

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATEMÁTICA**

**OSMAR DO NASCIMENTO SOUZA**

**Camadas de heteroestruturas hexagonais planas  
modeladas por grafos quânticos**

**São Carlos - SP**  
**Agosto de 2022**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATEMÁTICA**

**OSMAR DO NASCIMENTO SOUZA**

**Camadas de heteroestruturas hexagonais planas  
modeladas por grafos quânticos**

Tese apresentada ao PPGM da UFSCar como parte  
dos requisitos para a obtenção do título de Doutor  
em Matemática.

Orientação: Prof. Dr. César Rogério de Oliveira

**São Carlos - SP**  
**Agosto de 2022**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Matemática

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Osmar do Nascimento Souza, realizada em 24/08/2022.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Cesar Rogerio de Oliveira (UFSCar)

Prof. Dr. Fabio Ferrari Ruffino (UFSCar)

Profa. Dra. Alessandra Aparecida Verri (UFSCar)

Prof. Dr. Moacir Aloisio Nascimento dos Santos (UFVJM)

Prof. Dr. Silas Luiz de Carvalho (UFMG)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Matemática.

À minha irmã, Maria de Fátima (*in memoriam*).

# *Agradecimentos*

---

Agradeço eternamente a Deus por todo seu Amor, pelo dom da vida, por sua infinita Bondade e Misericórdia e por não desistir de mim, e à Maria, a Mãe de Deus, pelo seu “Sim” e por sua intercessão amorosa de mãe.

Gostaria de agradecer imensamente aos meus pais, Antônio e Luiza, por sua generosidade em estar aberto à vida permitindo que o autor, o 7º filho, viesse a este mundo; aos meus irmãos Maria Ivani, Osvaldo, Maria Hilda, Maria de Fátima, Maria Nazaré e José, e aos meus queridos sobrinhos Pedro, Laura, Verônica, Nayelle, Maria Luiza e Nádia. Enfim, sou muito agradecido a cada um da minha família pelo incentivo e, em especial, pelas orações.

Agradeço ainda aos professores da Universidade Federal de São Carlos com os quais tive a oportunidade de cursar cada disciplina e, em especial, ao Prof. César Rogério de Oliveira, pela orientação, disposição, pelos ensinamentos matemáticos e, sobretudo, por nunca recuar perante as dificuldades do trabalho e sempre orientar com paciência, bom humor e confiança. Estendo os agradecimentos aos colegas professores do curso de Matemática da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campus do Pantanal, pelo incentivo aos estudos; ao grande amigo John Adriano Silva Azeredo por seus conselhos e direcionamento espirituais; ao Winícius Jacinto Alves, Altair Santos de Oliveira Tosti, Giovana Alves, Tallyta Ananda, Marcelo Augusto, Maicom Douglas Varella Costa, Luan Barbosa, Thalyne Rocha, Ricardo Menotti, Gustavo Figueira e Lívia Massula, Nilton Mendes e aos mineiros César e Priscila por suportar pacientemente meus defeitos e pela contínua amizade; estendo ainda minha gratidão à Pastoral de Rua da Paróquia Nossa Senhora de Fátima pela aprendizagem em cada encontro da pastoral e ao Opus Dei em Ribeirão Preto pelos ensinamentos e direcionamento; ao Vinícius Lourenço da Rocha por sua disposição e auxílio nos estudos e, por fim, ao amigo Thales Fernando Vilamaior Paiva pelo companheirismo no trabalho docente, estudos acadêmicos e conversas diárias sobre questões de Fé e outras virtudes na Sala 109 no Departamento de Matemática da UFSCar.

“Há pessoas que desejam saber só por saber, e isso é curiosidade; outras, para alcançarem fama, e isso é vaidade; outras, para enriquecerem com a sua ciência, e isso é um negócio torpe; outras, para serem edificadas, e isso é prudência; outras, para edificarem os outros, e isso é caridade.” - Santo Agostinho

# Resumo

---

Iniciamos este trabalho revisando uma aplicação da teoria de grafos quânticos periódicos para modelar monocamada de materiais hexagonais com parâmetros  $\delta_a$  e  $\delta_b$  associados aos tipos de átomos distintos situados em seus vértices. Verificamos que materiais dessa natureza possuem lacunas em suas bandas espectrais e expressamos o tamanho dessa abertura em função desses parâmetros. Nos Capítulos 2 e 3, estendemos essa modelagem para bicamadas iguais, empilhadas no tipo  $AA$  e  $AA'$ , e no Capítulo 4, estudamos heteroestruturas com duas camadas mistas e os “sanduíche” grafeno-nitreto de boro hexagonal: folha de grafeno entre hBN, e hBN entre grafenos. Em cada uma dessas configurações, usamos o operador de Schrödinger com suas respectivas condições de contorno e introduzimos um parâmetro de interação fraca  $t_0$  entre as conexões de diferentes camadas. Analisamos analiticamente a relação de dispersão obtida nesses modelos quanto à existência de toques cônicos ou parabólicos e confirmamos, em modelos rigorosos, resultados conhecidos na literatura física, a saber: bicamadas de hBN não possuem cones de Dirac, porém no empilhamento  $AA$  identificamos a presença de toques parabólicos. No caso de bicamadas mistas, nosso estudo permite concluir que a inclusão de uma camada de hBN sobre uma de grafeno pode induzir um gap na folha de grafeno e expressamos a largura desse gap em função dos parâmetros  $t_0$ ,  $\delta_a$ . No estudo dos “sanduíches”, hBN-grafeno-hBN e grafeno-hBN-grafeno, para certos valores particulares dos parâmetros, verificamos que a inclusão de uma folha de grafeno entre duas de hBN não elimina o gap do hBN, mas induz uma redução na largura da lacuna espectral em uma ordem de grandeza; por outro lado, no caso grafeno-hBN-grafeno, o cone do grafeno na origem prevalece neste sanduíche, porém também provocou lacunas nos outros cones de Dirac do grafeno. Tais resultados podem ser justificados pelo fato de que, nessas heteroestruturas, os átomos de carbono terem interagido com outros átomos inequivalentes de hBN, nitrogênio e boro, provocando redução ou aumento das lacunas. Por fim, no último capítulo, consideramos grafos quânticos hexagonais e adaptamos nossa proposta para incluir um campo magnético na folha de hBN. Demonstramos que se o fluxo magnético for constante na rede hexagonal e for múltiplo racional de  $2\pi$ , então existirão

valores desse fluxo de forma que, para certas condições de contorno nos vértices (modelando o hBN), os toques cônicos na relação de dispersão do operador deixarão de existir e garantimos a existência de lacunas.

**Palavras-chave:** Grafos quânticos; Rede hexagonal; Nitreto de boro; Grafeno; Heteroestruturas; Operador de Schrodinger; Campo magnético; Cones de Dirac.

# Abstract

---

We started this work by reviewing an application of periodic quantum graph theory to model monolayer hexagonal materials with  $\delta_a$  and  $\delta_b$  parameters associated with the different types of atoms located in their vertices. We verified that materials of this nature have gaps in their spectral bands and express the size of this opening according to these parameters. In the Chapters [2](#) and [3](#), extend this modeling to equal bilayers, stacked in type  $AA$  and  $AA'$ , and in the Chapters [4](#), we studied heterostructures with two mixed layers and the “sandwich” hexagonal boron graphene-nitride: a single graphene sheet between two layers of hBN, and a single hBN sheet between two layers of graphene. In each of these configurations, we use the Schrödinger operator with its respective boundary conditions and we introduced a weak  $t_0$  interaction parameter between the connections of different layers. We analyzed initially the dispersion relationship obtained in these models regarding the existence of conical or parabolic touches and confirmed, in rigorous models, known results in the physical literature, namely: hBN bilayers do not have Dirac cones, but, in  $AA$  stacking we identified the presence of parabolic touches. In the case of mixed bilayers, our study allows us to conclude that the inclusion of an hBN layer over a graphene layer can induce a gap in the graphene sheet and we express the width of this gap according to the parameters  $t_0$  e  $\delta_a$ . In the study of “sandwiches”, hBN-graphene-hBN and graphene-hBN-graphene, for certain particular values of the parameters, we found that the inclusion of a single graphene sheet between two sheets of hBN does not eliminate the gap of the hBN, but induces a reduction in the width of the spectral gap in an order of magnitude; by on the other hand, in the case graphene-hBN-graphene, the graphene cone at the origin prevails in this sandwich, but it also caused gaps in the other Dirac cones of the graphene. Such results can be justified by the fact that, in these heterostructures, carbon atoms have interacted with other inequivalent hBN, nitrogen, and boron atoms, causing a reduction or increase of the gaps. Finally, in the last chapter, we consider hexagonal quantum graphs and we adapt our proposal to include a magnetic field in the hBN sheet. We demonstrate that if the magnetic flux is constant in the hexagonal network and is a rational multiple of  $2\pi$ , then there will be values of this

flux such that, for certain boundary conditions at the vertices (modeling the hBN), the conical touches in the operator scattering relation will cease to exist and we guarantee the existence of gaps.

**Keywords:** Quantum graphs; Hexagonal lattice; Boron nitride; Graphene; Heterostructures; Schrodinger operator; Magnetic field; Dirac cones.

# Lista de Figuras

Figura 1	Representação grafite-grafeno.	14
Figura 2	Heteroestruturas de van der Waals. Comparação de peças de Lego com materiais $2D$ , que podem ser empilhados formando heteroestruturas ligadas por forças de van der Waals (adaptado de [18]).	15
Figura 3	Bicamadas hexagonais - Vistas lateral e superior, respectivamente, dos empilhamentos tipo $AA$ e $AA'$ .	15
Figura 4	Representação de uma folha de nitreto de boro hexagonal.	17
Figura 5	Estrutura de hBN visto como um material $3D$ : em cada camada, átomos de boro e nitrogênio estão vinculados por ligações fortes, tendo ainda estas camadas ligadas por forças de van der Waals (Adaptado de [23]).	18
Figura 6	Rede hexagonal $G$ do hBN (a mesma do grafeno): o domínio fundamental $W$ e os vetores geradores da rede $E_1$ e $E_2$ .	21
Figura 7	$\alpha_N = \alpha_B = 0.2$ Cone de Dirac em $F = 0$ é formado quando os parâmetros $\alpha_N$ e $\alpha_B$ coincidem.	28
Figura 8	$\alpha_a \neq \alpha_b$ : $\alpha_a = 0.5, \alpha_b = 0.2$ ; Quando os parâmetros $\alpha_a$ e $\alpha_b$ são distintos, lacunas surgem onde havia cones de Dirac.	28
Figura 9	Visões lateral e superior, respectivamente, de material composto por duas camadas hexagonais idênticas alinhadas no tipo $AA$ .	30
Figura 10	Material composto por duas camadas hexagonais empilhadas no tipo $AA$ .	31
Figura 11	Cone de Dirac se os átomos são iguais; aqui $\alpha_a = \alpha_b = -1, t_0 = 0.3$ .	37
Figura 12	Toque parabólico; aqui $\alpha_a = -1, \alpha_b = 2t_0^2 + \alpha_a, t_0 = 0.3$ .	38
Figura 13	Gap de 0.589 na relação de dispersão na origem para $\alpha_a = -1, \alpha_b = 1, t_0 = 0.3$ .	38
Figura 14	As curvas se interceptam, mas não há toques parabólicos nem cônicos: $\alpha_a = -1, \alpha_b = -0.9, t_0 = 0.3$ .	38
Figura 15	Cone de Dirac, $\alpha_a = 0.25$ e $\alpha_b = 0.09$ .	42
Figura 16	Toque Parabólico, $\alpha_a = 0.25$ e $\alpha_b = -0.09$ .	42

Figura 17	Lacunas: à esquerda com $\alpha_a = \alpha_b = -1$ ; à direita com $\alpha_a = 1$ e $\alpha_b = -1$ .	42
Figura 18	Empilhamento $AA'$ de duas camadas hexagonais com 2 átomos distintos nos vértices, como no hBN. Vistas lateral e superior, respectivamente.	44
Figura 19	Bicamadas hexagonais com 2 átomos distintos nos vértices. Os vértices do tipo- $A$ são representados pela cor vermelha, e os do tipo- $B$ , pela cor azul.	45
Figura 20	Dois cones de Dirac quando os átomos são iguais; $\alpha_a = \alpha_b = -1$ , $t_0 = 0.3$ .	48
Figura 21	Gaps se os átomos são distintos; $\alpha_b = 1$ , $\alpha_a = -1$ , $t_0 = 0.3$ .	49
Figura 22	Uma heteroestrutura de van der Waals com duas camadas: vistas lateral e superior, respectivamente.	51
Figura 23	Domínio fundamental $W$ de uma bicamada de heteroestrutura formado por 8 arestas e 4 vértices.	52
Figura 24	Lacunas na relação de dispersão de hBN-grafeno; $t_0 = 0.3$ , $\alpha_a = -1$ .	54
Figura 25	Maior interação entre as camadas ( $t_0 = 1$ ), provoca aumento da lacuna; $\alpha_a = -1$ .	55
Figura 26	O sanduíche hBN-Grafeno-hBN: visões lateral e superior, respectivamente.	56
Figura 27	Lacunas na origem para $t_0 = 0.3$ , $\alpha_B = -\alpha_N = 1$ , $\alpha_C = 0$ . A inclusão de uma folha de grafeno entre duas de hBN não elimina a lacuna em $F = 0$ , mas provoca uma redução na largura da abertura de $\approx 0.65$ em duas camadas de hBN para $\approx 0.074$ .	58
Figura 28	Lacunas em $F = 0$ de $\approx 0.00483$ (a menor) para $t_0 = 0.3$ , $\alpha_B = -\alpha_N = 0.1$ , $\alpha_C = 0$ .	58
Figura 29	Lacunas em $F = 0$ de $\approx 0.00324$ , $\approx 0.00647$ (figura auxiliar menor ao lado) e $\approx 0.04497$ para $t_0 = 0.3$ , $\alpha_B = -\alpha_N = 0.01$ , $\alpha_C = 0$ .	59
Figura 30	Vistas lateral e superior, respectivamente, do sanduíche Grafeno-hBN-Grafeno.	59
Figura 31	Presença de cinco toques cônicos na interação de átomos equivalentes, isto é, $\alpha_B = \alpha_N = 0 = \alpha_C$ , $t_0 = 0.3$ .	61

