misma función que la adsorción de átomos, reemplazando por completo los adátomos de la teoría HKO con una densidad diluida de vacancias de cobre denominadas adátomos "fantasma".

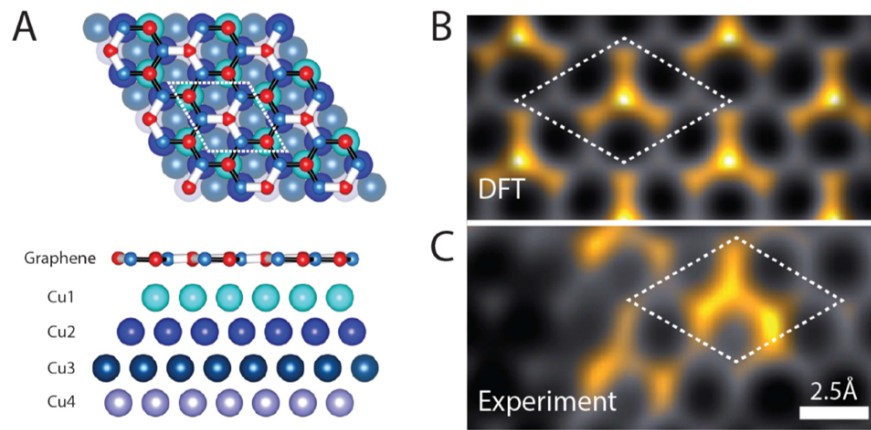


Figura 15: (A) Modelo DFT relajado de grafeno cultivado vía CVD encima de Cu(111). Vacancias en el sustrato de cobre contrae los enlaces (blancos) de sus tres vecinos próximos. (B) Tomografías STM simuladas con el modelo DFT. (C) Tomografía STM experimental. Obtenido de (Gutiérrez y cols., 2016)

La ruptura de la simetría quiral debido a los adátomos fantasma debe traducirse a la generación de fermions con masa. En sus tesis doctoral, Gutiérrez (2015) calculó que el espectro a bajas energías de la distorsión Kek-Y, señalando que la masa también estaba caracterizada por el parámetro de Kekulé Δ_0 . Concluyó que la interacción intervalle en Kek-Y debe manifestar la misma brecha que en grafeno Kek-O. Sin embargo, este no es el caso ya que Gamayun et al. (2018) luego mostraron que sus cálculos eran erróneos.

3.4. Modelo unificado para las distorsiones Kekulé

Las distorsiones Kekulé pueden ser unificadas bajo una sola estructura matemática mediante la generalización de la amplitud de salto entre vecinos próximos desarrollada por Chamon et al. tomando en cuenta las diferencias entre ambas fases de grafeno. Gamayun et al. (2018) propusieron una textura Kekulé de la forma

$$t_{\mathbf{r},i}/t_0 = 1 + 2\text{Re}[\Delta e^{i(p-q)\mathbf{K}_+ \cdot \boldsymbol{\delta}_i + i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}], \quad (29)$$

con $t_0 = 2,8 \text{ eV}$ la amplitud de salto sin perturbación, $\Delta = \Delta_0 e^\phi$ la amplitud de acoplamiento de Kekulé, $\mathbf{G} = \mathbf{K}_+ - \mathbf{K}_-$ el vector de onda Kekulé que conecta los puntos de Dirac $\mathbf{K}_\pm$, $\mathbf{r}$ el vector de posición, $\boldsymbol{\delta}_i$ el vector de vecinos próximos y $p, q \in \mathbb{Z}_3$. En la figura 16, Gamayun et al. muestran que la textura de salto generalizada reproduce ambas distorsiones Kek-Y y Kek-O y están caracterizadas por el índice

$$\nu = 1 + q - p \text{ mod } 3. \quad (30)$$

Notablemente, la dimerización Kekulé original se recupera cuando $p - q = 1 \implies \nu = 0$. Los índices $\nu = \pm 1$ corresponden a dos variantes de la fase Kek-Y que difieren por la subred (A o B) sobre el cual se genera la fase Kek-Y; las dos variantes son imágenes espejo una de la otra. Las observaciones experimentales eran correctas en cuanto que la distorsión es una configuración $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, igual que Kek-O. Esto significa que la celda primitiva recíproca es idéntica en ambos casos. Ambos tipos de ordenamiento de enlaces acoplan los valles de Dirac y pliegan los esquinas hacia el centro creando una zona de Brillouin menor rotada 30 grados.

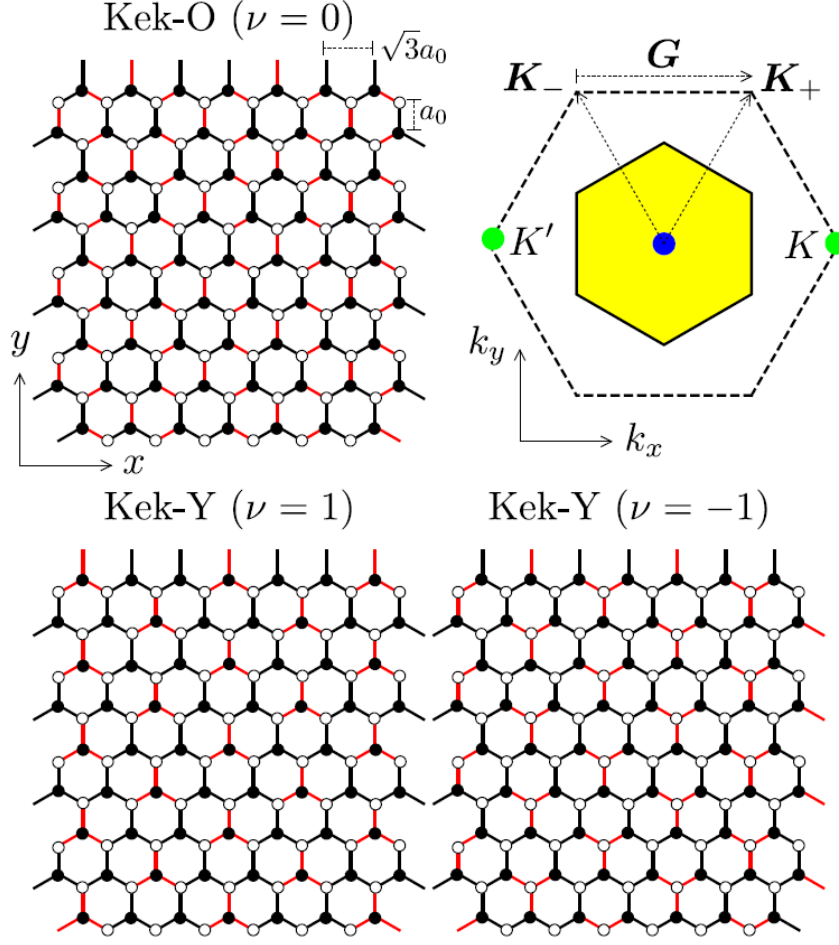


Figura 16: Ordenamiento Kek-O y Kek-Y de la red hexagonal, asumiendo que la distorsión actúa de manera isotópica $\phi = 0$. Los enlaces negros y rojos distinguen los enlaces con diferente amplitud de salto. Kek-O ($\nu = 0$) es descrita por la dimerización circular, mientras que Kek-Y contrae los tres enlaces mas cercanos de la subred A o B ($\nu = \pm 1$). Las tres variaciones acoplan los puntos de Dirac de grafeno prístino (puntos verdes) en $K_{\pm}$ y los dobla hacia el centro de la zona de Brillouin de la superred (hexágono amarillo). Obtenido de (Gamayun y cols., 2018).

La amplitud de salto generalizada se introduce en el hamiltoniano de amarre fuerte de la red hexagonal en términos de operadores de aniquilación de la subred A $a_r^\dagger$ en el sitio $\mathbf{r}$ y operadores de creación en la subred B $b_{\mathbf{r}+\delta_i}$ en el sitio $\mathbf{r} + \delta_i$ para obtener

$$H = - \sum_{\mathbf{r}} \sum_i t_{\mathbf{r},i} a_{\mathbf{r}}^\dagger b_{\mathbf{r}+\delta_i} + h.c. \quad (31)$$

Para estudiar el acoplamiento de valles, se toma la transformada de Fourier del hamil-

toniano. El resultado, reescrito para mayor claridad, es

$$H(\mathbf{k}) = -\varepsilon(\mathbf{k})a_{\mathbf{k}}^{\dagger}b_{\mathbf{k}} - \Delta\varepsilon(\mathbf{k} + (1 - \nu)\mathbf{K}_+)a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\dagger}b_{\mathbf{k}} \\ - \Delta^*\varepsilon(\mathbf{k} - (1 - \nu)\mathbf{K}_+)a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{\dagger}b_{\mathbf{k}} + h.c., \quad (32)$$

con $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ ($b_{\mathbf{k}}$) el operador de creación (aniquilación) de un estado con momento $\mathbf{k}$. El intercambio señalado por $a_{\mathbf{k}\pm\mathbf{G}}^{\dagger}b_{\mathbf{k}}$ indica una dispersión de estados cerca de los puntos de Dirac impuesto por el término $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ de la amplitud de salto (29). La función ε es la dispersión de grafeno prístino

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = t_0 \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_i}. \quad (33)$$