Figura 32	$\alpha_B = -\alpha_N = 1$ e $t_0 = 0.3$ . Formação de lacuna em quatro dos cinco cones devido à interação dos átomos de carbono com outros inequivalentes de hBN, sendo a menor delas de $\approx 0.07684$ . Um cone do grafeno sempre prevalece neste tipo de sanduíche para quaisquer valores dos parâmetros $\alpha_B, \alpha_N$ .	61
Figura 33	$\alpha_B = -\alpha_N = 0.1$ e $t_0 = 0.3$ . Prevalência do cone do grafeno: curvas vermelha e verde.	62
Figura 34	$\alpha_B = -\alpha_N = 0.01$ e $t_0 = 0.3$ . O cone do grafeno sempre é mantido, enquanto lacunas são provocadas nos demais pontos, sendo a menor delas (figura auxiliar menor ao lado) de $\approx 0.00314$ .	62
Figura 35	O domínio fundamental $W_\square$ e os vetores geradores $E_1$ e $E_2$ da rede $\square$ . Para $q = 1$ , o período da rede $\square$ coincide com o do operador $H$ .	72
Figura 36	Para $q = 1$ , o cone é mantido em $(\theta_1, \theta_2) \in [0, \pi) \times [-\pi, \pi)$ para $\alpha_N = \alpha_B$ . Aqui $\alpha_B = \alpha_N = -1$ .	73
Figura 37	Período do operador $\Delta_\beta$ para $q = 2$ .	74
Figura 38	Para $q = 2$ , o cone é mantido em $(\theta_1, \theta_2) \in [0, \frac{\pi}{2}) \times [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ para $\alpha_N = \alpha_B$ , conforme o esperado, pois nesse caso, $\alpha(v)$ é uma constante.	76
Figura 39	Representação gráfica das raízes $\eta_{\pm}^{\pm}$ com $\alpha_B = 1, \alpha_N = -1$ . Para $q = 2$ , em $(\theta_1, \theta_2) \in [0, \frac{\pi}{2}) \times [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ o cone não é mantido para $\alpha_N = -\alpha_B$ , ou seja, para $\alpha(v)$ não constante, a relação de dispersão do operador possui uma lacuna (aberta).	76

# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>13</b>
<b>1 Preliminares</b>	<b>20</b>
1.1 Monocamadas	20
1.2 Teoria de Floquet	22
<b>2 Estruturas do tipo <math>AA</math></b>	<b>30</b>
2.1 Estrutura com duas folhas idênticas	31
2.2 Análise da relação de dispersão	35
2.3 Análise e conclusões	39
2.4 Apêndice: o parâmetro $t_0$	39
<b>3 Estruturas do tipo <math>AA'</math></b>	<b>44</b>
3.1 Estrutura com duas folhas idênticas	44
3.2 Análise da relação de dispersão	47
3.3 Análise e conclusões	49
<b>4 Heteroestruturas</b>	<b>51</b>
4.1 Bicamadas distintas	51
4.1.1 Análise da relação de dispersão	53
4.2 Tricamadas distintas	56
4.2.1 O caso hBN-Grafeno-hBN	56
4.2.2 O caso Grafeno-hBN-Grafeno	59
4.3 Análise e conclusões	62
<b>5 Monocamadas hexagonais com campo magnético</b>	<b>64</b>
5.1 Potencial magnético	64
5.2 Grafeno e nitreto de boro com campo magnético	69
5.3 Análise e conclusões	77
<b>6 Considerações finais</b>	<b>79</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>80</b>

# Introdução

---

Entre as muitas características e motivações para o estudo do grafeno, estão o fato de ele ser um material altamente resistente (mais inclusive do que o diamante!), excelente condutor elétrico e térmico, bem como é um forte candidato a substituir o silício e a revolucionar a indústria tecnológica, além de ser base para outros materiais, como o grafite (ponta de lápis) que é formado por várias camadas de grafeno (veja a Figura [1](#)); referências básicas, incluindo aspectos históricos desse importante material são [\[7, 22\]](#). Entretanto, talvez a mais importante propriedade do grafeno seja a presença de cones de Dirac localizados em um número finito de pontos na zona de Brillouin, chamados *pontos de Dirac*, os quais são de particular importância para a descrição das propriedades eletrônicas deste material. Eles localizam-se exatamente onde a banda de valência e a banda de condução do grafeno se tocam, e tal toque ocorre de forma cônica.

Vale a pena mencionar que a presença de um cone de Dirac nas relações de dispersão indica que, na correspondente região de energia, o comportamento de um elétron no material seria descrito, de forma efetiva, por um operador de Dirac unidimensional, o que levaria a comportamentos relativísticos desse elétron, justificando a grande condução do grafeno e outros materiais em que tais cones estão presentes. Veja, por exemplo, [\[7, 22\]](#) e, para um tratamento matemático desse fenômeno num modelo contínuo, [\[15\]](#), o qual foi discutido em detalhes por Fefferman e Weinstein [\[14\]](#) e, sendo tecnicamente muito mais complicado do que o modelo por grafos, torna-se mais difícil para generalizações a heteroestruturas e várias camadas (nosso principal objetivo nesta Tese). O primeiro estudo a prever os cones de Dirac no grafeno não é recente, foi de Wallace [\[36\]](#), usando aproximações tight-binding e publicado em 1947; contudo, o manejo experimental desse material “bidimensional” só ocorreu em 2004, o que resultou no prêmio Nobel de física de 2010 para dois de seus autores, após estes terem isolado o grafeno experimentalmente, fato que impulsionou o crescimento no interesse em estudar esse material.

Em síntese, a monocamada de grafeno é um semimetal e, portanto, ela não tem um gap intrínseco e isso limita o número de aplicações possíveis. Desse modo, tal material não pode servir sozinho como um transistor, pois a eletricidade fluirá constantemente, isto é, não pode desligar o fluxo de eletricidade como o fazem outros materiais como o silício. A ausência de lacuna (gap) entre as bandas de condução e de valência para o grafeno, com a presença dos pontos de Dirac, leva a dificuldades em usá-lo em sistemas eletrônicos e transístores, pois ele “nunca desliga”. Com isso, algumas maneiras de induzir um gap em monocamada de grafeno têm sido exploradas.

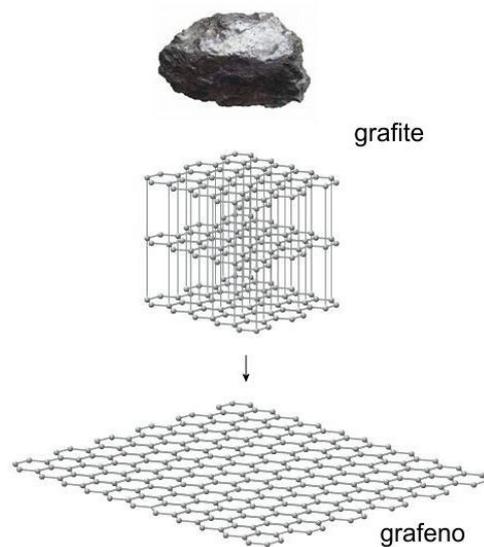


Figura 1: Representação grafite-grafeno.

Por outro lado, sabe-se que monocamada de nitreto de boro hexagonal – o qual no decorrer deste trabalho denotaremos por hBN – apresenta uma grande lacuna entre as bandas de valência e de condução, caracterizando-se como isolante. Em [19], os autores propuseram considerar empilhamentos grafeno-nitreto de boro hexagonal (a interação entre camadas é de van der Waals) como uma maneira de induzir lacunas no grafeno. Mencionamos aqui outra possibilidade bastante promissora, as duas camadas de grafeno “twisted” (veja [35] e referências lá citadas) a qual inclui outros aspectos de interesse, mas não será abordada aqui.

Notamos que a diferença entre as distâncias de átomos vizinhos nas formas hexagonais do grafeno e de hBN é da ordem<sup>1</sup> de apenas 2%, a qual será desprezada na modelagem que faremos nesta Tese. Como no grafeno, a interação entre folhas de hBN é também bastante fraca.

A partir de certos materiais bidimensionais, podem-se criar diferentes heteroestruturas, as quais essencialmente consistem em usar um material  $2D$  (de fato uma folha com um átomo de espessura) como base e adicionar sobre ele outro material bidimensional. A pilha resultante representa um material artificial montado em uma sequência escolhida, conforme a Figura 2. Ligações (fortes) covalentes ocorrem entre átomos da mesma camada, proporcionam estabilidade no plano dos materiais  $2D$ , enquanto as forças fracas entre átomos de camadas sobrepostas (ligações de van der Waals) mantêm o empilhamento unido. Esses materiais empilhados são chamados de *heteroestruturas de van der Waals* e a possibilidade de produzi-los foi demonstrada experimental e recentemente [16]. No decorrer deste trabalho, quando nada for dito, usaremos apenas o termo heteroestrutura para nos referir às heteroestruturas de van der Waals.

<sup>1</sup>Mais precisamente, a distância entre dois átomos adjacentes na rede hexagonal é 0.142nm no grafeno e 0.145nm no hBN (veja [18] e Figura 5)

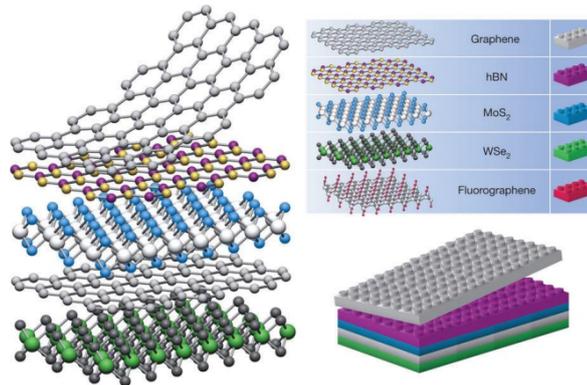


Figura 2: Heteroestruturas de van der Waals. Comparação de peças de Lego com materiais  $2D$ , que podem ser empilhados formando heteroestruturas ligadas por forças de van der Waals (adaptado de [18]).

Trabalhos teóricos e numéricos indicam que as propriedades eletrônicas do grafeno podem ser moduladas quando consideradas essas heteroestruturas formadas por grafeno-hBN para certas configurações de empilhamentos (que podem levar a dispositivos de grafeno-hBN com mobilidades diferenciadas [28]), de modo que seja possível prever a abertura de gaps na estrutura eletrônica do grafeno já que na nova estrutura grafeno-hBN existem dois tipos de átomos gerando diferentes potenciais, tornando os átomos de carbono inequivalentes, isto é, tais átomos passam a interagir com outros átomos diferentes do carbono e de naturezas distintas, como o nitrogênio e boro.

Há diversas formas de empilhar  $n$ -camadas de materiais  $2D$  de formato hexagonais, como o grafeno ou nitreto de boro; a saber, empilhamento tipo  $AB$  (também conhecido como Bernal) e  $AB'$ , entretanto aqui destacamos as configurações  $AA$  e  $AA'$ , conforme a Figura 3, em que dois átomos das sub-redes  $A$  e  $B$  da camada inferior (rotulados por  $A_1$  e  $B_1$ , respectivamente) e os dois átomos das sub-redes  $A$  e  $B$  da camada superior (rotulados por  $A_2$  e  $B_2$ , respectivamente) são pontos localizados nos vértices do hexágono, que diremos ser vértice do tipo- $A$  e vértice do tipo- $B$ , respectivamente.

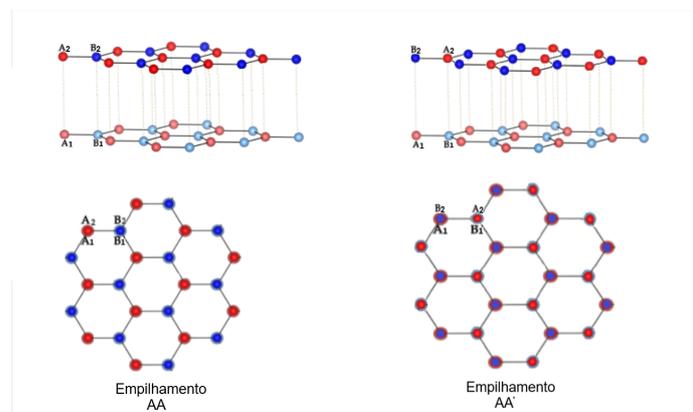


Figura 3: Bicamadas hexagonais - Vistas lateral e superior, respectivamente, dos empilhamentos tipo  $AA$  e  $AA'$ .

- Empilhamento do tipo  $AA$ : todos os vértices estão alinhados de modo que sobre um vértice do tipo- $A$  localiza-se um do tipo- $A$ ; e sobre um vértice do tipo- $B$  localiza-se um do tipo- $B$ .
- Empilhamento do tipo  $AA'$ : todos os vértices estão alinhados de modo que sobre um vértice do tipo- $A$  localiza-se um do tipo- $B$ , e sobre um vértice do tipo- $B$  localiza-se um do tipo- $A$ .<sup>2</sup>

Em [32] foi estudada a caracterização espectral e existência de cones de Dirac, utilizando modelos de grafos quânticos periódicos, ou ainda, por meio do operador de Schrödinger com condição de vértice de Neumann, foram modeladas uma folha de grafeno, bem como duas e três camadas de grafeno empilhadas no tipo  $AB$  e também  $n$ -folhas de grafeno no empilhamento  $AA$ . O estudo concluiu que  $n$ -camadas de grafeno possuem cones de Dirac se alinhadas no tipo  $AA$  e três folhas no  $AB$ , porém apresentam apenas toques parabólicos em bicamadas  $AB$ .

No estudo de Giovannetti et al. [19], para duas folhas de nitreto de boro foi fixado o alinhamento  $AA'$  - ou seja, todos os vértices estão alinhados de modo que sobre um átomo de boro considerou-se um de nitrogênio e vice-versa - e então se adicionou uma camada de grafeno sobre a bicamada de hBN, de modo que o trabalho analisou a interação apenas entre camadas dos materiais distintos, isto é, entre grafeno e hBN. Ainda em [19], foram realizados estudos usando o método *ab initio*<sup>3</sup> *density functional calculations* e encontradas numericamente as energias como função da distância entre a folha de grafeno e a anterior de hBN. Também foram encontradas lacunas (gaps) entre as bandas de condução e valência (ou seja, sem pontos de Dirac); concluíram também que as folhas de hBN induziram esse gap no grafeno. Além disso, foram calculados os valores dessas lacunas como função da distância mencionada acima. Os autores concluem que o aparecimento dessas lacunas oferecem um potencial para se montar sistemas eletrônicos baseados nessas configurações.

Em relação a outros resultados matemáticos na literatura, modelos de grafos quânticos para o grafeno também foram explorados em [33, 17]. No caso do empilhamento  $AA$  do grafeno, em qualquer número de camadas, a presença de cones de Dirac foi matematicamente demonstrada em [33, 17], em estudos que se concentraram na (ir)reduzibilidade das relações de dispersão; outra demonstração pode ser obtida adaptando-se os elegantes argumentos de simetria de [4], originalmente para o modelo contínuo de uma camada de Fefferman e Weinstein acima citados. Complementamos reforçando que, ainda no caso  $AA$  para o grafeno (com condições de contorno de Neumann), e incluindo o grafite, os cones foram demonstrados em [32, 9], mas supondo que o parâmetro de interação entre camadas,  $t_0$ , fosse suficientemente pequeno. No caso de empilhamento  $AB$ , os cones foram matematicamente discutidos [8] apenas nos casos de três camadas (com existência de cones, independentemente do valor do parâmetro de interação) e duas camadas (ausência de cones e presença toques parabólicos).

<sup>2</sup>Repare que para bicamadas de grafeno, os empilhamentos tipos  $AA$  e  $AA'$  coincidem.