El hamiltoniano de Kek-O en espacio- $\mathbf{k}$ ($\nu = 0$) señala que los fermiones ubicados en los puntos de Dirac sufren una dispersión como si fuesen partículas con momento $\mathbf{k} \pm \mathbf{K}_+$ debido a el plegado de los valles hacia Γ . Este no es el caso para la distorsión Kek-Y. La función de dispersión es periódica con respecto a traslaciones en momento en múltiplos del vector de onda Kekulé, esto es $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k} + n\mathbf{G})$. Por lo tanto, excluyendo los efectos del acoplamiento debido a la distorsión, la dispersión de electrones para $\nu = \pm 1$ parecerá indistinta del caso prístino. Hasta primer orden en la expansión de $\varepsilon(\mathbf{k})$, el hamiltoniano de seis bandas se reduce al hamiltoniano efectivo de cuatro bandas

$$H = \begin{bmatrix} v_0\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} & \tilde{\Delta}Q_{\nu} \\ \tilde{\Delta}^*Q_{\nu}^{\dagger} & v_0\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} \end{bmatrix}, \quad (34)$$

con $\tilde{\Delta} = e^{2\pi i(p+q)/3}\Delta$ y

$$Q_{\nu} = \begin{cases} 3t_0\sigma_z & \text{si } \nu = 0, \\ v_f(\nu p_x - ip_y)\sigma_0 & \text{si } |\nu| = 1, \end{cases} \quad (35)$$

donde σ_i son las matrices de Pauli, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ es el vector de espín de Pauli en el

plano, y $v_f = \frac{3}{2}t_0a_0/\hbar$ la velocidad de Fermi. El hamiltoniano efectivo actúa sobre el espinor de cuatro componentes escrito en su forma isotópica en valle como

$$|\Psi\rangle^T = (-\psi_{B,K'}, \psi_{A,K'}, \psi_{A,K}, \psi_{B,K}), \quad (36)$$

con el primer y último par de componentes los espinores de dos componentes pertenecientes a los fermiones en los valles $\mathbf{K}'$ y $\mathbf{K}$, respectivamente.

El hamiltoniano efectivo de Kek-O H_{Kek-O} puede ser escrito de forma explícita como

$$H_{Kek-O} = v_f\tau_0 \otimes (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + 3t_0\Delta_0\tau_x \otimes \sigma_z, \quad (37)$$

donde la interacción entre valles se hace evidente por la manifestación de un segundo juego de matrices de Pauli τ_i que actúa solamente en el grado de libertad de valle. Se observa que el índice de valle a bajas energías se manifiesta como un espín efectivo llamado isoespín de valle y distingue a las partículas en diferentes subredes. El primer término en (37) es el hamiltoniano no perturbado de grafeno. Nótese que en la representación elegida, el hamiltoniano sin perturbación trata igual a ambos componentes de valle a pesar de tener helicidad opuesta. En cambio, el signo adquirido opuesto y reordenamiento de las componentes del valle $\mathbf{K}'$ con respecto a las componentes del valle $\mathbf{K}$ componentes conservan este detalle. Del hamiltoniano Kek-O, se recupera la estructura de bandas de la dimerización Kekulé propuesta por Chamon et al.:

$$E^2 = v_f^2|\mathbf{p}|^2 + (3t_0\Delta_0)^2, \quad (38)$$

donde se identifica el primer término como el espectro sin perturbación de grafeno. Es claro que la apertura de una brecha en Kek-O es debido al segundo término en Ec. (37) pues esta es la responsable de generar las interacciones entre valles (nótese la matriz τ_x). La introducción de este *término de masa* brinda una masa de reposo equivalente a la energía $E = 3t_0\Delta_0$ a las cuasipartículas en grafeno Kek-O, rompiendo

la simetría quiral. Debe señalarse que los valles en sí permanecen degenerados pero el hamiltoniano ya no respeta la inversión de paridad. En este caso, se dice que la simetría quiral se rompe *explícitamente*, separando las bandas de conducción y valencia.

Asumiendo $\nu = 1$, el hamiltoniano efectivo para Kek-Y se puede escribir como

$$H = v_\sigma (\mathbf{S}^\sigma \cdot \mathbf{p}) + v_\tau (\mathbf{S}^\tau \cdot \mathbf{p}), \quad (39)$$

donde $\mathbf{p} = (p_x, p_y, 0)$ es vector de momento. Se tomo la libertad de reescribir las matrices de pseudoespín e isoespín como $\mathbf{S}^\sigma = \tau_0 \otimes \boldsymbol{\sigma}$ y $\mathbf{S}^\tau = \boldsymbol{\tau} \otimes \sigma_0$, respectivamente, con $\boldsymbol{\tau}$ y $\boldsymbol{\sigma}$ representando el vector de Pauli de tres componentes que actúa solamente en el grado de libertad de valle (τ) y subred (σ), respectivamente. Se refiere a $v_\sigma = |\rho_+|v_f$ y $v_\tau = |\rho_+|v_f$ como las velocidades de subred y valle, respectivamente. El factor $\rho_\pm$ es una renormalización de la velocidad de Fermi v_f que corrige esta forma del hamiltoniano Kek-Y para que sea válida para todo orden en la magnitud de Δ_0 y el ángulo de fase ϕ de la modulación de Kek-Y (consulte el apéndice B en su trabajo (Gamayun y cols., 2018)). Sin pérdida de generalidad, se asume que el acoplamiento Kekulé es débil ($\Delta_0 \ll 1$) e isotrópico ($\phi = 0$ Kek-Y). Como tal, la velocidades se aproximan a $v_\sigma = v_f$ y $v_\tau = \Delta_0 v_\sigma$.

La distorsión Kek-Y complementa el término de bloqueo de pseudoespín-momento con un término de bloqueo de momento adicional que amarra el isoespín de valle al momento, mezcla los estados de valle y rompe la degeneración de valle. El bloqueo valle-momento define otra helicidad. Esta nueva helicidad de los electrones con baja energía sigue la norma de mano derecha donde las partículas de mano derecha (izquierda) tienen helicidad positiva (negativa). Con esto, una relación uno a uno se establece entre la dispersión y destreza de los fermiones efectivos. Esta relación y la degeneración de valle rota pueden verse en los eigenvalores de energía correspondientes, resumidos en la ecuación

$$E^2 = (v_\sigma \pm v_\tau)^2 |\mathbf{p}|^2. \quad (40)$$

En la figura 17, se gráfica la energía con los valores esperados de pseudoespín (flechas purpuras) e isoespín (flechas anaranjadas) para los conos de Dirac con energía positiva. La orientación del pseudoespín permanece paralelo al momento para $+|E|$ tal como en el caso prístino. Sin embargo, la distorsión Kek-Y distingue entre partículas con pseudoespín de mano derecha debido a la mezcla de estados de valle. El efecto del término de valle es aumentar o disminuir la velocidad de las cuasipartículas en una cantidad igual a la velocidad de valle $\pm v_\tau$. El signo que le corresponde a la velocidad de las partículas es determinado por si el isoespín es paralelo ($+|v_\tau|$) o anti-paralelo ($-v_\tau$) a la dirección de movimiento. Ambas especies de distorsión Kekulé anidan los valles en el centro de la zona de Brillouin pero el rompimiento de la degeneración de valle debido a la distorsión Kek-Y habilita los portadores de carga a viajar a dos velocidades distintas dados por el gradiente el espectro de energía. Evidentemente, la separación de los valles de Dirac provocado por la nueva distorsión efectivamente elimina la degeneración de valle y, por ende, la simetría quirál. Sin embargo, el espectro permanece sin brecha, contrario a las esperanzas de Gutiérrez et al.

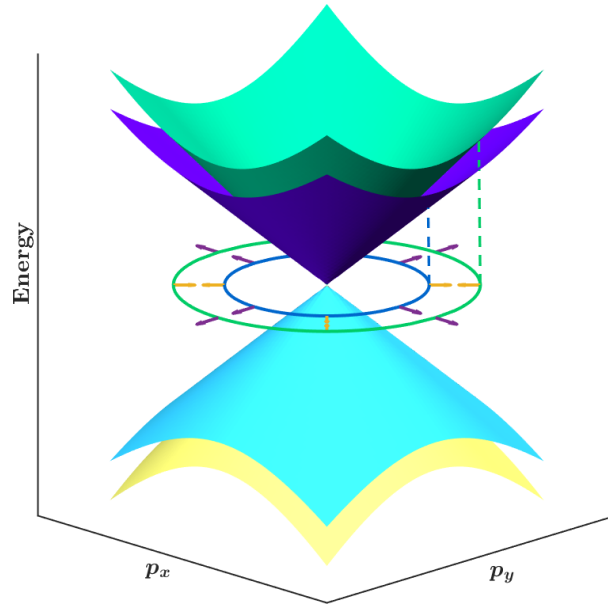


Figura 17: Relación de dispersión descrita por la ecuación (40) y la dirección esperada del pseudoespín (flechas purpuras) y el isoespín (flechas anaranjadas) para los conos con energía positiva. Para los conos inferiores, la dirección del los espín son invertidas.