<sup>3</sup>Método de primeiros princípios

Tendo isso em vista, nossa proposta de estudo aqui é considerar modelos por grafos quânticos [5] (que simplificam tecnicidades e resultam em vários resultados analíticos rigorosos) de heteroestruturas com bi e tricamadas idênticas ou mistas, como camadas de nitreto de boro juntamente com grafeno. Em especial, nosso trabalho, por meio de uma abordagem matemática, além de contemplar (dentro das devidas simplificações) sistemas encontrados em laboratórios e na natureza, pode dar um passo além e analisar a possível presença de Cones de Dirac em heteroestruturas com duas e três camadas mistas ainda não discutidas na literatura (até onde sabemos): grafeno-hBN, “sanduíches” formados por grafeno entre duas folhas de nitreto de boro hexagonal, e hBN entre duas folhas de grafeno.

Motivados por estruturas dessa natureza propomos analisar analiticamente a existência ou não de toques nas relações de dispersão dos operadores associados a várias configurações. Esses toques podem ser caracterizados como cones de Dirac ou toques parabólicos. Intuitivamente, um cone de Dirac<sup>4</sup> é um ponto no qual duas bandas espectrais se tocam linearmente — pelo menos em uma aproximação de primeira ordem — enquanto que um toque parabólico é um ponto em que duas bandas espectrais se tocam suavemente, de modo parabólico.

Em [26], uma camada de grafeno foi modelada por meio de um grafo quântico periódico de Schrödinger com condição de vértice de Neumann, ou seja, em termos da condição Robin (1.2) com parâmetro  $\delta_v = 0$  para todos os vértices, enquanto em [32, 8, 9] tal modelagem é feita considerando  $n$  folhas de grafeno. Assim como em [32], aqui também usaremos uma condição de contorno mais geral, ou seja, uma constante não necessariamente nula  $\delta_v$  nos vértices, para modelar o mesmo tipo de átomo (diferentes tipos de átomos serão modelados por diferentes valores de  $\delta_v$ ).

A Figura 4 ilustra o nitreto de boro hexagonal bidimensional com estrutura hexagonal composta por átomos de nitrogênio e boro em seus vértices. Vamos dizer que os átomos de nitrogênio estão situados nos vértices do tipo- $A$ , enquanto os átomos de boro estão nos vértices do tipo- $B$ . Assim, usamos valores diferentes do parâmetro  $\delta_v$  na condição Robin (1.2) como uma maneira de distinguir esses átomos no modelo: se  $\delta_v$  for um vértice do tipo- $A$  (ou tipo- $B$ ), escolhemos  $\delta_v = \delta_a$  (ou  $\delta_v = \delta_b$ ), com  $\delta_a \neq \delta_b$ .

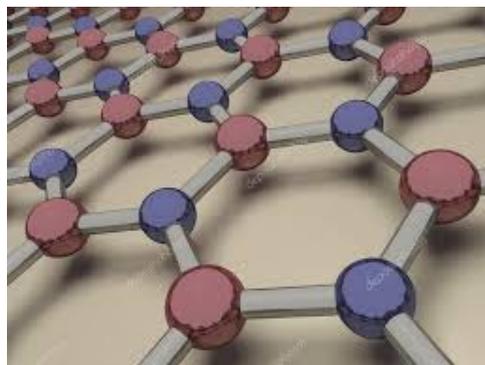


Figura 4: Representação de uma folha de nitreto de boro hexagonal.

<sup>4</sup>No capítulo 1, apresentamos a definição mais precisa de cones de Dirac; veja (1.2.1)

Por outro lado, o hBN visto como um sólido tem uma estrutura em camadas semelhante ao grafite<sup>5</sup> e é descrito por camadas sequenciais empilhadas na forma  $AA'$ , estando as camadas localizadas precisamente uma sobre as outras, Figura 5.

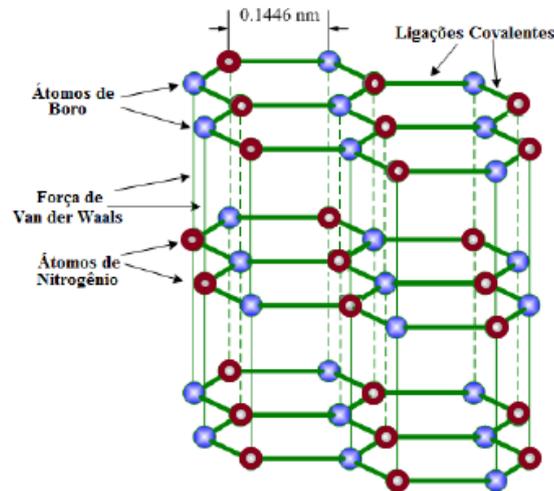


Figura 5: Estrutura de hBN visto como um material 3D: em cada camada, átomos de boro e nitrogênio estão vinculados por ligações fortes, tendo ainda estas camadas ligadas por forças de van der Waals (Adaptado de [23]).

Entretanto, para efeito de nossa proposta de trabalho, focaremos na análise nas configurações pertinentes à motivação de estudo: modelos da forma  $AA$  e  $AA'$  para duas folhas de materiais em formato hexagonal, como o hBN e grafeno, duas e três camadas distintas. Tendo isso em mente, no Capítulo 1, apresentamos detalhadamente conceitos básicos e necessários que podem ser aplicados para modelar uma folha de hBN (e conseqüentemente o grafeno); nos Capítulos 2 e 3, abordamos configurações do tipo  $AA$  e  $AA'$  para duas camadas 2D idênticas com dois tipos diferentes de átomos na rede hexagonal e, então, no Capítulo 4 estudamos esses casos para duas folhas distintas, as heteroestruturas; em particular, nas suas duas últimas seções, atacamos o problema central deste trabalho: heteroestruturas de van der Waals com três camadas distintas que, em particular, podem ser aplicadas ao “sanduíche” grafeno-hBN, o qual contribui com a discussão vigente a respeito da produção de materiais compostos por grafeno e nitreto de boro hexagonal, a qual ainda é um ponto de debate e não resolvido, com resultados conflitantes na literatura [37].

Por fim, no último capítulo desta tese, motivados pelos trabalhos [2] e [3], em que se consideram grafos quânticos como modelo para o grafeno em campo magnético, estudamos a presença de cones de Dirac no modelo de uma camada de nitreto de boro hexagonal com campo magnético. Em [3], demonstra-se que, considerando o modelo do grafeno (sempre por grafos quânticos partindo-se da condição de contorno com  $\delta_v = 0$  em todos os vértices), se o fluxo

<sup>5</sup>O nitreto de boro hexagonal, devido à sua estrutura em camadas, similar à do grafite, também é chamado “grafite branco”, porém possui algumas propriedades inteiramente distintas do grafite; fato que desperta o interesse científico em estudá-lo, inclusive nosso próprio interesse.

magnético  $\phi$  for múltiplo racional de  $2\pi$ , então o espectro contínuo é absolutamente contínuo e em [2] que há cones de Dirac nestes casos; e se  $\phi$  for múltiplo irracional, o espectro contínuo é singular contínuo com medida de Lebesgue nula [3]. Neste contexto, demonstraremos que se o fluxo magnético for constante na rede hexagonal  $\diamond$  e da forma  $\phi = 2\pi \frac{p}{q}$  (múltiplo racional de  $2\pi$ ), então existirão valores inteiros  $p$  e  $q$  de forma que não será possível garantir a existência de cones na relação de dispersão do operador, ou ainda, mostraremos que para certos valores de contorno nos vértices (modelando o nitreto de boro com campo magnético), os toques cônicos na relação de dispersão do operador deixarão de existir de modo que garantimos a existência de lacunas.

Antes de prosseguirmos, enfatizamos que este é um trabalho de matemática com viés aplicado. Tendo isto em vista, algumas vezes misturamos a nomenclatura<sup>6</sup> de diferentes áreas, o que consideramos natural.

---

<sup>6</sup>Por exemplo, quando for referido no texto o termo **nitreto de boro hexagonal**, estamos nos referindo não necessariamente a hBN, que é um material real, mas sim a uma simples proposta de modelagem para retratá-lo.

# Preliminares

Iniciamos este capítulo com um breve resumo da estrutura hexagonal que descreve uma única folha de materiais bidimensionais como grafeno e nitreto de boro, conforme já foram abordados em [26] (que se baseou em [1]) e [32], respectivamente, nos quais também são apresentados conceitos e resultados preliminares para o desenvolvimento deste trabalho.

## 1.1 Monocamadas de nitreto de boro e grafeno

Grafos quânticos são grafos métricos com um operador auto-adjunto em cada aresta; são variedades singulares unidimensionais juntamente com operadores diferenciais auto-adjuntos definidos sobre eles. Apresentamos então, nesta seção, a construção do grafo quântico que pode ser proposto para representar uma única camada hexagonal dos materiais grafeno e hBN. Em especial, de modo semelhante aos trabalhos desenvolvido em [32, 10], focaremos, por instante, em configurações compostas por uma folha de nitreto de boro hexagonal. Destacamos que em [32, 10] o operador de Dirac foi usado nos vértices, enquanto que aqui usaremos o de Schrödinger.

Sejam  $E_1 = \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$  e  $E_2 = (0, \sqrt{3})$  vetores em  $\mathbb{R}^2$  e os pontos  $A = (0, 0)$ ,  $B = (1, 0)$ . Considere a rede triangular  $r = \mathbb{Z}E_1 \oplus \mathbb{Z}E_2$  e as sub-redes  $r_A = r + A$  e  $r_B = r + B$ . Então a rede hexagonal  $G$  que descreve uma folha de nitreto de boro é dada por

$$G = r_A \cup r_B = \left\{ x \in \mathbb{R}^2 : x = p_1 E_1 + p_2 E_2 + z, z \in W \right\},$$

sendo  $p = (p_1, p_2) \in \mathbb{Z}^2$  e  $W = \{f, g, h, v_1, v_2\}$  o **domínio fundamental da rede** da  $G$ , o qual é o conjunto no qual os dois vértices  $v_1, v_2$  e as três arestas  $f, g$  e  $h$  são direcionados convenientemente, conforme a Figura 6. Em geral, um domínio fundamental é o menor domínio (não único) em que se recupera toda a rede a partir de translações pelos vetores  $E_1$  e  $E_2$  da base (geradores).

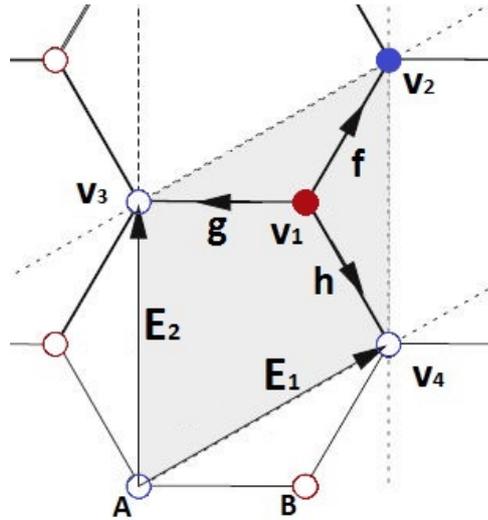


Figura 6: Rede hexagonal  $G$  do hBN (a mesma do grafeno): o domínio fundamental  $W$  e os vetores geradores da rede  $E_1$  e  $E_2$ .

Enfatizamos que em toda nossa modelagem, sempre estamos admitindo que todas as arestas, tanto horizontais como verticais, tem comprimento 1. Em particular, para o grafeno considera-se que os átomos de carbono estão localizados nos vértices de  $G$  e as ligações covalentes são representadas por arestas de comprimento 1; enquanto para o nitreto de boro, os vértices são intercalados com átomos de nitrogênio ( $N$ ) e átomos de boro ( $B$ ) – mais precisamente, um tipo de átomo na sub-rede  $r_A$  e o outro na  $r_B$  –, e com arestas também supostas de comprimento 1.

Denotaremos, respectivamente, por  $\mathcal{E}(G)$  e  $\mathcal{V}(G)$  o conjunto das arestas e o conjunto dos vértices de  $G$ . Identificamos cada aresta com o intervalo  $[0, 1]$ , de modo que induzimos de  $[0, 1]$  uma métrica em  $G$  e então podemos considerar  $G$  mergulhado em  $\mathbb{R}^2$ . Logo,

- temos uma medida natural em  $G$ , denotada por  $dx$ ;
- podemos definir funções em  $G$ , denotadas por  $u = \{u_e\}_{e \in \mathcal{E}(G)}$ ;
- podemos diferenciar e integrar funções em  $G$ .

Define-se também o espaço de Hilbert:

$$L^2(G, \mathbb{C}) = \bigoplus_{e \in \mathcal{E}(G)} L^2(e, \mathbb{C}), \quad \text{com } L^2(e, \mathbb{C}) \approx L^2([0, 1], \mathbb{C}).$$

Note que

$$u \in L^2(G, \mathbb{C}) \Leftrightarrow \|u\|_{L^2(G, \mathbb{C})}^2 := \sum_{e \in \mathcal{E}(G)} \|u_e\|_{L^2(e, \mathbb{C})}^2 < \infty.$$

Assim, neste trabalho, um grafo quântico é um grafo métrico  $G$  munido de um operador diferencial  $H$  agindo em  $L^2(G, \mathbb{C})$ , e com condições de contorno nos vértices de modo que  $H$  seja auto-adjunto. Em cada  $e \in \mathcal{E}(G)$ , considera-se o operador diferencial de Schrödinger,

$$Hu_e = -\Delta u_e + q_0 u_e, \quad (1.1)$$

com  $q_0 : [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$  função par (em relação ao centro  $x = \frac{1}{2}$ ) e contínua, isto é,  $q_0(x) = q_0(1 - x)$  em  $[0, 1]$ ; e

1.  $\text{dom}(H) \subset \mathcal{H}^2(G, \mathbb{C})$  (Espaço de Sobolev em  $G$ );
2.  $\sum_{e \in \mathcal{E}(G)} \|u_e\|_{\mathcal{H}^2(e, \mathbb{C})}^2 < \infty$ ;
3. *Condição de Robin no vértice*

$$\begin{cases} (i) & u_{e_1}(v) = u_{e_2}(v), \quad \forall e_1, e_2 \in \mathcal{E}_v(G) \text{ (Continuidade nos vértices)} \\ (ii) & \sum_{e \in \mathcal{E}_v(G)} u'_e(v) = \delta_v u(v), \quad \text{(Fluxo Total)} \end{cases} \quad (1.2)$$

com  $\delta_v$  um número real,  $\mathcal{E}_v(G)$  o conjunto das arestas tais que  $v$  é vértice comum, e  $u'_e(v)$  a derivada de  $u_e$  ao longo de  $e$  no vértice  $v$ , a qual é positiva se  $v$  for vértice inicial de  $e$ , e negativa caso contrário. Quando o contexto estiver claro, omitiremos o subscrito “ $e$ ” para simplificar a notação.