La separación de los valles dado por $\pm v_\tau |\mathbf{p}|$ crece linealmente con el momento tanto para partículas diestras como zurdas y deja a los valles degenerados en $\mathbf{p} = 0$. Entonces, la degeneración de valle no se rompe para los estados de energía mas bajos, llamados *modos cero*. Más aún, Gamyun et al. explican que esta variante de la distorsión Kekulé respeta una nueva simetría de inversión de paridad gracias a la helicidad de valle. Esta simetría se caracteriza por una doble transformación sobre los índices de valle y subred de la forma $(\sigma_z \otimes \tau_z) H_{Kek-Y} (\sigma_z \otimes \tau_z) = -H_{Kek-Y}$. El resultado es que los conos de Dirac permanecen en contacto entre si en el nivel de Fermi y los electrones con baja energía conservan su naturaleza sin masa.

4. Resultados y Discusiones

4.1. La simetría de superred y fermiones quirales

Para empezar el análisis, se investiga mas a fondo el trabajo de Gamayun et al. y se discute los detalles de su modelo de Kek-Y relacionados con la mecánica de los cuasipartículas. Los términos de bloqueo de pseudoespín e isoespín-momento en el hamiltoniano Kek-Y proyectan los grados de libertad de espín efectivos sobre el momento de las fermiones efectivos. Se puede definir un par de operadores de helicidad de la forma

$$h^\sigma = \frac{1}{2} \mathbf{S}^\sigma \cdot \frac{\mathbf{p}}{p}, \quad (41)$$

y

$$h^\tau = \frac{1}{2} \mathbf{S}^\tau \cdot \frac{\mathbf{p}}{p}, \quad (42)$$

donde $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$. La conservación del espectro sin brecha significa que la quiralidad y helicidad son conceptos intercambiables en este sistema. Por lo que se puede entender que la distorsión Kek-Y genera dos tipos de partículas quirales. Para que sea claro, se abstiene de referirse a la helicidad del pseudoespín como una quiralidad, en

cambio solo se utiliza el término para referirse exclusivamente a la simetría de inversión en el valle. Resulta conveniente reescribir los dos términos del hamiltoniano Kek-Y como

$$H^\sigma = 2v_\sigma p h^\sigma \text{ y } H^\tau = 2v_\tau p h^\tau, \quad (43)$$

En el régimen de acoplamiento Kekulé débil e isotrópico, se puede identificar H^σ como el hamiltoniano de grafeno prístino y H^τ como el potencial perturbativo debido a la modulación de los enlaces C-C.

La simetría de la superred descubierta por Gamayun et al. se puede explicar a partir de las simetrías de los dos operadores de helicidad. Considere el índice α que representa σ o τ , entonces el hamiltoniano de la ecuación (43) obedece una transformación de paridad impar de la forma general

$$S_z^\alpha H^\alpha S_z^\alpha = -H^\alpha. \quad (44)$$

Tomando $\alpha = \sigma$, la ecuación describe la conocida simetría de subred conocida de grafeno prístino. Esta transformación intercambia un fermión con otro de helicidad opuesta. La simetría de subred y simetría de inversión temporal en grafeno señala que la inversión del pseudoespín de los fermiones en grafeno es equivalente a un intercambio partícula-antipartícula. Reescribiendo la relación de dispersión en la Ec. (40) en términos de la Ec. (43) como

$$E = \text{sgn}(h^\sigma) v_\sigma p + \text{sgn}(h^\tau) v_\tau p, \quad (45)$$

se observa que la helicidad determina si la partícula se considera un electrón o un hueco, o fermión o antifermión, tal como en el caso prístino. La separación de valle provocado por el operador de quiralidad genera la simetría de valle ($\alpha = \tau$). Tal como la simetría de subred, la simetría de valle puede ser vista como el intercambio entre fermiones con quiralidad diestra y zurda. Sin embargo, ambas simetrías son rotas por

Kek-Y ya que el hamiltoniano no anticonmuta tanto con S_z^σ como S_z^τ . No obstante, el hamiltoniano Kek-Y es antisimétrico respecto a una transformación simultánea sobre ambos espín $S_z = \tau_z \otimes \sigma_z$. De esta manera, la simetría de la superestructura Kek-Y puede interpretarse como un intercambio entre las especies de fermiones y antifermiones quirales. Lo que distingue estas dos partículas en términos mecánicos es la velocidad a la que viajan. Un fermión (antifermión) diestro (zurdo) se mueve con rapidez $v_g = v_\sigma + v_\tau$ ($v_g = -v_\sigma - v_\tau$) mientras que su pareja inversa, es decir un fermión (antifermión) zurdo (diestro), tendrá una rapidez de $v_g = v_\sigma - v_\tau$ ($v_g = -v_\sigma + v_\tau$).

De manera similar a la simetría de subred, la simetría dos-en-uno no permite que la textura Kek-Y separe las bandas de energía y la dispersión pseudo-fotónica de las cuasipartículas perdura. Entonces, la cinemática de los fermiones Kek-Y no difiere del caso prístino; es enteramente caracterizada por el acoplamiento del momento con su respectivo espín. Sin embargo, S_z no conmuta con el hamiltoniano Kek-Y. Entonces se le puede llamar verdaderamente una simetría a la simetría de la superred pues las matrices S_z^α pueden variar con el tiempo. Esto indica que existe un intercambio continuo de partículas con helicidad y quiralidad opuesta. Debido a que la cinemática de las cuasipartículas es determinada al final de cuenta por su helicidad y quiralidad, ahora se enfoca el análisis en las propiedades dinámicas de los fermiones quirales bajo la textura Kek-Y.

4.2. Ecuaciones de movimiento y zitterbewegung

Se sigue el procedimiento estándar para calcular los operadores evolucionados en el tiempo en la representación de Heisenberg. La derivada temporal de un operador de tipo Heisenberg A esta dada por

$$\frac{d}{dt}A(t) = \frac{1}{i\hbar} [A(t), H] + \frac{\partial}{\partial t}A(t). \quad (46)$$

Se reescribe el hamiltoniano Kek-Y de la ecuación (39) como la suma de los hamiltonianos en (43) y se sustituye en (46) para obtener

$$\frac{d}{dt}A(t) = \frac{1}{i\hbar} [A(t), H^\sigma] + \frac{1}{i\hbar} [A(t), H^\tau] + \frac{\partial}{\partial t}A(t), \quad (47)$$

donde las matrices de los espín efectivos satisfacen las relaciones de anticonmutación de la ecuación de Dirac:

$$[S_i^\alpha, S_j^\alpha] = 2i\epsilon_{ijk}S_k^\alpha, \quad (48)$$

$$[S_i^\alpha, p_j] = 0 \quad \text{para toda } i, j, k = 1, 2, 3, \quad (49)$$

para $\alpha = \sigma, \tau$. De inmediato se puede verificar que la fase Kek-Y conserva el momento lineal, esto es

$$\frac{d}{dt}\mathbf{p} = 0, \quad (50)$$

como se espera de una partícula libre. Las matrices de pseudoespín e isoespín conmutan,

$$[S_i^\sigma, S_j^\tau] = 0, \quad \text{para todo } i, j = x, y, z. \quad (51)$$

Entonces es evidente que la evolución temporal de las matrices de pseudoespín no dependen del isoespín y vice versa. Por este motivo, se sustituye $A(t)$ por el vector de matrices de espín efectivo generalizada $\mathbf{S}^\alpha(t)$ en la Ec. (47) para obtener una ecuación de movimiento para ambos grados de espín de la forma

$$\frac{d}{dt}\mathbf{S}^\alpha(t) = \frac{2v_\alpha}{\hbar}\mathbf{p} \times \mathbf{S}^\alpha(t). \quad (52)$$

Esta ultima ecuación es la expresión analítica del fenómeno de acoplamiento espín-momento, y es equivalente a la ecuación de movimiento de un dipolo magnético en un campo magnético (haciendo $\frac{2v_f\mathbf{p}}{\hbar} \rightarrow -\gamma\mathbf{B}$, con γ la relación giromagnética), como se encontró para el caso prístino (Mecklenburg y Regan, 2011). De esta manera, las

componentes de $\mathbf{S}^\alpha$ precesan alrededor del vector de momento, con expresiones dadas por

$$\begin{aligned} S_x^\alpha(t) = & S_x^\alpha + \frac{p_y}{p} S_z^\alpha \sin(\omega_\alpha t) \\ & + \frac{p_y}{p^2} (p_x S_y^\alpha - p_y S_x^\alpha) [1 - \cos(\omega_\alpha t)], \end{aligned} \quad (53a)$$

$$\begin{aligned} S_y^\alpha(t) = & S_y^\alpha - \frac{p_x}{p} S_z^\alpha \sin(\omega_\alpha t) \\ & - \frac{p_x}{p^2} (p_x S_y^\alpha - p_y S_x^\alpha) [1 - \cos(\omega_\alpha t)] \end{aligned} \quad (53b)$$

$$\begin{aligned} S_z^\alpha(t) = & \frac{1}{p} (p_x S_y^\alpha - p_y S_x^\alpha) \sin(\omega_\alpha t) \\ & + S_z^\alpha \cos(\omega_\alpha t) \end{aligned} \quad (53c)$$

donde $\omega_\alpha = 2pv_\alpha/\hbar$ es la frecuencia angular de la precesión y las S_i^α del lado derecho están en la imagen de Schrödinger. Este movimiento de precesión mantiene constante la componente de $\mathbf{S}^\alpha$ colineal al momento, como se puede demostrar proyectando ambos lados de la Ec. (52) sobre el momento y usando Ec. (50), para llegar a

$$\frac{d}{dt} h^\alpha(t) = \frac{2v_\alpha}{\hbar} \mathbf{p} \times \mathbf{S}^\alpha(t) \cdot \mathbf{p} = 0. \quad (54)$$

Es decir que la helicidad ($\alpha = \sigma$) y la quiralidad ($\alpha = \tau$) son propiedades conservadas, a pesar de que el espín no se mantiene constante en el tiempo.