## 1.2 Teoria de Floquet

Para cada quasimomento  $\theta = (\theta_1, \theta_2)$  na zona Brillouin  $B = [-\pi, \pi]^2$ , existem operadores de Floquet,  $H(\theta) = -\Delta + q_0$ , agindo no domínio fundamental  $W$ , satisfazendo (1.2) e a **condição cíclica de Floquet para operadores periódicos**:

$$u(x + p_1 E_1 + p_2 E_2) = e^{ip \cdot \theta} u(x) = e^{i(p_1 \theta_1 + p_2 \theta_2)} u(x), \quad (1.3)$$

para todo  $p = (p_1, p_2) \in \mathbb{Z}^2$  e  $x \in G$ . Sabe-se que  $H^\theta$  tem espectro puramente discreto [25], ou seja,  $\sigma(H(\theta)) = \{\lambda_k(\theta)\}_{k \geq 1}$ , com  $\lambda_1(\theta) \leq \lambda_2(\theta) \leq \dots \leq \lambda_k(\theta) \leq \dots \rightarrow \infty$ , quando  $k \rightarrow \infty$ .

Chamamos de **relação de dispersão** à união das imagens das funções  $\theta \mapsto \{\lambda_k(\theta)\}_{k \geq 1}$ . Da Teoria de Floquet [12, 24, 31], sabemos que o espectro do operador de Schrödinger  $H$  definido em (1.1),  $\sigma(H)$ , é dado por

$$\sigma(H) = \bigcup_{\theta \in B} \sigma(H(\theta)). \quad (1.4)$$

Com isso, por (1.4), para obter  $\sigma(H)$  basta determinar  $\sigma(H(\theta))$ , isto é, o problema de espectro de  $H$  no grafo periódico é transferido para o espectro de  $H(\theta)$  em um domínio fundamental, de modo que temos de resolver o problema de autovalores

$$H(\theta)u = \lambda u, \quad (1.5)$$

com  $\lambda \in \mathbb{R}$ ,  $u \in \text{dom}(H(\theta))$ ,  $\theta \in B$ , sendo  $u \in L^2(W)$  uma função não-trivial que cumpre a condição de fronteira (1.2).

Como cada aresta  $e \in \mathcal{E}(G)$  está identificada com o intervalo  $[0, 1]$ , temos as relações  $v_1 \sim 0$  e  $v_i \sim 1$ , sendo  $v_1, v_i$  os vértices, para  $i = 2, 3, 4$ , conforme a Figura 6. Logo, escrevemos as condições de continuidade no vértice ( $i$ ) em (1.2) e a condição cíclica (1.3) no domínio fundamental  $W$ , ou seja,

$$\begin{cases} u_{a_1}(1) = u(v_2) = u(v_3 + E_1) = e^{i\theta_1}u(v_3) = e^{i\theta_1}u_{a_2}(1) \\ u_{a_1}(1) = u(v_2) = u(v_4 + E_2) = e^{i\theta_2}u(v_4) = e^{i\theta_2}u_{a_3}(1) \end{cases}. \quad (1.6)$$

Para exemplificar o exposto até aqui, vamos brevemente revisar a modelagem (proposta em nosso grupo de pesquisa) de uma folha de nitreto de boro, a qual conseqüentemente também se aplica a uma folha de grafeno para escolhas particulares de parâmetros, de modo que mais detalhes podem ser conferidos em [32, 26]. Usando (1.6), podemos reescrever as condições (1.2) e cíclica de Floquet (1.3) em  $W$  como

$$\begin{cases} u_{a_1}(0) = u_{a_1}(0) = u_{a_1}(0) =: A_1 \\ u'_{a_1}(0) + u'_{a_2}(0) + u'_{a_3}(0) = \delta_a A_1 \\ u_{a_1}(1) = e^{i\theta_1}u_{a_2}(1) = e^{i\theta_2}u_{a_3}(1) =: B_1 \\ -u'_{a_1}(1) - e^{i\theta_1}u'_{a_2}(1) - e^{i\theta_2}u'_{a_3}(1) = \delta_b B_1 \end{cases}. \quad (1.7)$$

Considere o operador auxiliar Schrödinger–Dirichlet  $H^D$  em  $[0, 1]$ ,

$$H^D u = \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + q_0(x)u(x), \quad (1.8)$$

com condições de fronteira de Dirichlet  $u(0) = u(1) = 0$ . Denotando por  $\sigma(H^D)$  seu espectro, mostra-se que, para cada,  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ , existem funções<sup>1</sup> linearmente independentes,  $\varphi_{\lambda,0} := \varphi_0, \varphi_{\lambda,1} := \varphi_1$  de modo que resolvem o problema de autovalores

$$H(\theta)\varphi = \lambda\varphi, \quad \lambda \in \mathbb{R}, \varphi \neq 0, \quad (1.9)$$

$$\varphi_0(0) = 1 = \varphi_1(1), \varphi_1(0) = 0 = \varphi_0(1) \text{ e } \varphi'_1(x) = -\varphi'_0(1-x), \forall x \in [0, 1]. \quad (1.10)$$

Além disso, em cada aresta  $a_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , obtemos a representação

$$\begin{cases} u_{a_1}(x) = A_1\varphi_0(x) + B_1\varphi_1(x) \\ u_{a_2}(x) = A_1\varphi_0(x) + e^{-i\theta_1}B_1\varphi_1(x) \\ u_{a_3}(x) = A_1\varphi_0(x) + e^{-i\theta_2}B_1\varphi_1(x) \end{cases}, \quad (1.11)$$

de modo que essa combinação linear cumpre as condições de continuidade em (1.7) e o pro-

<sup>1</sup>Omitiremos a letra  $\lambda$  nas notações  $\varphi_{\lambda,0}, \varphi_{\lambda,1}$  quando não houver necessidade de enfatizar sua dependência de  $\lambda$ .

blema de autovalores (1.9). Combinando (1.7) e (1.11), obtemos

$$\begin{cases} (-3\eta - \alpha_a)A_1 + \bar{F}B_1 = 0 \\ FA_1 + (-3\eta - \alpha_b)B_1 = 0 \end{cases}, \quad (1.12)$$

com  $F = F(\theta) := 1 + e^{i\theta_1} + e^{i\theta_2}$ ,  $\bar{F}$  seu complexo conjugado,  $\eta := \frac{\varphi_1'(1)}{\varphi_1'(0)}$  e  $\alpha_i := \frac{\delta_i}{\varphi_1'(0)}$ ,  $i = a, b$  (note que  $\varphi_1'(0) \neq 0$ ). Ou ainda, podemos escrever (1.12) como  $M(\eta(\lambda), \theta) \cdot X = \mathbf{0}$ , com

$$M(\eta(\lambda), \theta) = \begin{pmatrix} -3\eta - \alpha_a & \bar{F} \\ F & -3\eta - \alpha_b \end{pmatrix}, \quad X = (A_1, B_1)^T, \quad \mathbf{0} = (0, 0)^T.$$

Além disso,

$$p(\eta) := \det(M(\eta(\lambda), \theta)) = 9\eta^2 + 3(\alpha_b + \alpha_a)\eta + \alpha_b\alpha_a - |F|^2$$

é um polinômio em  $\eta(\lambda)$  cujas raízes são

$$r^\pm(\theta) = \frac{-(\alpha_b + \alpha_a) \pm \sqrt{(\alpha_b - \alpha_a)^2 + 4|F|^2}}{6}. \quad (1.13)$$

Ou seja, vemos que existe  $\theta \in B$  de modo que  $\det M(\eta(\lambda), \theta) = 0$ , sendo  $F = F(\theta)$  e, portanto, a representação (1.11) resolve o problema dos autovalores (1.9) e, por (1.4), segue que  $\lambda \in \sigma(H)$ , conforme proposição a seguir, cuja demonstração pode ser encontrada em [32], [25].

**Proposição 1.2.1.** *Seja  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ . Então  $\lambda \in \sigma(H)$  se, e só se, existe  $\theta \in B$  tal que*

$$\det(M(\eta(\lambda), \theta)) = 0.$$

**Observação 1.2.1.** Para  $\lambda \in \sigma(H^D)$ , é possível construir [26] (infinitas) autofunções de  $H$ , cada uma suportada num único hexágono, satisfazendo as condições de contorno de continuidade (juntamente com a de Dirichlet); consequentemente,  $\lambda$  é um autovalor de  $H$ .

Queremos interpretar essas raízes em termos do potencial original  $q_0(x)$  em  $[0, 1]$ . Para tanto, consideramos dois operadores auxiliares: o operador de Schrödinger–Dirichlet  $H^D$  dado por (1.8) e operador de Hill,  $H^{\text{per}}$  em  $\mathbb{R}$ , que estende periodicamente  $q_0(x)$ , dado como em (1.1), para toda a reta  $\mathbb{R}$ , com o potencial periódico  $q_p$  resultante:

$$H^{\text{per}}u(x) = \frac{d^2u(x)}{dx^2} + q_p(x)u(x), \quad u \in L^2(\mathbb{R}). \quad (1.14)$$

<sup>2</sup>Por simplicidade, quando não houver confusão, usaremos apenas a notação  $\eta(\theta)$  ou  $\eta(F)$  (já que  $F = F(\theta)$ ) em vez de  $\eta(\lambda)$ . De fato, para  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ ,  $\lambda \in \sigma(H) \Leftrightarrow$  existir  $\theta \in B$  tal que  $\eta(\lambda)$  seja uma função de  $\theta$ , isto é,  $\eta(\lambda) = r(\theta)$ , sendo  $r(\theta)$  uma raiz de  $P(\eta) = 0$ . Este fato dá a relação de dispersão de  $H$ .

Estamos interessados no problema espectral

$$H^{\text{per}}u = \lambda u. \quad (1.15)$$

Consideremos, então, a *matriz monodromia*  $M(\lambda)$  de  $H^{\text{per}}$  dada por (ver [6])

$$\begin{pmatrix} \varphi(1) \\ \varphi'(1) \end{pmatrix} = M(\lambda) \begin{pmatrix} \varphi(0) \\ \varphi'(0) \end{pmatrix}, \quad (1.16)$$

sendo  $\varphi$  uma solução do problema (1.15). A matriz  $M(\lambda)$  desloca a solução  $(\varphi(0) \ \varphi'(0))^T$  pelo período de  $q_p$ , igual a 1 neste caso. Seja

$$d(\lambda) = \text{tr}(M(\lambda))$$

o discriminante do operador de Hill  $H^{\text{per}}$ . Dos principais resultados e propriedades sobre o espectro de  $H^{\text{per}}$  e  $d(\lambda)$ , destacamos a relação entre os espectros de  $H^{\text{per}}$  e seu discriminante  $d(\lambda)$ :

$$\sigma(H^{\text{per}}) = \{\lambda \in \mathbb{R} : |d(\lambda)| \leq 2\}. \quad (1.17)$$

Além disso, é sabido ainda que  $\sigma(H^{\text{per}})$  é puramente absolutamente contínuo e que  $\sigma(H^{\text{per}})$  é a união de intervalos fechados  $B_k$ , chamados de bandas de  $\sigma(H^{\text{per}})$ , de modo que, para  $\lambda \in B_k$ ,  $d'(\lambda) \neq 0$  e  $d : B_k \rightarrow [-2, 2]$  é um homeomorfismo, para cada  $k$  (ver [26], Proposição 3.4, e também [6], [12], [24], [27], [31]).

Em particular, as raízes  $r^\pm$  em (1.13) são relacionadas com o discriminante  $d(\lambda)$  do operador periódico de Hill  $H^{\text{per}}$ , conforme os resultados a seguir.

**Lema 1.2.1.** (Lema 2.2.2 em [32]) *Sejam  $\lambda \notin \sigma(H^D)$  e  $d(\lambda)$  o discriminante de  $H^{\text{per}}$ . Então*

$$\eta(\lambda) = \frac{d(\lambda)}{2}, \quad (1.18)$$

em que  $\eta(\lambda)$  é uma raiz em (1.13).

**Lema 1.2.2.** (Lema 2.2.3 em [32]) *Seja  $\alpha_b = \alpha_a$ . Temos*

(a) *Se  $\alpha_a \in [0, 3]$ , então  $|r^+(\theta)| \leq 1$ ,  $\forall \theta \in B_d$ ,*

(b) *Se  $\alpha_a \in [-3, 0]$ , então  $|r^-(\theta)| \leq 1$ ,  $\forall \theta \in B_d$ ,*

(c) *Se  $\alpha_a \in [-3, 3]$ , então  $r^+(\theta_D) = r^-(\theta_D)$ , com  $\theta_D = (\frac{2\pi}{3}, -\frac{2\pi}{3})$ , ocorrem em  $(-1, 1)$ .*

*Em especial, o único caso que  $|r^+(\theta)| \leq 1$  e  $|r^-(\theta)| \leq 1$  ocorre quando  $\alpha_b = \alpha_a = 0$ , ou seja, a condição de vértice de Neumann padrão e a modelagem original [26] para representar o material grafeno.*

**Lema 1.2.3.** (Lema 2.2.4 em [32]) *Seja  $\alpha_b \neq \alpha_a$ . Em (1.13), temos*

(a) Se  $\alpha_b \in [-3, \infty]$  e  $\frac{-3\alpha_b}{3+\alpha_b} \leq \alpha_a \leq 3$ , então  $|r^+(\theta)| \leq 1$ ,  $\forall \theta \in B_d$ .

(b) Se  $\alpha_b \in [-\infty, 3]$  e  $-3 \leq \alpha_a \leq \frac{-3\alpha_b}{3-\alpha_b}$ , então  $|r^-(\theta)| \leq 1$ ,  $\forall \theta \in B_d$ .

**Observação 1.2.2.** O Lema 1.2.1 nos diz que dado  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ ,  $\lambda \in \sigma(H)$  se, e somente se,  $r(\theta) = \frac{1}{2}d(\lambda)$  é uma solução de  $\det(M(\eta(\lambda))) = 0$ . Entretanto, apenas esta informação não é suficiente para descrever o espectro  $\sigma(H)$ . Vimos que (1.17) apresenta uma caracterização completa de  $H^{\text{per}}$  em termos de  $d(\lambda)$ , isto é,  $\sigma(H^{\text{per}}) = \{\lambda \in \mathbb{R} : |d(\lambda)| \leq 2\}$  e, com isso, é necessário exigir que  $|r(\theta)| \leq 1$  a fim de relacionar os espectros  $\sigma(H)$  e  $\sigma(H^{\text{per}})$ . Dito isso, vemos que as condições nos Lemas 1.2.2 e 1.2.3 implicam  $|r(\theta)| \leq 1$  e, finalmente, a caracterização espectral de  $H$  pode ser garantida.

Esses lemas, juntamente com os próximos teoremas, nos dizem ainda que, sob certas condições de  $\alpha_b, \alpha_a$ , a relação de dispersão de  $H$  tem cone de Dirac; isto é, um ponto  $(\lambda, \theta_D)$  no qual duas bandas espectrais se tocam linearmente, pelo menos em uma aproximação de ordem inferior:

$$\lambda(\theta) - \lambda(\theta_D) \approx \pm\gamma \cdot |\theta - \theta_D|,$$

para algum  $\gamma > 0$ , conforme apresentamos a seguir de modo preciso.

**Definição 1.2.1.** (Cones de Dirac)

Um ponto  $(\lambda, \theta_D)$  na relação de dispersão, para  $\lambda \in \mathbb{R}$  e  $\theta_D \in B$ , é dito **cone de Dirac** se existir uma constante  $\gamma \neq 0$  tal que

$$\lambda(\theta) - \lambda(\theta_D) + \mathcal{O}((\lambda(\theta) - \lambda(\theta_D))^2) = \pm\gamma \cdot |\theta - \theta_D| + \mathcal{O}(|\theta - \theta_D|^2). \quad (1.19)$$

Neste caso,  $\theta_D$  é dito um D-ponto e, em (1.19), o “-” e “+” são sinais para as bandas de valência e de condução, respectivamente.

A descrição da estrutura espectral do operador de  $H$  em  $G$  é dada pelo teorema a seguir.

**Teorema 1.2.1.** (Teorema 3.6 em [26])

(a) O espectro singular contínuo de  $H$ ,  $\sigma_{\text{sc}}(H)$ , é vazio.

(b) Exceto, possivelmente para uma quantidade contável de  $\lambda$ , a relação de dispersão de  $H$  é dada por

$$d(\lambda) = \frac{-(\alpha_b + \alpha_a) \pm \sqrt{(\alpha_b - \alpha_a)^2 + 4|F|^2}}{3}, \quad (1.20)$$

sendo  $\alpha_b$  e  $\alpha_a$  tomados de modo que  $|r^\pm(\theta)| \leq 1$ , para todo  $\theta \in B$  e  $r^\pm(\theta)$  dada em (1.13).

(c) O espectro absolutamente contínuo de  $H$ ,  $\sigma_{\text{ac}}(H)$ , coincide, como conjunto, com  $\sigma(H^{\text{per}})$ , ou seja, tem estrutura de “band-gap” e

$$\sigma_{\text{ac}}(H) = \{\lambda \in \mathbb{R} : |d(\lambda)| \leq 2\}, \quad (1.21)$$

sendo  $d(\lambda)$  é o discriminante de  $H^{per}$ .

(d) O espectro pontual puro de  $H$ ,  $\sigma_{pp}(H)$ , coincide com  $\sigma(H^D)$ .

**Observação 1.2.3.** O conjunto contável considerado no item (b) do Teorema 1.2.1 é, de fato, formado pelos autovalores do operador  $H$  com condições de contorno de Dirichlet.

**Teorema 1.2.2.** (Teorema 2.3.1 em [32])

(a) Se  $\alpha_a = \alpha_b$ , a relação de dispersão de  $H$  tem cones de Dirac para  $\theta_0 = \pm(\frac{2\pi}{3}, -\frac{2\pi}{3})$  (Figura 7).

(b) Se  $\alpha_a \neq \alpha_b$ , a relação de dispersão de  $H$  não tem cones de Dirac (Figura 8).

A ideia da prova do Teorema 1.2.2 é interessante e servirá como base para demonstrações no decorrer deste trabalho, nos casos de camadas com duas e três folhas de nitreto de boro. Assim, apresentaremos a ideia da sua demonstração, omitindo algumas contas técnicas.

*Demonstração.* Essencialmente, o argumento consiste em tomar  $\theta \in B_d = \{(\theta_1, \theta_2) \in B : \theta_2 = -\theta_1\}$  e  $\lambda \notin \sigma(H^D)$  (logo  $d'(\lambda) \neq 0$ ) e em expandir as funções  $r^\pm$  em torno do ponto  $\theta_D = \pm(\frac{2\pi}{3}, -\frac{2\pi}{3})$  e  $d$  em torno de  $\lambda(\theta_0)$ , com  $\theta_0 := \pm\frac{2\pi}{3}$ , obtendo assim

$$r^\pm(\theta) - r^\pm(\theta_D) = \pm \frac{\sqrt{3}}{3} |\theta_1 - \theta_0| + \mathcal{O}(|\theta_1 - \theta_0|^2), \quad (1.22)$$

e

$$d(\lambda(\theta)) - d(\lambda(\theta_D)) = d'(\lambda(\theta_D))(\lambda(\theta) - \lambda(\theta_D)) + \mathcal{O}((\lambda(\theta) - \lambda(\theta_D))^2). \quad (1.23)$$

Combinando essas duas expansões com a definição de cone de Dirac, obtemos

$$\lambda(\theta) - \lambda(\theta_D) + \mathcal{O}((\lambda(\theta) - \lambda(\theta_D))^2) = \pm \frac{2\sqrt{3}}{3d'(\lambda(\theta_D))} |\theta - \theta_D| + \mathcal{O}(|\theta - \theta_D|^2), \quad (1.24)$$

de modo que em (1.19) obtemos a constante, não-nula,

$$\gamma = \frac{2\sqrt{3}}{3d'(\lambda(\theta_D))}. \quad (1.25)$$

No caso em que  $\alpha_b \neq \alpha_a$ , para demonstrar a inexistência de cones de Dirac, basta notar que, pelos Lemas 1.2.1 e 1.2.3, as funções  $r^+(\theta)$  e  $r^-(\theta)$  nunca se tocam para  $\alpha_b \neq \alpha_a$ . Além disso, um cálculo simples nos mostra que a derivada de  $r^\pm$  se anula em  $\theta_D$  e, conseqüentemente,  $r^\pm$  não apresenta comportamento linear em torno de  $\theta_D$ .  $\square$

**Observação 1.2.4.** Em geral, vale a seguinte relação entre a constante  $\gamma$ , obtida da definição de Cones de Dirac, e a constante  $\gamma_D$ , obtida da expansão de Taylor:

$$\gamma = \frac{2\gamma_D}{d'(\lambda(\theta_D))},$$

desde que  $d'(\lambda(\theta_D)) \neq 0$ .

Uma consequência desse teorema pode ser obtida se considerarmos que, numa rede hexagonal, nos vértices do tipo-*A* tem um átomo de nitrogênio (N) e nos vértices de tipo-*B* há um átomo de boro (B), ou seja, se tentarmos modelar o nitreto de boro<sup>3</sup>. Então, pondo  $\delta_N$  e  $\delta_B$  os parâmetros (nas condições de contorno) associados a N e B, respectivamente, temos o seguinte corolário.

**Corolário 1.2.1.** *A relação de dispersão do operador que modela o nitreto de boro não tem cones Dirac se  $\delta_N \neq \delta_B$  nas condições de vértice. Para  $\delta_N = \delta_B$  (seria o grafeno), a relação possui cones de Dirac.*

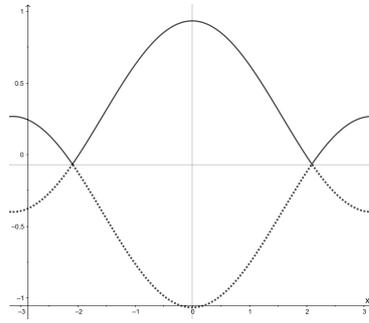


Figura 7:  $\alpha_N = \alpha_B = 0.2$  Cone de Dirac em  $F = 0$  é formado quando os parâmetros  $\alpha_N$  e  $\alpha_B$  coincidem.

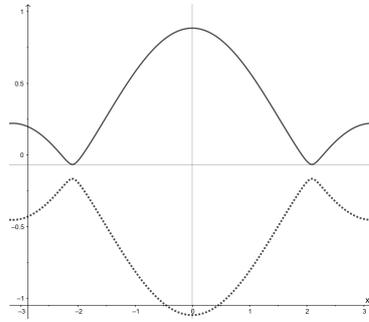


Figura 8:  $\alpha_a \neq \alpha_b$ :  $\alpha_a = 0.5, \alpha_b = 0.2$ ; Quando os parâmetros  $\alpha_a$  e  $\alpha_b$  são distintos, lacunas surgem onde havia cones de Dirac.

Note que podemos determinar a largura da lacuna<sup>4</sup> quando os átomos são distintos. De fato, para  $\alpha_b = \alpha_a$  o toque cônico ocorre quando  $\theta = \frac{2\pi}{3}$ , ou seja,  $F = 0$ . Assim, tomando  $F = 0$  em (1.13), obtemos que o gap é dado por

$$g(\alpha_a, \alpha_b) = \frac{|\alpha_a - \alpha_b|}{3}. \quad (1.26)$$

<sup>3</sup>Lembramos que aqui tal modelagem para hBN trata-se de uma proposta bastante simplificada para esse material.

<sup>4</sup>Não temos indícios claros de quais seriam os valores dos parâmetros  $\delta_N, \delta_B$  ou  $\delta_C$  que “melhor descreveriam” o hBN e grafeno, o que dificulta uma comparação numérica mais precisa dos resultados obtidos em nosso modelo com os da literatura física experimental.

Em particular, para  $\alpha_b = -\alpha_a = 1$ , temos uma lacuna de largura  $2/3 \approx 0.667$ .

No decorrer deste trabalho, faremos muito uso dessa relação para justificar a presença de cones de Dirac em relações de dispersão de empilhamentos com duas e três camadas, incluindo heteroestruturas. Em geral, para demonstrar que um ponto  $(\lambda, \theta)$  na relação de dispersão é um cone de Dirac, mostraremos que existe uma constante  $\gamma_D \neq 0$  determinada pela expansão de Taylor, como vimos nesse exemplo, sem mencionar diretamente a relação (1.2.4) acima.

No próximo capítulo estendemos o estudo de monocamada, aqui descrito, para abordarmos empilhamentos compostos por duas camadas  $2D$  hexagonais idênticas, generalizando alguns casos de empilhamento de grafeno descritos em [8, 9].

## Estruturas do tipo $AA$

Lembremos que a bicamada de grafeno consiste em duas folhas de grafeno empilhadas verticalmente (com determinado tipo de empilhamento) que interagem fracamente entre si, mantidas unidas por interações de van der Waals. Ela é encontrada principalmente no chamado empilhamento  $AB$  [32], porém há outras configurações alternativas de empilhamento, nas quais uma camada está transladada ou rotacionada por um ângulo em relação à outra.

Conforme descrito em [34], nesses sistemas, em que camadas de um material são empilhadas em estruturas de van der Waals, é possível existir regiões que são ricas em empilhamento  $AB$  e regiões que exibem principalmente empilhamento  $AA$ . Em particular, bicamada de grafeno alinhadas no tipo  $AA$  tem atraído interesse teórico dos pesquisadores por causa de investigações experimentais que mostram a presença desse tipo de empilhamento em certas amostras e sugerem sua viabilidade experimental.

Neste capítulo estudamos empilhamentos  $AA$  com duas camadas iguais em formato hexagonal nas quais tomamos dois tipos átomos distintos intercalados nos vértices, de cada hexágono, em cada camada. Iniciamos, na primeira seção, considerando configurações de duas folhas idênticas empilhadas de modo que cada vértice do tipo- $A$  da folha inferior está sobreposto e ligado a um vértice do tipo- $A$  na folha superior, e cada vértice do tipo- $B$  da camada inferior está sobreposto e ligado a um vértice do tipo- $B$  na folha suprajacente, conforme a Figura 9. Diremos que dois átomos são equivalentes se eles são idênticos (por exemplo, ambos do tipo- $A$ , caso contrário diremos que eles são inequivalentes.

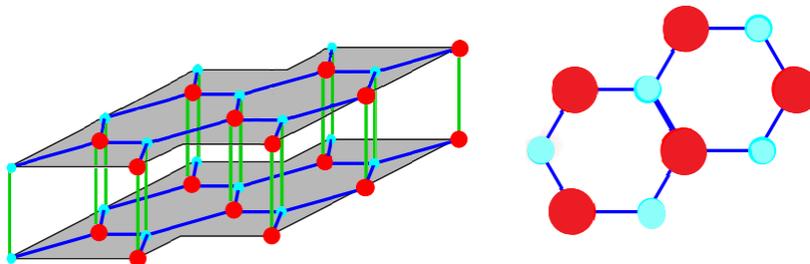


Figura 9: Visões lateral e superior, respectivamente, de material composto por duas camadas hexagonais idênticas alinhadas no tipo  $AA$ .

Repare na Figura 9 que cada átomo de uma folha interage fracamente com outro átomo equi-

valente da outra camada. Destacamos que não objetivamos aqui ainda julgar se tal modelo de empilhamento tem sentido físico ou descreve algum material real encontrado na natureza. Por tratar-se de um modelo matemático, estamos sim, *a priori*, apenas interessados em investigar as propriedades espectrais e a possível presença de cones de Dirac para tal material hipotético em forma de heteroestrutura de van der Waals.

## 2.1 Estrutura com duas folhas idênticas

Neste modelo consideramos duas camadas idênticas empilhadas na forma AA de modo que um átomo da camada inferior (superior), além de interagir fortemente com outros três átomos (primeiros vizinhos) distintos da mesma camada, também interage fracamente com outro átomo equivalente (isto é, átomo semelhante) da folha superior (inferior), conforme a Figura 10.

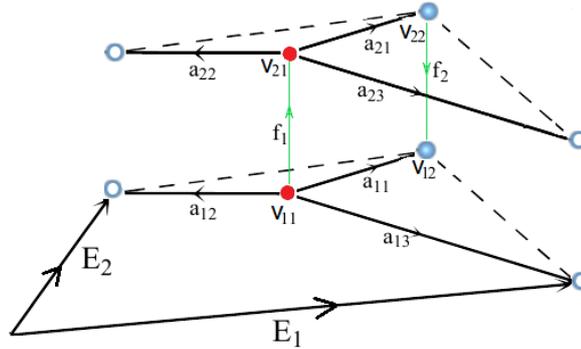


Figura 10: Material composto por duas camadas hexagonais empilhadas no tipo AA.

Denotaremos por  $\bar{\mathcal{E}}(G^{AA})$  o conjunto das arestas em cada folha e por  $\hat{\mathcal{E}}(G^{AA})$  o conjunto das arestas entre duas folhas consecutivas; logo temos a união disjunta

$$\mathcal{E}(G^{AA}) = \bar{\mathcal{E}}(G^{AA}) \cup \hat{\mathcal{E}}(G^{AA}).$$

Para cada vértice  $v$  do domínio fundamental de  $G^{AA}$ , as condições de Robin apresentadas no Capítulo 1 podem ser adaptadas e aplicadas para duas camadas, e tornam-se o que chamaremos de *condição de vértice de Neumann modificada*:

$$\left\{ \begin{array}{l} (i) \quad u_{a_1}(v) = u_{a_2}(v) = \frac{u_{f_1}(v)}{t_0} = \frac{u_{f_2}(v)}{t_0}, \quad \forall \quad a_1, a_2, f_1, f_2 \in \mathcal{E}_v(G); \\ (ii) \quad \sum_{a \in \mathcal{E}_v(G)} u'_a(v) \pm \sum_{f \in \hat{\mathcal{E}}_v(G)} t_0 u'_f(v) = \delta_v u(v) \end{array} \right. , \quad (2.1)$$

sendo

- $\delta_v$  um número real;

- $u'_a(v)$  a derivada de  $u_a$  ao longo da aresta  $a$  no vértice  $v$ ;
- $0 < t_0 \leq 1$  um parâmetro de interação (fraca) entre folhas consecutivas; sinal “+” em  $\pm u'_a(v)$  se  $v$  é um ponto inicial da aresta, sinal “-” se for o ponto final;
- “ $a$ ” representa as arestas nas folhas e “ $f$ ” as arestas entre duas folhas consecutivas.