El operador de posición $\mathbf{r} = (x, y)$ se puede obtener a partir de su relación con el operador de velocidad $\mathbf{v}$ dado por la Ec. (47)

$$\mathbf{v}(t) = \frac{d}{dt} \mathbf{r}(t) = v_\sigma \mathbf{S}^\sigma(t) + v_\tau \mathbf{S}^\tau(t). \quad (55)$$

Se observa que el operador de velocidad para grafeno Kek-Y consiste de la suma de dos

operadores de velocidad proporcionales a los espín de subred y valle, respectivamente. Así, el desplazamiento de los fermiones también depende de los vectores de pseudo-espín e isoespín, no solamente en el momento como lo es normalmente para partículas libres no relativistas. La precesión de los operadores $\mathbf{S}^\alpha(t)$ conducirá a oscilaciones en la posición de la partícula. El operador de posición se obtiene sustituyendo las Ecs. (53a) y (53b) en (55) e integrando. Así la solución para la dependencia temporal del operador de posición es

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_{libre}(t) + \sum_{\alpha=\sigma,\tau} \boldsymbol{\xi}^\alpha(t) \quad (56)$$

donde $\mathbf{r}_{libre}(t)$ un operador que describe el movimiento rectilíneo análogo a una partícula libre no-relativista cuyas componentes son

$$x_{libre}(t) = x_0 + v_\sigma t S_x^\sigma + v_\tau t S_x^\tau + \frac{\hbar}{2} \left[\sum_{\alpha=\sigma,\tau} \frac{p_y}{p^3} (p_x S_y^\alpha - p_y S_x^\alpha) \omega_\alpha t \right], \quad (57a)$$

$$y_{libre}(t) = y_0 + v_\sigma t S_y^\sigma + v_\tau t S_y^\tau - \frac{\hbar}{2} \left[\sum_{\alpha=\sigma,\tau} \frac{p_x}{p^3} (p_x S_y^\alpha - p_y S_x^\alpha) \omega_\alpha t \right]. \quad (57b)$$

Mientras los operadores $\boldsymbol{\xi}(t)$ describen movimientos *temblorosos* y están dados por

$$\begin{aligned} \xi_x^\alpha(t) = & \frac{\hbar p_y}{2 p^2} S_z^\alpha [1 - \cos(\omega_\alpha t)] \\ & - \frac{\hbar p_y}{2 p^3} (p_x S_y^\alpha - p_y S_x^\alpha) \sin(\omega_\alpha t) \end{aligned} \quad (58a)$$

$$\begin{aligned}\xi_y^\alpha(t) = & -\frac{\hbar p_x}{2 p^2} S_z^\alpha [1 - \cos(\omega_\alpha t)] \\ & + \frac{\hbar p_x}{2 p^3} (p_x S_y^\alpha - p_y S_x^\alpha) \sin(\omega_\alpha t).\end{aligned}\quad (58b)$$

Las oscilaciones en la posición descritas por las Ecs. (58a) y (58b) son conocidas como *zitterbewegung* por analogía con la oscilación en la posición de fermiones relativistas, descubierta por Schrödinger (Schrödinger, 1930; Barut y Bracken, 1981). Entonces, para grafeno Kek-Y se manifiestan dos *zitterbewegung* independientes: uno debido al acoplamiento del momento con el pseudoespín, $\xi^\sigma(t)$, que oscila con frecuencia ω_σ y otro que resulta del acoplamiento del momento con el valle, $\xi^\tau(t)$, con frecuencia ω_τ .

De acuerdo con la teoría de *zitterbewegung* introducida por David Y Cserti (2010), el acoplamiento de un grado de libertad de tipo momento angular con el operador de momento lineal genera un *zitterbewegung* que se caracteriza como una oscilación producto de la interferencia entre estados con energía distinta; donde la frecuencia de oscilación es proporcional a la diferencia en energía entre los estados. En el caso de grafeno prístino, el acoplamiento del momento se da con el grado de libertad de pseudoespín y consecuentemente el *zitterbewegung* se genera a partir de la interacción entre estados con energías positivas y negativas (helicidad opuesta) (Maksimova y cols., 2008). En grafeno Kek-Y, además del acoplamiento pseudoespín-momento, se tiene un acoplamiento entre el momento y el valle (o isoespín); entonces, además del *zitterbewegung* producto de la interferencia entre estados de energía positiva y negativa, aparece un *zitterbewegung* adicional que se produce de la interferencia entre estados de valles distintos (quiralidad opuesta) con energía del mismo signo.

4.3. Dinámica con acoplamiento valle-momento

Ahora se calcula la evolución temporal de la densidad de probabilidad y los valores esperados de los operadores de posición y velocidad de un paquete de ondas. Se considera un paquete de ondas inicial ($t = 0$) con la forma de una gaussiana ambulante,

representado como

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Delta_x \sqrt{\pi}} e^{-\frac{|\mathbf{r}|^2}{2\Delta_x^2} + i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} |\tau\rangle \otimes |\sigma\rangle, \quad (59)$$

con $\mathbf{r} = (x, y)$ el vector de posición, Δ_x la incertidumbre respecto a la posición de la distribución gaussiana, $\mathbf{k}_0 = k_0 (\cos \theta_p, \sin \theta_p)$ el vector de onda inicial y el producto $|\tau\rangle \otimes |\sigma\rangle$ representa las condiciones iniciales de valle ($|\tau\rangle$) y subred ($|\sigma\rangle$). Recordando que $\alpha = \tau, \sigma$, se describe de manera general a las condiciones iniciales de valle y subred utilizando el formalismo de la esfera de Bloch como

$$|\alpha\rangle = \cos(\theta_\alpha/2) |z, +\rangle + e^{i\phi_\alpha} \sin(\theta_\alpha/2) |z, -\rangle \quad (60)$$

donde θ_α es la colatitud y ϕ_α el ángulo azimutal del vector de pseudoespín ($\alpha = \sigma$) e isoespín ($\alpha = \tau$) y $|z, \pm\rangle$ los eigenvectores de la z -ésima matriz de Pauli. Esta elección de condición inicial permite evaluar los valores esperados de los términos de operadores de posición y velocidad que son funciones de los operadores p_i y las S_i^α como el producto de los valores esperados de una función dependiente de p_i y otra dependiente de S_i^α . Mas aun, los valores esperados de las S^α en la imagen de Schrödinger están dadas por

$$\langle S^\alpha \rangle = (\sin \theta_\alpha \cos \phi_\alpha, \sin \theta_\alpha \sin \phi_\alpha, \cos \theta_\alpha). \quad (61)$$

Se evalúa numéricamente la evolución temporal del paquete de ondas gaussiano mediante la discretización apropiada del operador de evolución temporal de la representación de Schrödinger. Se utiliza este operador para calcular la función de onda evolucionada un paso en el tiempo δt a partir de la condición inicial dada por la Ec. (59), iterando hasta alcanzar el tiempo final deseado. Para determinar la trayectoria promedio del paquete de ondas, se obtuvo el valor esperado de los operadores $x(t)$ y $y(t)$ a partir de la transformada de Fourier de la condición inicial [Ec. (59)]. En todos los casos se considera $\Delta_0 = 0,1$ y posición inicial $\mathbf{r}_0 = 0$ para la gaussiana. Se con-

sidera $\Delta_x = 20 \text{ \AA}^{-1}$ para la dinámica en la imagen de Schrödinger y $\Delta_x = 200 \text{ \AA}^{-1}$ para la dinámica en la imagen de Heisenberg. Para la metodología numérica, véase el apéndice A.

Para el primer caso, considere un paquete gaussiano inicialmente estático ($\mathbf{p}_0 = 0$) con el pseudoespín e isoespín apuntando en la dirección z positiva, esto es $\theta_\sigma = \theta_\tau = 0$ cuya densidad de probabilidad a tiempo $t = 25 \text{ fs}$ se muestra en la figura 18 en grafeno Kek-Y y prístino. La polarización (inicial) del paquete de gaussiano en la dirección perpendicular al plano implica que la relación de incertidumbre respecto a la proyección del pseudoespín y el isoespín en el plano se maximiza; la medición del pseudoespín e isoespín en la dirección x y y encontrará que el paquete de ondas está en una superposición de estados de pseudoespín e isoespín en cada dirección en el plano xy . Más aún, un paquete de ondas con forma de gaussiana en espacio real es también una distribución gaussiana en espacio recíproco que, en este caso, es simétrico alrededor de $\mathbf{p}_0 = 0$; la medición del momento mostrara que el paquete de ondas se encuentra en una superposición de todos los estados de momento en el plano xy .