Em particular, em (ii) de (2.1), quando  $\delta_v = 0$  para qualquer  $v \in \mathcal{V}(G)$ , temos a condição de vértice de Neumann.

**Observação 2.1.1.** Usamos um modelo de grafo quântico que, tomado em sua forma particular, modela o grafeno, bem como o nitreto de boro hexagonal, de duas ou três folhas com empilhamento  $AA'$  e  $AA$ . Consideramos o operador Schrödinger descrito em (1.1) com a condição de vértice de Neumann modificada, a qual exige continuidade ponderada das funções e para isso consideramos o parâmetro  $t_0$ , no intervalo  $(0, 1]$ , o qual também modela a interação fraca entre folhas consecutivas. A ideia proposta é que quanto menor for  $t_0$ , mais fraca seria a interação entre tais camadas sobrepostas; isto vem do seguinte raciocínio: de (2.1), quanto menor  $t_0$ , menor o valor de  $|u_f(v)|$  que liga camadas consecutivas e menor a contribuição de sua derivada ao fluxo total em cada vértice. Destacamos que não consideramos o valor  $t_0 = 0$ , pois neste caso temos um limite singular e entende-se, intuitivamente, que as camadas deixam de interagir.

Observamos ainda que poderíamos ter considerado dois parâmetros  $t_a$  e  $t_b$ , em vez de um único parâmetro  $t_0$ , para modelar as duas interações fracas entre duas camadas hexagonais  $\odot_1$  e  $\odot_2$  consecutivas:  $t_a$  entre átomos  $A$  da rede  $\odot_1$  com átomos  $A$  da rede  $\odot_2$ , e  $t_b$  entre átomos do tipo  $B$ . Neste caso mais geral, conforme discutido no Apêndice 2.4, basicamente os resultados repetem-se, porém com valores distintos dos parâmetros.

Por outro lado, embora no empilhamento  $AA$  seja pertinente considerar dois parâmetros  $t_a$  e  $t_b$  de ligação no modelo, no empilhamento  $AA'$  isso torna-se desnecessário, conforme veremos com mais detalhes no capítulo seguinte, pois em  $AA'$  (segundo nossa proposta de modelagem) ocorre uma única ligação fraca: átomos tipo  $A$  da rede  $\odot_1$  com átomos tipo  $B$  da rede  $\odot_2$  e vice-versa (usamos então um único parâmetro  $t_0 := t_a^b$ ).

No empilhamento  $AA$  o domínio fundamental para duas camadas é formado por seis arestas horizontais, duas arestas verticais e os quatro vértices iniciais e finais, isto é,

$$W_2^{AA} = \{a_{11}, a_{12}, a_{13}, a_{21}, a_{22}, a_{23}, f_1, f_2, v_{11}, v_{12}, v_{21}, v_{22}\}.$$

Seja  $H_2^{AA}$  o operador de Schrödinger associado ao empilhamento do tipo  $AA$  com duas camadas idênticas. Como já mencionado no capítulo anterior e com notação análoga, sabemos que  $H_2^{AA}(\theta)$  tem espectro puramente discreto [26], denotado por  $\sigma(H_2^{AA}(\theta)) = \{\lambda_k(\theta)\}_{k \geq 1}$ . A união das imagens das funções  $\theta \mapsto \{\lambda_k(\theta)\}$  é a relação de dispersão de  $H_2^{AA}$ , a qual determina seu espectro:

$$\sigma(H_2^{AA}) = \bigcup_{\theta \in \mathcal{B}_d} \sigma(H_2^{AA}(\theta)). \quad (2.2)$$

Conforme já descrevemos no Capítulo 1, da condição cíclica de Floquet, temos

$$u_{a_{k2}}(1) = e^{i\theta_1} u_{a_{k1}}(1) \quad \text{e} \quad u_{a_{k3}}(1) = e^{i\theta_2} u_{a_{k1}}(1), \quad k = 1, 2, \quad (2.3)$$

e com as condições de continuidade nos vértices,

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{a_{11}}(0) = u_{a_{12}}(0) = u_{a_{13}}(0) = \frac{u_{f_1}(0)}{t_0} =: A_1 \\ u_{a_{11}}(1) = e^{i\theta_1} u_{a_{12}}(1) = e^{i\theta_2} u_{a_{13}}(1) = \frac{u_{f_2}(0)}{t_0} =: B_1 \\ u_{a_{21}}(0) = u_{a_{22}}(0) = u_{a_{23}}(0) = \frac{u_{f_1}(0)}{t_0} =: A_2 \\ u_{a_{21}}(1) = e^{i\theta_1} u_{a_{22}}(1) = e^{i\theta_2} u_{a_{23}}(1) = \frac{u_{f_2}(0)}{t_0} =: B_2 \end{array} \right. , \quad (2.4)$$

Pela condição de Robin (2.1), temos

$$\left\{ \begin{array}{l} u'_{a_{11}}(0) + u'_{a_{12}}(0) + u'_{a_{13}}(0) + t_0 u'_{f_1}(0) = \delta_a A_1 \\ -u'_{a_{11}}(1) - e^{i\theta_1} u'_{a_{12}}(1) - e^{i\theta_2} u'_{a_{13}}(1) - t_0 u'_{f_2}(1) = \delta_b B_1 \\ u'_{a_{21}}(0) + u'_{a_{22}}(0) + u'_{a_{23}}(0) - t_0 u'_{f_1}(1) = \delta_a A_2 \\ -u'_{a_{21}}(1) - e^{i\theta_1} u'_{a_{22}}(1) - e^{i\theta_2} u'_{a_{23}}(1) + t_0 u'_{f_2}(0) = \delta_b B_2 \end{array} \right. . \quad (2.5)$$

Seja  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ . Então existem duas soluções linearmente independentes  $\varphi_0 = \varphi_{\lambda,0}$  e  $\varphi_1 = \varphi_{\lambda,1}$  do problema

$$-\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + q(x)\varphi(x) = \lambda\varphi(x), \quad (2.6)$$

tais que

$$\varphi_0(0) = 1 = \varphi_1(1), \quad \varphi_0(1) = 0 = \varphi_1(0) \quad \text{e} \quad \varphi'_1(x) = -\varphi'_0(1-x), \quad x \in [0, 1]. \quad (2.7)$$

Como cada aresta de  $W_2^{AA}$  é identificada com o intervalo  $[0, 1]$ , definimos  $\varphi_{\lambda,k}$  em cada aresta (com a mesma notação  $\varphi_{\lambda,k}$ ). Logo, para cada  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ , representamos

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{a_{k1}} = A_k \varphi_{\lambda,0} + B_k \varphi_{\lambda,1} \\ u_{a_{k2}} = A_k \varphi_{\lambda,0} + e^{-i\theta_1} B_k \varphi_{\lambda,1} \\ u_{a_{k3}} = A_k \varphi_{\lambda,0} + e^{-i\theta_2} B_k \varphi_{\lambda,1}, \quad k = 1, 2 \\ u_{f_1} = t_0 (A_1 \varphi_{\lambda,0} + A_2 \varphi_{\lambda,1}) \\ u_{f_2} = t_0 (B_2 \varphi_{\lambda,0} + B_1 \varphi_{\lambda,1}) \end{array} \right. , \quad (2.8)$$

Com isso, podemos verificar que as condições de continuidade e (2.6) são satisfeitas. Agora nos resta verificar a condição de “Fluxo-Total” em (2.5). Usando a representação de cada função

$u_e$  em (2.8), temos

$$\begin{cases} (3 + t_0^2)\varphi'_{\lambda,0}(0)A_1 + \bar{F}(\theta)\varphi'_{\lambda,1}(0)B_1 + t_0^2\varphi'_{\lambda,1}(0)A_2 & = \delta_a A_1 \\ F(\theta)\varphi'_{\lambda,0}(1)A_1 + (3 + t_0^2)\varphi'_{\lambda,1}(1)B_1 + t_0^2\varphi'_{\lambda,0}(1)B_2 & = -\delta_b B_1 \\ -t_0^2\varphi'_{\lambda,0}(1)A_1 + (3\varphi'_{\lambda,0}(0) - t_0^2\varphi'_{\lambda,1}(1))A_2 + \bar{F}(\theta)\varphi'_{\lambda,1}(0)B_2 & = \delta_a A_2 \\ -t_0^2\varphi'_{\lambda,1}(0)B_1 + \bar{F}(\theta)\varphi'_{\lambda,0}(1)A_2 + (3\varphi'_{\lambda,1}(1) - t_0^2\varphi'_{\lambda,0}(0))B_2 & = -\delta_b B_2 \end{cases}, \quad (2.9)$$

sendo  $F(\theta) := 1 + e^{i\theta_1} + e^{i\theta_2}$  e  $\bar{F}(\theta)$  seu complexo conjugado. Como  $\varphi'_{\lambda,0}(1) = -\varphi'_{\lambda,1}(0)$ ,  $\varphi'_{\lambda,0}(0) = -\varphi'_{\lambda,1}(1)$  e, sendo  $\varphi'_{\lambda,1}(0) \neq 0$ , pomos

$$\eta(\lambda) := \frac{\varphi'_{\lambda,1}(1)}{\varphi'_{\lambda,1}(0)},$$

multiplicando a segunda e quarta linhas por -1 em (2.9), obtemos o sistema

$$M_2^{AA}(\eta(\lambda), \theta)X = 0, \quad \text{com } X = [A_1 \ B_1 \ A_2 \ B_2]^T$$

e

$$M_2^{AA}(\eta(\lambda), \theta) = \begin{pmatrix} -T\eta - \alpha_a & \bar{F} & t_0^2 & 0 \\ F & -T\eta - \alpha_b & 0 & t_0^2 \\ t_0^2 & 0 & -T\eta - \alpha_a & \bar{F} \\ 0 & t_0^2 & F & -T\eta - \alpha_b \end{pmatrix},$$

sendo  $T := 3 + t_0^2$ ,  $F = F(\theta)$ ,  $\eta = \eta(\lambda)$  e  $\alpha_k := \frac{\delta_k}{\varphi'_{\lambda,1}(0)}$ ,  $k \in \{a, b\}$ .

Pondo  $P(\eta) := \det(M_2^{AA}(\eta(\lambda), \theta))$ , temos

$$\begin{aligned} P(\eta) &= T^4\eta^4 + 2(\alpha_b + \alpha_a)T^3\eta^3 + [(\alpha_a + \alpha_b)^2 - 2(|F|^2 - \alpha_a\alpha_b + t_0^4)]T^2\eta^2 \\ &\quad - 2(\alpha_a + \alpha_b)[|F|^2 - \alpha_b\alpha_a + t_0^4]T\eta + [ |F|^2 - \alpha_b\alpha_a ]^2 + t_0^4[t_0^4 - \alpha_a^2 - \alpha_b^2 - 2|F|^2] \\ &= (T^2\eta^2 + (\alpha_a + \alpha_b - 2t_0^2)T\eta - |F|^2 + t_0^4 - (\alpha_b + \alpha_a)t_0^2 + \alpha_b\alpha_a) \cdot \\ &\quad (T^2\eta^2 + (\alpha_a + \alpha_b + 2t_0^2)T\eta - |F|^2 + t_0^4 + (\alpha_a + \alpha_b)t_0^2 + \alpha_b\alpha_a) \end{aligned}$$

e foi possível encontrar suas raízes<sup>1</sup>, que são

$$r_{\pm}^{\pm}(\theta) = -\frac{\alpha_b + \alpha_a \pm 2t_0^2 \pm \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4|F|^2}}{2T}. \quad (2.10)$$

Ou seja, existe  $\theta \in \mathcal{B}$  tal que  $\det(M_2^{AA}(\eta(\lambda), \theta)) = 0$ ; portanto a representação (2.8) resolve o problema de autovalores (2.6) e pela Proposição 1.2.1, concluímos que  $\lambda \in \sigma(H_2^{AA})$ .

<sup>1</sup>Aqui, os sobrescritos  $\pm$  referem-se ao primeiro símbolo, enquanto os subscritos  $\pm$ , ao segundo.

## 2.2 Análise da relação de dispersão

Vamos analisar o comportamento das funções (2.10) encontradas na seção anterior, empilhamento de duas camadas. A partir de agora, estudamos os cones de Dirac para duas camadas consecutivas tornando explícitos os valores de  $\gamma$  em cada cone. Neste caso, de fato, para bi ou tricamadas idênticas basta trabalhar com o lado direito de (1.19), pois a discussão para o lado esquerdo repete o caso de monocamada feito acima em (1.23). Verificaremos a presença de Cones de Dirac nesse modelo, bem como a de toques parabólicos. Por meio de um cálculo direto, vemos que a função

$$|F(\theta)|^2 = 1 + 8 \cos\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right)$$

possui como imagem o intervalo  $[0, 9]$ , atinge máximo em  $(0, 0)$  e mínimo em  $\pm\left(\frac{2\pi}{3}, -\frac{2\pi}{3}\right)$ ; além disso, as funções  $\pm|F|$  se tocam em 0 apenas quando  $\theta = \pm\left(\frac{2\pi}{3}, -\frac{2\pi}{3}\right)$ . Logo, para analisar a imagem das funções  $r_{\pm}^{\pm}$ , basta tomar  $\theta$  na diagonal  $B_d$  da zona de Brillouin,

$$B_d = \{(\theta_1, \theta_2) \in [-\pi, \pi]^2 : \theta_2 = -\theta_1\}$$

e com isso, temos  $F(\theta) = 1 + 2 \cos(\theta_1)$ .

Inicialmente, para  $\alpha_a = \alpha_b$  em (2.10), temos

$$r_{\pm}^{\pm}(\theta) = \frac{-\alpha_b \pm t_0^2 \pm |F|}{3 + t_0^2}. \quad (2.11)$$

**Lema 2.2.1.** *Nas condições de (2.11), temos para as imagens das respectivas funções:*

$$\begin{aligned} \text{Img}(r_+^+(\theta)) &= \left[ \frac{-\alpha_b + t_0^2}{3 + t_0^2}, \frac{-\alpha_b + t_0^2 + 3}{3 + t_0^2} \right], & \text{Img}(r_-^+(\theta)) &= \left[ \frac{-\alpha_b + t_0^2 - 3}{3 + t_0^2}, \frac{-\alpha_b + t_0^2}{3 + t_0^2} \right], \\ \text{Img}(r_+^-(\theta)) &= \left[ \frac{-\alpha_b - t_0^2}{3 + t_0^2}, \frac{-\alpha_b - t_0^2 + 3}{3 + t_0^2} \right], & \text{Img}(r_-^-(\theta)) &= \left[ \frac{-\alpha_b - t_0^2 - 3}{3 + t_0^2}, \frac{-\alpha_b - t_0^2}{3 + t_0^2} \right]. \end{aligned}$$

*Consequentemente:*

1.  $\min(r_+^+(\theta)) = \frac{-\alpha_b + t_0^2}{3 + t_0^2}$  e  $\max(r_+^+(\theta)) = \frac{-\alpha_b + t_0^2 + 3}{3 + t_0^2}$  atingidos em  $\theta = \pm\left(-\frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}\right)$  e  $\theta = (0, 0)$ , respectivamente.
2.  $\min(r_-^+(\theta)) = \frac{-\alpha_b + t_0^2 - 3}{3 + t_0^2}$  e  $\max(r_-^+(\theta)) = \frac{-\alpha_b + t_0^2}{3 + t_0^2}$  atingidos em  $\theta = (0, 0)$  e  $\theta = \pm\left(-\frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}\right)$ , respectivamente;
3.  $\min(r_+^-(\theta)) = \frac{-\alpha_b - t_0^2}{3 + t_0^2}$  e  $\max(r_+^-(\theta)) = \frac{-\alpha_b - t_0^2 + 3}{3 + t_0^2}$  atingidos em  $\theta = \pm\left(-\frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}\right)$  e

$\theta = (0, 0)$ , respectivamente.

$$4. \min(r_-(\theta)) = \frac{-\alpha_b - t_0^2 - 3}{3 + t_0^2} \text{ e } \max(r_-(\theta)) = \frac{-\alpha_b - t_0^2}{3 + t_0^2} \text{ atingidos em } \theta = (0, 0) \text{ e } \\ \theta = \pm(-\frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}), \text{ respectivamente.}$$

Finalmente, chegamos ao seguinte teorema, o qual estabelece resultados referentes à relação de dispersão de  $H_2^{AA}$ .

**Teorema 2.2.1.** (Conclusão sobre a relação de dispersão de  $H_2^{AA}$ ) Fixe  $t_0 \in (0, 1)$  e  $\alpha_b \in \mathbb{R}$  tal que  $|r_{\pm}^{\pm}(\theta)| \leq 1$  em (2.10) e seja  $\alpha_a = (1 - u) \cdot (-2t_0^2 + \alpha_b) + u \cdot (2t_0^2 + \alpha_b)$ . A relação de dispersão do operador  $H_2^{AA}$  é dada por

$$r_{\pm}^{\pm}(\theta) = \frac{\pm\sqrt{|F|^2 + t_0^4(1 - 2u)^2} \pm t_0^2 + t_0^2(1 - 2u) - \alpha_b}{T},$$

e concluímos que

(a) Para  $\alpha_a = \alpha_b$ , há cones de Dirac (Figura I1).

(b) Para  $\alpha_a = -2t_0^2 + \alpha_b$  ou  $\alpha_a = 2t_0^2 + \alpha_b$ , há toques parabólicos (Figura I2).

(c) Para  $\alpha_a \notin [-2t_0^2 + \alpha_b, 2t_0^2 + \alpha_b]$ , a relação de dispersão apresenta lacunas (Figura I3).

(d) Para  $0 < u < 1$  e  $\alpha_a \neq \alpha_b$ , as curvas apenas se interceptam, mas não ocorre toques parabólicos nem cônicos (Figura I4).

Daremos aqui apenas uma ideia da demonstração.

*Demonstração.* Tomemos  $\theta \in B_d = \{(\theta_1, -\theta_1) : \theta_1 \in [-\pi, \pi]\}$ . Para  $\alpha_a = \alpha_b$ , vamos aplicar a expansão de Taylor à função  $r_+^{\pm}$  em 2.11 no ponto  $\theta_D = \pm(\frac{2\pi}{3}, -\frac{2\pi}{3})$ . Note que, pondo  $\theta_0 := \pm\frac{2\pi}{3}$ , temos

$$F(\theta) = 1 + 2 \cos(\theta_1) = \pm\sqrt{3}(\theta_1 - \theta_0) + \mathcal{O}((\theta_1 - \theta_0)^2).$$

Sendo  $T := 3 + t_0^2$ , temos

$$r_+^{\pm}(\theta) := \frac{-\alpha_b \pm t_0^2 + |F(\theta)|}{T} = \frac{-\alpha_b \pm t_0^2 + \sqrt{3}|\theta_1 - \theta_0|}{T} + \mathcal{O}(|\theta_1 - \theta_0|^2)$$

e

$$r_+^{\pm}(\theta_D) := \frac{-\alpha_b \pm t_0^2}{T}.$$

Com isso,

$$r_+^{\pm}(\theta) - r_+^{\pm}(\theta_D) = \pm\frac{\sqrt{3}}{T}|\theta_1 - \theta_0| + \mathcal{O}(|\theta_1 - \theta_0|^2).$$

De modo análogo, para  $r_{\pm}^{\pm}$ , obtemos

$$r_{\pm}^{\pm}(\theta) - r_{\pm}^{\pm}(\theta_D) = \mp \frac{\sqrt{3}}{T} |\theta_1 - \theta_0| + \mathcal{O}(|\theta_1 - \theta_0|^2).$$

Para  $\alpha_a = 2t_0^2 + \alpha_b$  (ou  $\alpha_a = -2t_0^2 + \alpha_b$ ), vemos que as funções  $r_{\pm}^+$  e  $r_{\pm}^-$  se tocam quando  $\theta_p = \pm(\frac{2\pi}{3}, -\frac{2\pi}{3})$ , ou ainda,  $r_{\pm}^+(\theta_p) = r_{\pm}^-(\theta_p) = 0$  de modo que há o toque parabólico  $(\theta_p, 0)$ . De fato, em [2.10](#), tomando  $\theta \in B_d$ ,  $F = F(\theta) = 1 + \cos(\theta)$  e pondo  $\alpha_a = \pm 2t_0^2 + \alpha_b$ , obtemos

$$r_{\mp}^{\pm}(\theta) = -\frac{-\alpha_b - t_0^2 \pm t_0^2 \mp \sqrt{t_0^4 + |F|^2}}{3 + t_0^2}.$$

Se  $\theta \neq \theta_p$ , um cálculo direto nos mostra que  $\frac{dr_{\mp}^{\pm}}{d\theta}$  se anula em  $\pm\frac{2\pi}{3}$ . Além disso, para obter o comportamento das funções  $r_{\mp}^{\pm}$  em torno de  $\pm\frac{2\pi}{3}$ , aplicamos a relação  $(1+x)^{\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8}$ , para  $x$  pequeno, na expressão  $\sqrt{t_0^4 + |F|^2}$  e concluímos que  $r_{\mp}^{\pm}$  tem comportamento parabólico em torno de  $\pm\frac{2\pi}{3}$ , ou seja, próximo de  $F = 0$ .

Para os demais casos, em particular, quando  $\alpha_a \notin [-2t_0^2 + \alpha_b, 2t_0^2 + \alpha_b]$ , um cálculo simples nos mostra que as funções  $r_{\pm}^{\pm}$  não se tocam independente dos valores de  $\theta$ , para quaisquer  $\theta \in B$ .  $\square$

A seguir são apresentadas imagens gráficas de alguns casos obtidos do teorema acima.

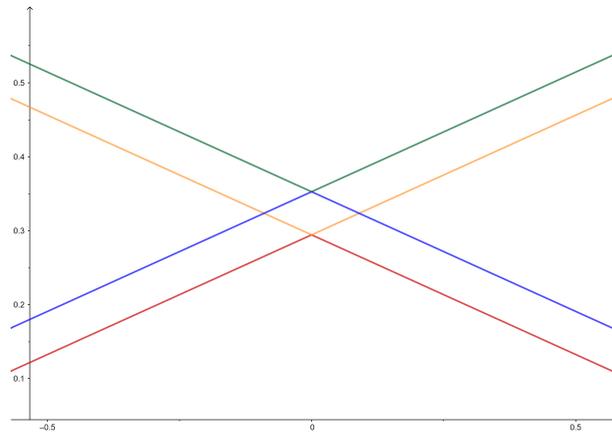


Figura 11: Cone de Dirac se os átomos são iguais; aqui  $\alpha_a = \alpha_b = -1$ ,  $t_0 = 0.3$ .

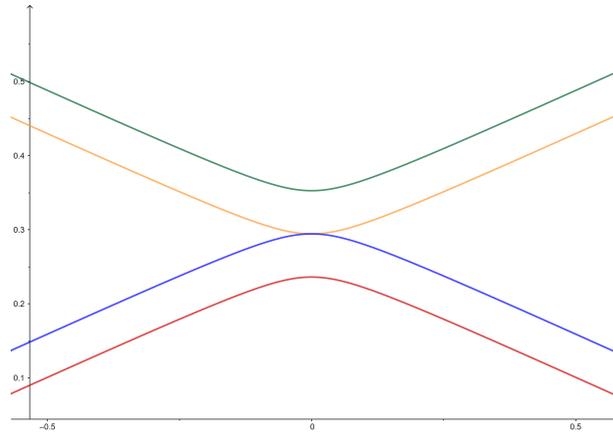


Figura 12: Toque parabólico; aqui  $\alpha_a = -1$ ,  $\alpha_b = 2t_0^2 + \alpha_a$ ,  $t_0 = 0.3$ .

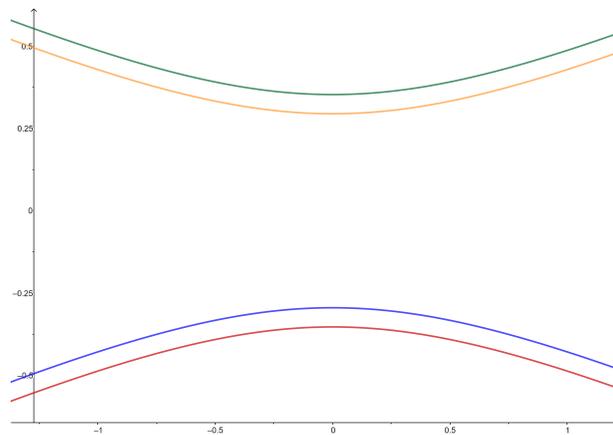


Figura 13: Gap de 0.589 na relação de dispersão na origem para  $\alpha_a = -1$ ,  $\alpha_b = 1$ ,  $t_0 = 0.3$ .

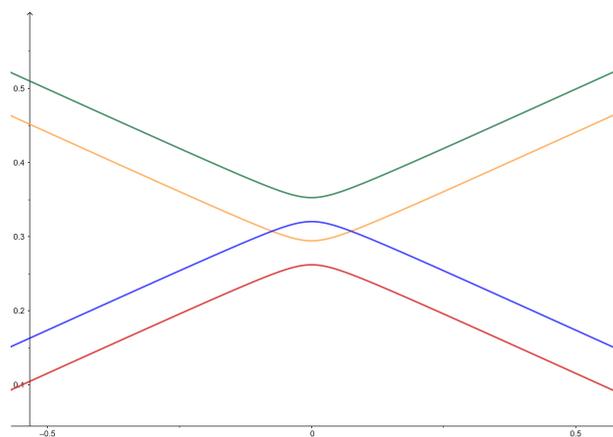


Figura 14: As curvas se interceptam, mas não há toques parabólicos nem cônicos:  $\alpha_a = -1$ ,  $\alpha_b = -0.9$ ,  $t_0 = 0.3$ .

Resumimos esses resultados na seção a seguir.

### 2.3 Análise e conclusões

Vimos neste capítulo que em uma heteroestrutura de van der Waals, empilhada no tipo AA com duas camadas hexagonais iguais, em que se consideram dois tipos de átomos intercalados nos vértices de cada hexágono, e ocorrem basicamente as seguintes situações: (a) se os átomos forem idênticos ( $\alpha_a = \alpha_b$ ), o modelo possui cone de Dirac; (b) possui toques parabólicos se  $\alpha_b = \pm 2t_0^2 + \alpha_a$ ; (c) possui lacunas caso contrário; (d) não possui toques cônicos nem parabólicos para  $\alpha_b \neq \alpha_a$  no intervalo  $(-2t_0^2 + \alpha_a, 2t_0^2 + \alpha_a)$ . Perceba ainda que para (apenas formalmente)  $t_0 = 0$  (caso em que não ocorre interação entre as camadas e as bicamadas reduzem-se à monocamada), recuperamos os resultados para monocamada visto no capítulo anterior. Em particular, segundo nosso modelo, heteroestruturas de duas folhas de nitreto de boro empilhadas no tipo AA, não possuem cones de Dirac, mas podem possuir toques parabólicos.

### 2.4 Apêndice: o parâmetro $t_0$

Lembremos que, na seção anterior, usamos valores diferentes do parâmetro  $\delta_v$  na condição Robin (1.2) como uma maneira de distinguir os átomos no modelo: se  $\delta_v$  for associado a um vértice do tipo-A (ou tipo-B), escolhemos  $\delta_v = \delta_a$  (ou  $\delta_v = \delta_b$ ), com  $\delta_a \neq \delta_b$  se  $A \neq B$ . Além disso, no empilhamento AA admitimos o mesmo parâmetro  $t_0$  simulando as ligações fracas entre vértices de camadas consecutivas, ou seja, tanto aos vértices do tipo-A, quanto aos do tipo-B, associamos um único parâmetro  $t_0$ . Vamos agora generalizar essa modelagem: para as ligações entre átomos tipo A associaremos um parâmetro de interação  $t_a$ , e às ligações entre átomos tipo B, associaremos  $t_b$ .