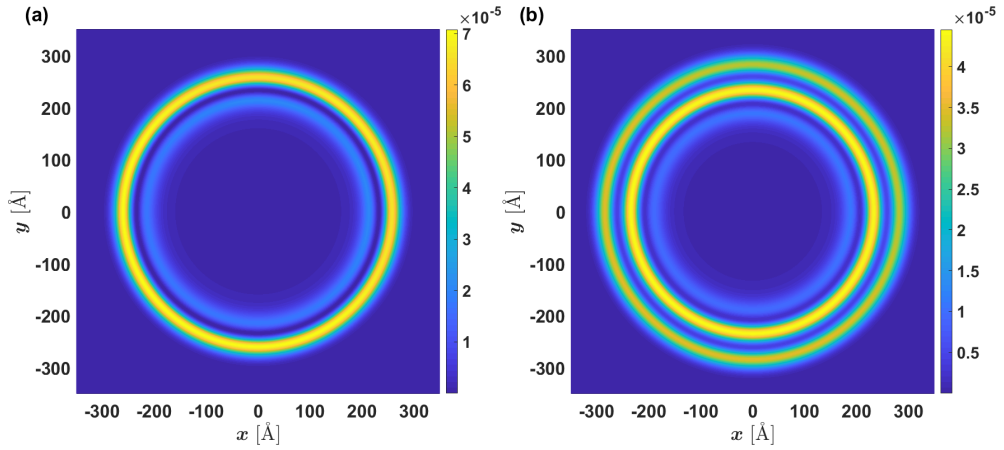


Figura 18: Densidad de probabilidad $|\psi(x, y)|^2$ de paquete gaussiano con incertidumbre $\Delta_x = 20 \text{ \AA}^{-1}$ inicialmente estático ($\mathbf{k}_0 = 0$) a $t = 25 \text{ fs}$ con $\theta_\sigma = \theta_\tau = 0$ en grafeno prístino (a) y grafeno Kek-Y (b).

El paquete de ondas existe, entonces, como una superposición de cada combinación posible de estados de momento, pseudoespín e isospín, incluyendo los estados cuyo

momento es colineal con los vectores de pseudoespín e isospín. Así, el paquete de ondas contiene soluciones de tipo fermión y antifermión de quiralidad derecha y zurda. Cada una de estas soluciones debe respetar los fenómenos de bloqueo pseudoespín-momento y valle-momento expresados en la Ec. (52). A pesar de $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$, se observa que la densidad de probabilidad se dispersa uniformemente en todas las direcciones. La dispersión uniforme del paquete de ondas en grafeno prístino, que se muestra en la figura 18(a), forma un anillo con una velocidad de grupo asociada igual a la velocidad de Fermi. En la figura 18(b), se manifiesta la ruptura de degeneración del valle: se muestra que la densidad de probabilidad del mismo paquete de ondas en el grafeno Kek-Y desarrolla dos anillos concéntricos. De manera similar a cómo la ruptura de la degeneración del valle en Kek-Y puede verse como una división de los conos de Dirac, el anillo formado en grafeno prístino puede pensarse como si fuese dividido por la ruptura de la degeneración del valle pues permite que el paquete de ondas se disperse a dos velocidades diferentes. El anillo más externo corresponde a la densidad de probabilidad de fermiones y antifermiones con quiralidad diestra con una velocidad de grupo $v_g = \pm(v_\sigma + v_\tau)$, mientras que el anillo más lento corresponde a la densidad de probabilidad de fermiones y antifermiones con quiralidad zurda con velocidad de grupo $v_g = \pm(v_\sigma - v_\tau)$.

El paquete de ondas también es una superposición estados cuyo momento es ortogonal al pseudoespín e isoespín. Inspeccionando los operadores $S_i^\alpha(t)$ en Ecs. (53), los vectores de pseudoespín e isoespín de estos estados precesarán alrededor de cero a medida que se propaguen. Dado que el operador de velocidad es proporcional a los vectores de pseudoespín e isospín dependientes del tiempo, el signo de la velocidad de estos estados cambiará rápidamente entre valores positivos y negativos. La dinámica de paquetes de ondas relativistas unidimensionales (Thaller, 2004) muestra que la rápida inversión de la velocidad de estados con diferentes fases genera ondulaciones ('ripples', en inglés) en la densidad de probabilidad. Esto también es cierto en el grafeno prístino y Kek-Y; las ondulaciones generadas por la precesión de pseudoespín e

isospín hacen que una parte de la densidad de probabilidad se separe de las estructuras del anillo, que se puede ver en la figura 18 como una sombra anular (azul claro) que viaja detrás de los anillos (amarillo-verde).

Aunque se genera las ondulaciones, la posición promedio del paquete de ondas no manifiesta *zitterbewegung*; la posición esperada del paquete de ondas permanece estática en el origen, es decir $\langle \mathbf{r}(t) \rangle = \mathbf{r}_0 = 0$. Dado que la función de onda es un múltiplo escalar de los operadores S_z^σ y S_z^τ , el paquete de ondas no sufre algún cambio bajo una transformación de subred y valle entonces la función de onda no respeta la simetría de superred (véase Ec. (44)). Así, solamente la dirección del vector de momento determina la helicidad y quiralidad de los estados que componen el paquete de ondas. De esto, la interferencia entre los estados con momento opuesto también conduce al *zitterbewegung*. Sin embargo, se observa que los únicos términos contribuyentes al *zitterbewegung* (Ecs. (58); los términos proporcionales S_z^α) son funciones impares del momento. Entonces, en casos como este donde el paquete de ondas es simétrico en espacio de momentos ($\psi(p) = \psi(-p)$), la ondulación de los estados de momento positivo se cancela con la ondulación de los estados de momento negativo.

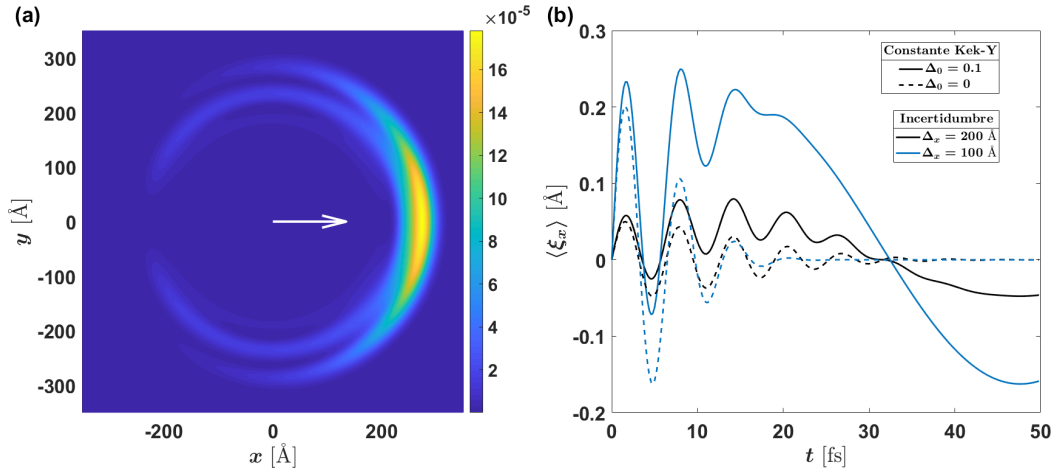


Figura 19: Dinámica de un paquete de ondas gaussiano con $k_0 = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$, $\theta_p = 0$ (flecha blanca) y el pseudoespín e isospín alineados con el momento ($\theta_\sigma = \theta_\tau = \pi/2, \phi_\sigma = \phi_\tau = 0$) en grafeno Kek-Y. (a) Densidad de probabilidad del paquete de ondas a tiempo $t = 25 \text{ fs}$. (b) Valor esperado de los operadores de *zitterbewegung* en grafeno Kek-Y (línea sólida) y grafeno prístino (línea punteada) bajo diferentes incertidumbres en posición (color).

Ahora considere un paquete de ondas en grafeno Kek-Y cuyo momento ($k_0 = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$), pseudoespín e isoespín apuntan en la misma dirección, específicamente la dirección x ($\theta_p = 0$, $\theta_\sigma = \theta_\tau = \pi/2$, y $\phi_\sigma = \phi_\tau = 0$). Al fijar el momento del paquete de ondas paralelo a los vectores de pseudoespín e isospín a $t = 0$ fs, La mayoría de los estados que componen el paquete de ondas son de tipo fermión con quiralidad diestra. Esto se refleja en la figura 19(a) donde se muestra que los paquete de ondas evolucionadas en el tiempo ($t = 25$ fs) se propaga en la dirección del momento (representado por una flecha blanca). Además, los valores esperados de los operadores movimiento rectilíneo ($\mathbf{r}_{libre}(t)$) muestra que el paquete de ondas se mueve a una velocidad muy cercana a $v_\sigma + v_\tau$, sin embargo, debido a la presencia de estados con momento ortogonal a la velocidad, la velocidad promedio fluctúa rápidamente con el tiempo en la dirección del movimiento.

En la figura 19(b), se caracteriza el zitterbewegung de paquetes de onda cuyo momento promedio es paralelo al pseudoespín e isoespín (inicial) en grafeno Kek-Y (líneas sólidas) y grafeno prístino (líneas punteadas) pero con diferentes incertidumbres en posición Δ_x . Ya que la función de onda es simétrica sobre p_x en espacio recíproco ($\psi(p_y) = \psi(-p_y)$), la evolución temporal de la función de onda también es simétrica sobre el eje x en espacio real ($\psi(y) = \psi(-y)$). En este caso, no existe zitterbewegung en la dirección y , esto es $\langle \xi_y(t) \rangle = 0$. En cambio, el movimiento promedio del paquete de ondas muestra zitterbewegung solo a lo largo del eje x . Este tipo de oscilación se ha denominado zitterbewegung *longitudinal* pues la oscilación ocurre en la dirección de movimiento. En grafeno prístino, la interferencia se produce únicamente entre estados con helicidad opuesta lo que conduce al conocido zitterbewegung de pseudoespín con una frecuencia característica $\omega_\sigma = 2v_\sigma p/\hbar$. En grafeno Kek-Y aparece un movimiento oscilatorio adicional con una frecuencia mucho más lenta $\omega_\tau = 2v_\tau p/\hbar$, donde $\omega_\tau/\omega_\sigma = \Delta_0$. A esta oscilación le llamamos zitterbewegung de valle porque se debe a la interferencia de estados con quiralidad opuesta.

Se observa que la amplitud del zitterbewegung de valle disminuye a medida que

aumenta la incertidumbre en la posición del paquete de ondas. Una gaussiana en el espacio de momento es una función creciente de la incertidumbre en el momento Δ_p , entonces la amplitud del zitterbewegung también debe aumentar monótonamente con respecto a Δ_p . A partir del principio de incertidumbre de Heisenberg, sabemos que la incertidumbre en el momento Δ_p de una gaussiana es inversamente proporcional a la incertidumbre en la posición Δ_x : a medida que Δ_x aumenta, Δ_p disminuye. Por lo tanto, la amplitud tanto del zitterbewegung de valle como pseudoespín es menor a medida que el gaussiano se extiende más en el espacio real.

También se observa que el zitterbewegung de pseudoespín y valle del grafeno Kek-Y son de naturaleza transitoria. Se demostró teóricamente que la amplitud de zitterbewegung de partículas relativistas localizadas se desvanece como $t \rightarrow \infty$ (Lock, 1979). Según Rusin y Zawadzki (2007), zitterbewegung ocurre siempre que haya una superposición significativa de los subpaquetes en el espacio real (los componentes $\psi_{A/B,K/K'}$, en este caso) y disminuye conforme se alejan. Esto implica que la tasa de atenuación de zitterbewegung está relacionada con la velocidad a la que los estados con helicidad y quiralidad opuestas se separan. De hecho, queda claro de la figura 19(b) que el zitterbewegung de valle se atenúa mucho más lento que el pseudoespín y que esto se debe al hecho de que $v_\tau/v_\sigma = \Delta_0$. Para $\Delta_0 = 0,1$, el zitterbewegung de valle se amortigua diez veces más lento que pseudoespín zitterbewegung y, por lo tanto, en principio sería más fácil detectar zitterbewegung experimentalmente en grafeno Kek-Y.

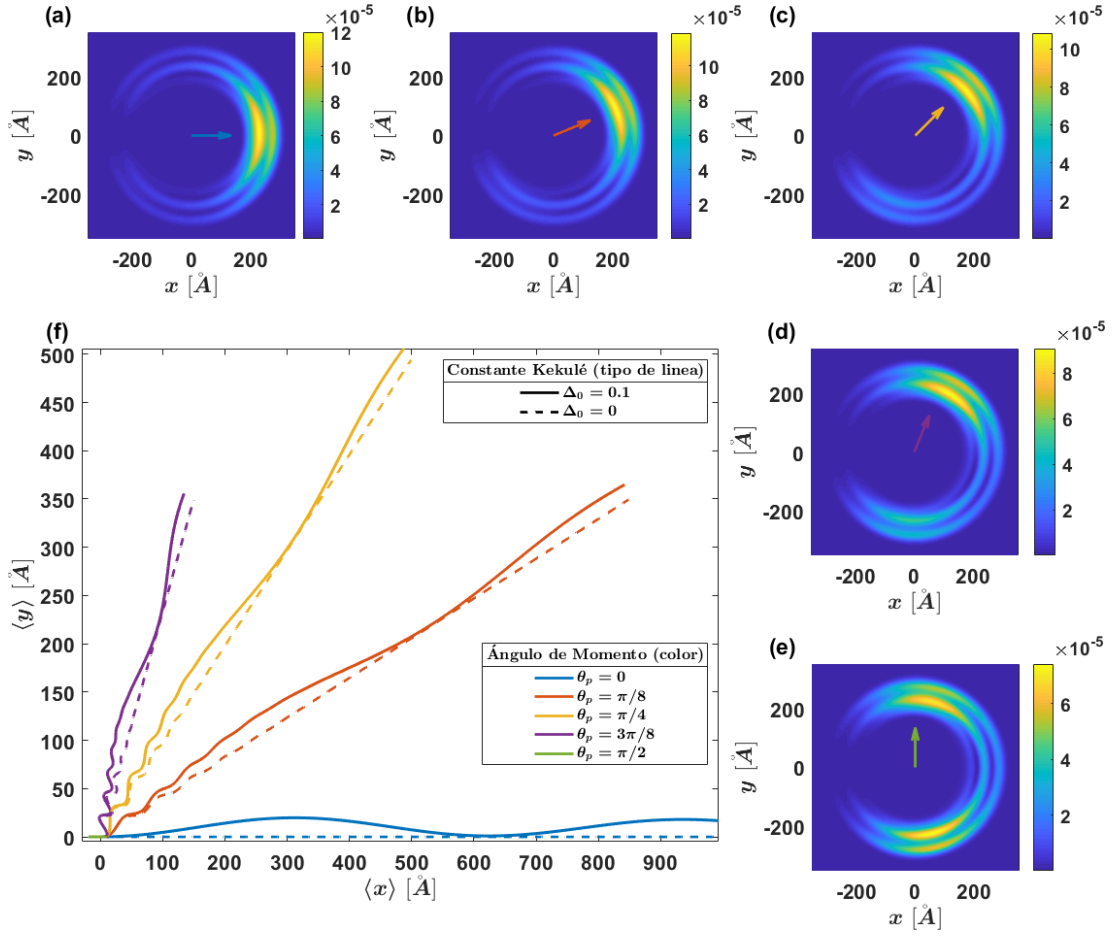


Figura 20: Dinámica de los paquetes de ondas variando la dirección de momento, donde θ_p es el ángulo de separación entre el momento y el eje horizontal. (a)-(e) Propagación de la densidad de probabilidad $|\psi|^2$ de los paquetes de ondas a $t = 25$ fs con sus respectivos vectores de momento representados con flechas centradas en el origen y la amplitud de $|\psi|^2$ es expresada según la barra de colores. (f) Trayectorias promedio de paquetes de ondas gaussianas en grafeno Kek-Y (líneas sólidas) y grafeno prístino (líneas punteadas) con el tiempo final para la integración $t_f = 110$ fs. Todos los paquetes de ondas han sido preparadas con pseudoespín e isoespín polarizados inicialmente en la dirección x positiva ($\theta_\sigma = \pi/2, \phi_\sigma = 0$) y z negativa ($\theta_\tau = \pi$), respectivamente, y $k_0 = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$

En la figura 20 se muestra la dinámica de diferentes paquetes de ondas con pseudoespín e isoespín apuntando inicialmente en la dirección x positiva ($\theta_\sigma = \pi/2, \phi_\sigma = 0$) y z negativa ($\theta_\tau = \pi$), respectivamente, y $k_0 = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$. En las figuras 20(a)-(e), se muestran las densidades de probabilidad de los paquetes de ondas a $t = 25$ fs en grafeno Kek-Y donde las flechas representan la dirección del vector de momento y el color de las flechas corresponde a un ángulo θ_p distinto según la leyenda en 20(f). En la

figura 20(f), se presentan las trayectorias promedio correspondientes de los paquetes de ondas en (a)-(e) en grafeno Kek-Y (líneas sólidas) y grafeno prístino (líneas punteadas) como referencia. Tome en cuenta que la incertidumbre en la posición se ha aumentado de $\Delta_x = 20 \text{ \AA}$ en (a)-(e) a $200 \text{ \AA}$ en (f) para visualizar mejor los zitterbewegung.

En la figura 20(a), el promedio del vector de momento del paquete de ondas está alineado con el vector de pseudoespín pero ortogonal al vector de isospín. El paquete de ondas luego se propaga en la dirección x , pero las componentes de quiralidad diestra y zurda de la densidad de probabilidad se separan por a sus diferentes velocidades de grupo. El movimiento rectilíneo promedio ($\langle \mathbf{r}(t) \rangle$) del paquete de ondas en el grafeno Kek-Y, que se muestra en 20(f) (línea sólida azul), es muy cercano a la trayectoria del mismo paquete de ondas en grafeno prístino (línea punteada azul) pues $v_\tau/v_\sigma = \Delta_0 < 1$. A medida que alejamos el vector de momento promedio de la horizontal en las figuras 20(b)-(d), la tendencia es que el paquete de ondas evolucionado en el tiempo sigue la dirección del momento. Sin embargo, los kets de pseudoespín e isoespín se pueden reescribir como una superposición de estados de pseudoespín e isoespín que son colineales con el impulso promedio. De ello se deduce que la densidad de probabilidad de los estados con quiralidad y helicidad opuestas aumenta en función de θ_p y se propaga en la dirección opuesta de $\langle \mathbf{p} \rangle$. Como resultado, las trayectorias promedio en 20(f) sigue aproximadamente la dirección del momento, la distancia radial promedio del paquete de ondas disminuye a medida que aumenta θ_p . Cuando los vectores de velocidad y momento son ortogonales, como en la figura 20(e), la posición promedio del paquete de ondas no se mueve radialmente, sino que la dinámica se describe completamente mediante zitterbewegung.

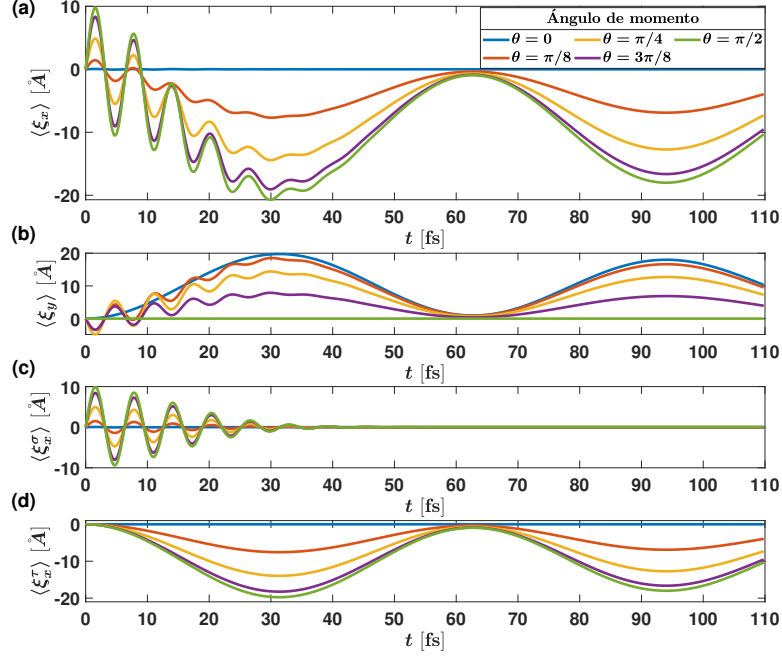


Figura 21: Valores esperados de los operadores de zitterbewegung con el pseudoespín e isoespín polarizados inicialmente en la dirección x positiva ($\theta_\sigma = \pi/2, \phi_\sigma = 0$) y z negativa ($\theta_\tau = \pi$) respectivamente, variando el ángulo polar θ_p del vector de momento ($k_0 = 0,05 \text{ Å}^{-1}$). (Superior) Zitterbewegung de pseudoespín y valle en la dirección x de los portadores de carga en grafeno Kek-Y. (Medio-superior) Zitterbewegung de pseudoespín y (Medio-inferior) Zitterbewegung de valle aislados. (Inferior) Zitterbewegung de pseudoespín y valle en la dirección y .

Se puede visualizar zitterbewegung mejor si se resta la contribución rectilínea al movimiento y se gráfica solo los operadores zitterbewegung como función del tiempo. En la figura 21, se traza la contribución oscilatoria a la posición esperada de los paquetes de ondas de la figura 20(f). En las figuras 21(a) y 21(b), se muestra el valor esperado del zitterbewegung de pseudoespín y valle en la dirección x y y ($\langle \xi_x(t) \rangle$ y $\langle \xi_y(t) \rangle$), respectivamente. En las figuras 21(c) y 21(d) se aísla el zitterbewegung de pseudoespín e isoespín en la dirección x ($\langle \xi_x^\sigma(t) \rangle$ y $\langle \xi_x^\tau(t) \rangle$).

Debido al hecho de que la densidad de probabilidad de los estados con helicidad (quiralidad) opuesta aumenta en función del ángulo entre los vectores de momento promedio y pseudoespín (isospín). Al polarizar el pseudoespín en la dirección x , el ángulo entre el momento y el pseudoespín es precisamente θ_p . En la figura 21(c) la amplitud de la oscilación a lo largo del eje x aumenta con el ángulo polar θ_p del vector de mo-

mento promedio. Sin embargo, el isoespín está inicialmente en la dirección z . Como vimos en la figura 18, la quiralidad para los estados que son múltiplos escalares de S_z^τ se determina completamente por su momento. Por lo tanto, *zitterbewegung* de valle también es una función creciente de θ_p . En la figura 20(f), se vio que el movimiento del paquete de ondas es completamente oscilatorio cuando $\theta_p = \pi/2$. Aquí, en 21, se ve que la oscilación es puramente en la dirección ortogonal al momento, específicamente la dirección x . Esto se conoce como *zitterbewegung transversal*, ya que ocurre en la dirección ortogonal a la dirección del movimiento. Se ha demostrado entonces que la amplitud de *zitterbewegung* a lo largo de un eje dado aumenta a medida que el vector de momento promedio apunta más lejos de él.

Sin embargo, hay una excepción notable en el caso del pseudoespín *zitterbewegung* en la dirección y . Desde $|\langle \mathbf{S}^\sigma \rangle| = \langle S_x^\sigma \rangle$, el término gobernante de $\xi_y^\sigma(t)$ es proporcional al operador $p_x p_y$ y por lo tanto es simétrico a lo largo de la línea 45° . La amplitud del *zitterbewegung* en este caso es una función creciente de $\pi/4 - \theta_p$. También se debe mencionar que el *zitterbewegung* de pseudoespín no desaparece por completo cuando $\theta_p = 0$. Recordando la figura 19, se estima que la amplitud del pseudoespín *zitterbewegung* longitudinal es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor que su *zitterbewegung* transversal en este caso.

5. Conclusión

Aunque la distorsión Kekule-Y rompe la degeneración del valle del grafeno prístino, la dimerización Kekule-Y del grafeno introduce una simetría de superred que es producto de las antisimetrías de subred y valle. Debido a la simetría de superred, se pueden construir un par de operadores de helicidad, uno para el pseudoespín y otro para los grados de libertad del isospín. Se mostró que estas dos helicidades son propiedades conservadas e indica que el grafeno Kek-Y obedece a una simetría de paridad. Se argumentó que esta simetría de paridad deja los modos cero de Dirac degenerados

en $p = 0$ y las partículas emergentes de baja energía en el grafeno Kek-Y conservan su comportamiento pseudo-relativista del caso prístino. Sin embargo, utilizando métodos numéricos para resolver la dinámica de paquetes de ondas gaussianas en la representación de Schrödinger, se mostró que la ruptura de la degeneración del valle debido a la dimerización Kekule-Y del grafeno permite que los paquetes de ondas se propaguen a dos velocidades de grupo distintas determinadas por sus dos helicidad.

También se analizó la dinámica en la representación de Heisenberg y se encontró que el bloqueo momento-valle introduce un zitterbewegung secundario al conocido zitterbewegung de pseudoespín que se encuentra en el grafeno prístino. De manera similar a zitterbewegung de pseudoespín, este nuevo zitterbewegung es generado por la precesión del grado de valle (τ) alrededor del momento con una frecuencia angular característica $\omega_{tau} = \Delta_0 \omega_\sigma$, donde $\Delta_0 \leq 1$ es la constante de acoplamiento Kekule y ω_σ es la frecuencia angular renormalizada del zitterbewegung de pseudoespín en grafeno Kek-Y. Mientras que el zitterbewegung de pseudoespín se debe a la interferencia entre los estados de energía positiva y negativa, este zitterbewegung de valle se debe a la mezcla de estados de valle con la misma energía.

Se ha demostrado que el zitterbewegung de valle comparte las mismas propiedades que el zitterbewegung de pseudoespín. Su amplitud aumenta a medida que aumenta el ángulo entre el isoespín y el momento, y se amortigua a cero para tiempos suficientemente grandes para paquetes de ondas. Sin embargo, su frecuencia de oscilación menor conduce a una severa disminución en la tasa de amortiguación del zitterbewegung, aproximadamente Δ_0 veces más lento que en el grafeno prístino. Por lo tanto, es más viable usar grafeno Kek-Y que otras alternativas para probar zitterbewegung.

Appendices

A. Metodología en la representación de Schrödinger

El operador de evolución temporal continuo $U(t; t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}$ se puede aproximar utilizando el operador de evolución temporal discreto

$$U(\delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H\delta t}, \quad (62)$$

donde H es el hamiltoniano y δt es la cantidad que el operador $U(\delta t)$ desplaza la función de onda en el tiempo. Para δt suficientemente pequeño, se puede calcular la función de onda a un tiempo arbitrario aplicando $U(\delta t)$ sucesivamente. Sustituyendo (39) en (62), el operador de evolución temporal para grafeno Kek-Y es

$$U = e^{-\frac{i}{\hbar}(p_x v_x + p_y v_y)\delta t} \quad (63)$$

donde $v_i = v_\sigma S_i^\sigma + v_\tau S_i^\tau$ son los operadores de velocidad de la Ec. (55) en la representación de Schrödinger.

A partir de (63), se sigue un procedimiento muy similar al de Carrillo-Bastos et al. (2018) donde utiliza la formula de Zassenhaus para evitar diagonalizar al hamiltoniano en cada paso de tiempo. La formula de Zassenhaus establece que para dos operadores no conmutativos A y B

$$e^{t(A+B)} = e^{tA}e^{tB}e^{\frac{t^2}{2}[A,B]}e^{\frac{t^3}{6}(2[B,[A,B]]+[A,[A,B]])}\dots \quad (64)$$

Entonces, se aproxima $U(\delta t)$ hasta segundo orden en δt como

$$U \approx e^{-\frac{i}{\hbar}p_x v_x \delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}p_y v_y \delta t} e^{i\frac{\delta t^2}{\hbar^2} p_x p_y [v_x, v_y]}, \quad (65)$$

donde $[v_x, v_y]$ es diagonal. Se utiliza la forma de Cayley para operadores exponenciales para obtener

$$\begin{aligned}
U(\delta t) \approx & \left(\frac{1 - \frac{i}{\hbar} p_x v_x \delta t}{1 + \frac{i}{\hbar} p_x v_x \delta t} \right) \\
& \times \left(\frac{1 - \frac{i}{\hbar} p_y v_y \delta t}{1 + \frac{i}{\hbar} p_y v_y \delta t} \right) \\
& \times \left(\frac{1 + i \frac{\delta t^2}{\hbar^2} p_x p_y [v_x, v_y]}{1 - i \frac{\delta t^2}{\hbar^2} p_x p_y [v_x, v_y]} \right). \tag{66}
\end{aligned}$$

Este método asegura la unitaridad de la densidad de probabilidad y es robusto hasta el cuarto orden en δt . Así, la función de onda dependiente del tiempo $|\psi(t + \delta t)\rangle$ se puede obtener en términos de $|\psi(t)\rangle$ a través de aplicaciones sucesivas del operador de evolución temporal como $|\psi(\delta t)\rangle = U(\delta t)|\psi(t)\rangle$. Para facilitar la implementación de este método, resulta conveniente colapsar el producto de los operadores en su forma de Cayley, definiendo

$$|z\rangle = \frac{1 + i \frac{\delta t^2}{\hbar^2} p_x p_y [v_x, v_y]}{1 - i \frac{\delta t^2}{\hbar^2} p_x p_y [v_x, v_y]} |\psi(t)\rangle, \tag{67a}$$

$$|y\rangle = \frac{1 - \frac{i}{\hbar} p_y v_y \delta t}{1 + \frac{i}{\hbar} p_y v_y \delta t} |z\rangle. \tag{67b}$$

Entonces, la función de onda desplazada en el tiempo por una cantidad δt se puede calcular como

$$|\psi(t + \delta t)\rangle = \frac{1 - \frac{i}{\hbar} p_x v_x \delta t}{1 + \frac{i}{\hbar} p_x v_x \delta t} |y\rangle, \tag{68}$$

utilizando algoritmos similares calcular los kets $|z\rangle$ y $|y\rangle$ y luego calcular $|\psi(t + \delta t)\rangle$ en el espacio definido por una malla de grafeno discretizada. Minimizamos los errores asociados con las aproximaciones de Zassenhaus y Cayley utilizando un pequeño paso de tiempo $\delta t = 0,1$ fs.

Referencias

- Andrade, E. (2018). *Estructura electrónica de bandas en nanocintas de grafeno con distorsión kekulé* (Tesis de Licenciatura no publicada). Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Baja California, 22800 Ensenada, Baja California, México.
- Andrade, E., Carrillo-Bastos, R., Pantaleón, P. A., y Mireles, F. (2020). Resonant transport in kekulé-distorted graphene nanoribbons. *Journal of Applied Physics*, 127(5), 054304.
- Avila, J., Razado, I., Lorcy, S., Fleurier, R., Pichonat, E., Vignaud, D., ... Asensio, M. C. (2013). Exploring electronic structure of one-atom thick polycrystalline graphene films: A nano angle resolved photoemission study. *Scientific reports*, 3(1), 1–8.
- Bao, C., Zhang, H., Zhang, T., Wu, X., Luo, L., Zhou, S., ... others (2021). Experimental evidence of chiral symmetry breaking in kekulé-ordered graphene. *Physical Review Letters*, 126(20), 206804.
- Barnard, A. S., y Snook, I. K. (2008). Thermal stability of graphene edge structure and graphene nanoflakes. *The Journal of chemical physics*, 128(9), 094707.
- Barut, A., y Bracken, A. (1981). Zitterbewegung and the internal geometry of the electron. *Physical Review D*, 23(10), 2454.
- Bloch, F. (1929). Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52(7), 555–600.
- Brown, L., Lochocki, E. B., Avila, J., Kim, C.-J., Ogawa, Y., Havener, R. W., ... others (2014). Polycrystalline graphene with single crystalline electronic structure. *Nano letters*, 14(10), 5706–5711.
- Carrillo-Bastos, R., Ochoa, M., Zavala, S. A., y Mireles, F. (2018). Enhanced asymmetric valley scattering by scalar fields in nonuniform out-of-plane deformations in graphene. *Physical Review B*, 98(16), 165436.

- Chamon, C. (2000). Solitons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 62(4), 2806.
- Charlier, J.-C., Blase, X., y Roche, S. (2007). Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of Modern Physics*, 79(2), 677.
- Cheianov, V., Fal'ko, V., Syljuåsen, O., y Altshuler, B. (2009). Hidden kekulé ordering of adatoms on graphene. *Solid State Communications*, 149(37-38), 1499–1501.
- Cheianov, V. V., y Fal'ko, V. I. (2006). Friedel oscillations, impurity scattering, and temperature dependence of resistivity in graphene. *Physical Review Letters*, 97(22), 226801.
- Cserti, J., y Dávid, G. (2006). Unified description of zitterbewegung for spintronic, graphene, and superconducting systems. *Physical Review B*, 74(17), 172305.
- David, G., y Cserti, J. (2010). General theory of zitterbewegung. *Physical Review B*, 81(12), 121417.
- Farjam, M., y Rafii-Tabar, H. (2009). Energy gap opening in submonolayer lithium on graphene: Local density functional and tight-binding calculations. *Physical Review B*, 79(4), 045417.
- Gamayun, O., Ostroukh, V., Gnezdilov, N., Adagideli, Í., y Beenakker, C. (2018). Valley-momentum locking in a graphene superlattice with y-shaped kekulé bond texture. *New Journal of Physics*, 20(2), 023016.
- Geim, A. K., y Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. En *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11–19). World Scientific.
- Gerritsma, R., Kirchmair, G., Zähringer, F., Solano, E., Blatt, R., y Roos, C. (2010). Quantum simulation of the dirac equation. *Nature*, 463(7277), 68–71.
- Gutierrez, C. (2015). *Visualizing ordered electronic states in epitaxial graphene* (Tesis Doctoral no publicada). Columbia University, 535 West 114th St. New York, NY, United States of America.
- Gutiérrez, C., Kim, C.-J., Brown, L., Schiros, T., Nordlund, D., Lochocki, E. B., ... Pasupathy, A. N. (2016). Imaging chiral symmetry breaking from kekulé bond

- order in graphene. *Nature Physics*, 12(10), 950–958.
- Hou, C.-Y., Chamon, C., y Mudry, C. (2007). Electron fractionalization in two-dimensional graphenelike structures. *Physical review letters*, 98(18), 186809.
- Kittel, C., McEuen, P., y McEuen, P. (1996). *Introduction to solid state physics* (Vol. 8). Wiley New York.
- Landau, L. D. (1937). Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11(545), 26–35.
- LeBlanc, L. J., Beeler, M., Jimenez-Garcia, K., Perry, A. R., Sugawa, S., Williams, R., y Spielman, I. B. (2013). Direct observation of zitterbewegung in a bose–einstein condensate. *New Journal of Physics*, 15(7), 073011.
- Lock, J. A. (1979). The zitterbewegung of a free localized dirac particle. *American Journal of Physics*, 47(9), 797–802.
- Maksimova, G., Demikhovskii, V. Y., y Frolova, E. (2008). Wave packet dynamics in a monolayer graphene. *Physical Review B*, 78(23), 235321.
- Mecklenburg, M., y Regan, B. (2011). Spin and the honeycomb lattice: lessons from graphene. *Physical review letters*, 106(11), 116803.
- Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J., y Roth, S. (2007). The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131), 60–63.
- Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., y Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 109.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666–669.
- Ochoa, M. (2015). *Dinámica de paquetes de onda electrónicos y efecto zitterbewegung en nanoestructuras* (Tesis de maestría no publicada). Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de Posgrados, edificio 'C' primer piso, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510. México, D. F..

- Peierls, R. (1935). Quelques propriétés typiques des corps solides. En *Annales de l'institut henri poincaré* (Vol. 5, pp. 177–222).
- Peierls, R. E. (1996). *Quantum theory of solids*. Clarendon Press.
- Rusin, T. M., y Zawadzki, W. (2007). Transient zitterbewegung of charge carriers in mono-and bilayer graphene, and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 76(19), 195439.
- Schliemann, J., Loss, D., y Westervelt, R. (2005). Zitterbewegung of electronic wave packets in iii-v zinc-blende semiconductor quantum wells. *Physical review letters*, 94(20), 206801.
- Schrödinger, E. (1930). *Über die kräftefreie bewegung in der relativistischen quantenmechanik*. Akademie der wissenschaften in kommission bei W. de Gruyter u. Company.
- Streitsov, S. V., y Khomskii, D. I. (2017). Orbital physics in transition metal compounds: new trends. *Physics-Uspekhi*, 60(11), 1121.
- Thaller, B. (2004). Visualizing the kinematics of relativistic wave packets. *arXiv preprint quant-ph/0409079*.
- Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical review*, 71(9), 622.
- Yang, G., Li, L., Lee, W. B., y Ng, M. C. (2018). Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and technology of advanced materials*, 19(1), 613–648.