Neste caso, a condição cíclica de Floquet e as condições de continuidade nos vértices serão dadas por

$$\begin{cases} u_{a11}(0) = u_{a12}(0) = u_{a13}(0) = \frac{u_{f1}(0)}{t_a} =: A_1 \\ u_{a11}(1) = e^{i\theta_1} u_{a12}(1) = e^{i\theta_2} u_{a13}(1) = \frac{u_{f2}(1)}{t_b} =: B_1 \\ u_{a21}(0) = u_{a22}(0) = u_{a23}(0) = \frac{u_{f1}(1)}{t_a} =: A_2 \\ u_{a21}(1) = e^{i\theta_1} u_{a22}(1) = e^{i\theta_2} u_{a23}(1) = \frac{u_{f2}(0)}{t_b} =: B_2 \end{cases} \quad (2.12)$$

Novamente, introduzindo os parâmetros  $\delta_a, \delta_b$  aos respectivos vértices tipo-A e tipo-B, pela condição de Robin (2.1), obtemos as equações de Fluxo Total

$$\begin{cases} u'_{a11}(0) + u'_{a12}(0) + u'_{a13}(0) + t_a u'_{f1}(0) = \delta_a A_1 \\ -u'_{a11}(1) - e^{i\theta_1} u'_{a12}(1) - e^{i\theta_2} u'_{a13}(1) - t_b u'_{f2}(1) = \delta_b B_1 \\ u'_{a21}(0) + u'_{a22}(0) + u'_{a23}(0) - t_a u'_{f1}(1) = \delta_a A_2 \\ -u'_{a21}(1) - e^{i\theta_1} u'_{a22}(1) - e^{i\theta_2} u'_{a23}(1) + t_b u'_{f2}(0) = \delta_b B_2 \end{cases} \quad (2.13)$$

Analogamente, para cada  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ , representamos

$$\begin{cases} u_{a_{k1}} &= A_k \varphi_0 + B_k \varphi_1 \\ u_{a_{k2}} &= A_k \varphi_0 + e^{-i\theta_1} B_k \varphi_1 \\ u_{a_{k3}} &= A_k \varphi_0 + e^{-i\theta_2} B_k \varphi_1, \quad k = 1, 2 \quad . \\ u_{f_1} &= t_a (A_1 \varphi_0 + A_2 \varphi_1) \\ u_{f_2} &= t_b (B_2 \varphi_0 + B_1 \varphi_1) \end{cases} \quad (2.14)$$

Após alguns cálculos, obtemos o sistema

$$M_{ab}^{AA}(\eta(\lambda), \theta)X = 0, \quad \text{com } X = [A_1 \ B_1 \ A_2 \ B_2]^T$$

e

$$M_{ab}^{AA}(\eta(\lambda), \theta) = \begin{pmatrix} -T_a \eta - \alpha_a & \bar{F} & t_a^2 & 0 \\ F & -T_b \eta - \alpha_b & 0 & t_b^2 \\ t_a^2 & 0 & -T_a \eta - \alpha_a & \bar{F} \\ 0 & t_b^2 & F & -T_b \eta - \alpha_b \end{pmatrix},$$

sendo  $T_a := 3 + t_a^2$ ,  $T_b := 3 + t_b^2$ ,  $F = F(\theta)$ ,  $\eta = \eta(\lambda)$  e  $\alpha_k := \frac{\delta_k}{\varphi_1'(0)}$ ,  $k \in \{a, b\}$ . Pondo  $P(\eta) := \det(M_{ab}^{AA}(\eta(\lambda), \theta))$ , temos

$$\begin{aligned} P(\eta) &= [T_a T_b \eta^2 + ((\alpha_a - t_a^2) T_b + (\alpha_b - t_b^2) T_a) \eta + t_a^2 t_b^2 - \alpha_a t_b^2 - \alpha_b t_a^2 + \alpha_a \alpha_b - |F|^2] \\ &\cdot [T_a T_b \eta^2 + ((\alpha_a + t_a^2) T_b + (\alpha_b + t_b^2) T_a) \eta + t_a^2 t_b^2 + \alpha_a t_b^2 + \alpha_b t_a^2 + \alpha_a \alpha_b - |F|^2]. \end{aligned}$$

Em particular, observe que para  $t_a = t_b$ , recuperamos o polinômio (2.1.1) e a relação (2.10), e os resultados acima coincidem com os obtidos anteriormente, conforme previsto: ocorrerá cone se  $\alpha_a = \alpha_b$ , e haverá gap se  $\alpha_a \neq \alpha_b$ .

Suponha então  $t_a \neq t_b$ . Analisemos dois casos particulares, inicialmente.

**Caso**  $\alpha_a = t_a^2$  e  $\alpha_b = t_b^2$ . Afirmamos que ocorre cone de Dirac. De fato, neste caso, obtemos o polinômio

$$P(\eta) = (T_a T_\eta^2 - |F|^2) (T_a T_b \eta^2 + 2(T_a t_b^2 + T_b t_a^2) \eta + 4t_a^2 t_b^2 - |F|^2)$$

cujas raízes são

$$r^\pm(F) = \pm \frac{|F|}{T_a T_b} \quad \text{e} \quad r_\mp(F) = \mp \frac{\sqrt{(T_b t_a^2 - T_a t_b^2)^2 + 4|F|^2}}{T_a T_b} - \frac{T_a t_b^2 + T_b t_a^2}{T_a T_b}$$

Claramente, vemos que  $r^\pm$  possui comportamento cônico, cujo toque ocorre para  $F = 0$ , ou seja, em  $r^+(0) = 0 = r^-(0)$ , enquanto em  $r_\mp$  não há toques, pois  $t_a \neq t_b$ . Um resultado análogo obtém-se para  $\alpha_a = -t_a^2$  e  $\alpha_b = -t_b^2$ .

**Caso**  $\alpha_a = t_a^2$  e  $\alpha_b = -t_b^2$ . Afirmamos que há toque parabólico. Com efeito, aqui, obtemos

o polinômio

$$P(\eta) = (T_a T_b \eta^2 + 2T_b t_a^2 \eta - |F|^2)(T_a T_b \eta^2 - 2T_a t_b^2 \eta - |F|^2)$$

e suas raízes são

$$r^\pm(F) = \pm \frac{\sqrt{T_a^2 t_b^4 + T_a T_b |F|^2}}{T_a T_b} - \frac{T_a t_b^2}{T_a T_b} \quad \text{e} \quad r_\mp(F) = \mp \frac{\sqrt{T_a^2 t_b^4 + T_a T_b |F|^2}}{T_a T_b} + \frac{T_a t_b^2}{T_a T_b}.$$

Com isso, vemos que  $r^\pm$  e  $r_\mp$  possuem comportamento parabólico, cujo toque ocorre em  $r^+(0) = r_-(0)$ . Analogamente, obtemos um resultado semelhante se  $\alpha_a = -t_a^2$  e  $\alpha_b = t_b^2$ .

Em geral, as raízes de  $P$  são dadas por

$$r^\pm(F) = \pm \frac{\sqrt{(\alpha_a - t_a^2)^2 T_b^2 + (\alpha_b - t_b^2)^2 T_a^2 - 2T_a T_b [(\alpha_a - t_a^2)(\alpha_b - t_b^2) - 2|F|^2]}}{2T_a T_b} - \frac{(\alpha_a - t_a^2)T_b + (\alpha_b - t_b^2)T_a}{2T_a T_b}$$

e

$$r_\mp(F) = \mp \frac{\sqrt{(\alpha_a + t_a^2)^2 T_b^2 + (\alpha_b + t_b^2)^2 T_a^2 - 2T_a T_b [(\alpha_a + t_a^2)(\alpha_b + t_b^2) - 2|F|^2]}}{2T_a T_b} - \frac{(\alpha_a + t_a^2)T_b + (\alpha_b + t_b^2)T_a}{2T_a T_b}$$

Por meio de um cálculo direto e da representação gráfica da relação de dispersão, com  $t_a, t_b \in (0, 1]$  distintos, analisando as funções  $r^\pm$  e  $r_\mp$  acima, obtemos o resultado abaixo

**Teorema 2.4.1.** *Sejam  $t_a, t_b \in (0, 1]$  distintos, parâmetros de interação fraca entre átomos tipo A e tipo B em diferentes camadas, respectivamente, de duas redes hexagonais. Considere a relação de dispersão associada à estrutura do tipo AA. Então*

- (a) *Se  $\alpha_a = t_a^2$  (ou  $\alpha_a = -t_a^2$ ) e  $\alpha_b = t_b^2$  (ou  $\alpha_b = -t_b^2$ ), ocorrerá toque cônico em  $F = 0$  (Figura [I5](#)).*
- (b) *Se  $\alpha_a = t_a^2$  (ou  $\alpha_a = -t_a^2$ ) e  $\alpha_b = -t_b^2$  (ou  $\alpha_b = t_b^2$ ), haverá toque parabólico em  $F = 0$  (Figura [I6](#)).*
- (c) *Se  $|\alpha_a| \neq t_a^2$  ou  $|\alpha_b| \neq t_b^2$ , os toques cônicos e parabólicos deixam de existir e a relação de dispersão possuirá lacunas (Figura [I7](#)).*

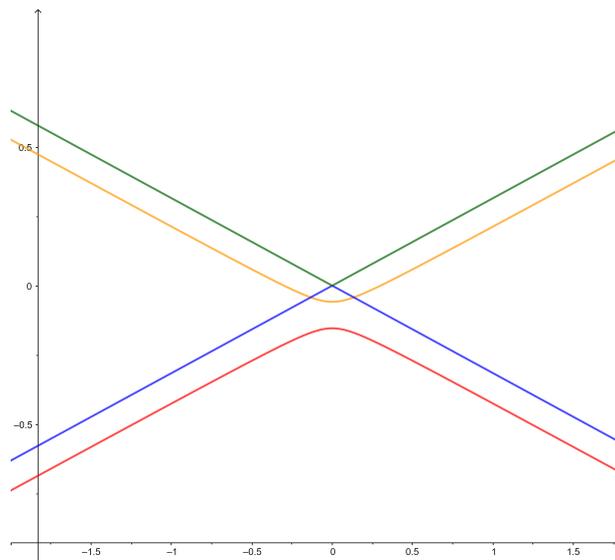


Figura 15: Cone de Dirac,  $\alpha_a = 0.25$  e  $\alpha_b = 0.09$ .

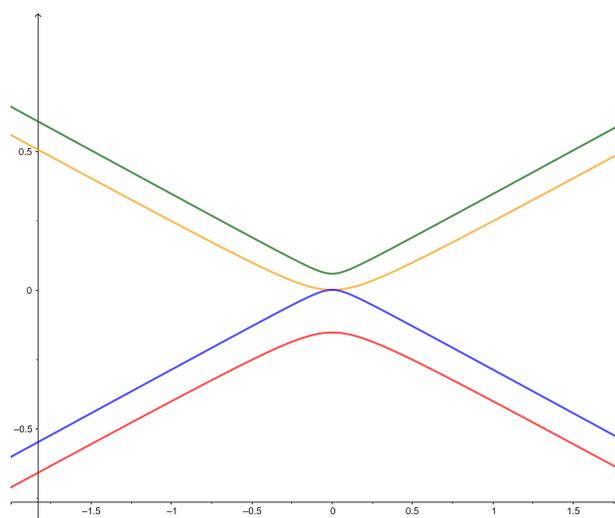


Figura 16: Toque Parabólico,  $\alpha_a = 0.25$  e  $\alpha_b = -0.09$ .

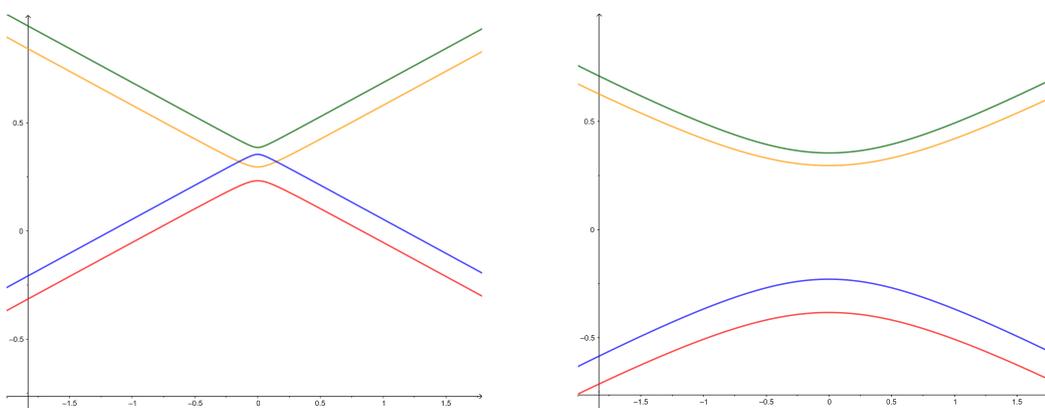


Figura 17: Lacunas: à esquerda com  $\alpha_a = \alpha_b = -1$ ; à direita com  $\alpha_a = 1$  e  $\alpha_b = -1$ .

**Observação 2.4.1.** No empilhamento AA é pertinente considerar dois parâmetros  $t_a$  e  $t_b$  de ligação no modelo, conforme exposto acima, pois neste caso ocorrem duas interações fracas entre as camadas hexagonais  $\odot_1$  e  $\odot_2$ . Porém, no empilhamento AA', conforme veremos com mais detalhes no capítulo seguinte, ocorre uma única ligação fraca: átomos A da rede  $\odot_1$  com átomos B da rede  $\odot_2$  e vice-versa (usamos então um único parâmetro  $t_a^b =: t_0$ ).

Note que se tomássemos os parâmetros  $\alpha_a$  e  $\alpha_b$  iguais tal modelagem com dois parâmetros distintos se reduziria ao modelo com um único  $t_0$ .

Uma comparação desses resultados com o caso de empilhamento AA' aparece na Observação [3.3.1](#).

**Observação 2.4.2.** O empilhamento AA para camadas de hBN parece ser raro na natureza; assim, a riqueza de comportamentos aqui descritos para este caso não foram encontrados na literatura física, ficando como proposta para experimentos futuros.

## Estruturas do tipo $AA'$

Lembremos que o nitreto de boro hexagonal é composto por átomos alternados de boro ( $B$ ) e nitrogênio ( $N$ ) dispostos em uma estrutura semelhante ao grafeno, porém, com ligações fortes em um plano e uma força de van der Waals fraca entre as camadas. Em [13] essas camadas são dispostas no empilhamento  $AA'$  com átomos de  $B$  colocados diretamente acima dos átomos de  $N$ . Sendo assim, de modo semelhante ao capítulo anterior, bicamadas de nitreto de boro podem ser consideradas, em que os átomos de nitrogênio interagem com os átomos de boro (e vice-versa) tanto na interação forte (representada pelas arestas horizontais) como na de van der Waals (representada pelas arestas verticais), conforme a Figura 18.

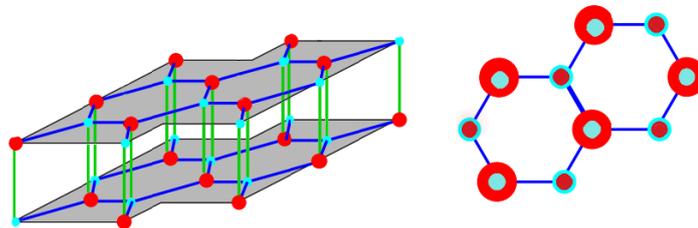


Figura 18: Empilhamento  $AA'$  de duas camadas hexagonais com 2 átomos distintos nos vértices, como no hBN. Vistas lateral e superior, respectivamente.

Entretanto, vamos estudar neste capítulo empilhamentos formados por duas camadas de um mesmo material com formato hexagonal, modelado por grafo quântico, no caso  $AA'$ . Claramente, no caso de bicamadas, quando uma delas só possui o mesmo tipo de átomo nos vértices, por exemplo no caso do grafeno, as configurações  $AA$  e  $AA'$  coincidem.

### 3.1 Estrutura com duas folhas idênticas

Para aplicar nosso modelo – no qual se usam teoria de grafos quânticos, teoria de Floquet, condições de Neumann modificadas – a este empilhamento, consideraremos que as camadas estão dispostas de modo que vértice do tipo- $A$  (cor vermelho) de uma folha é ligado a um vértice do tipo- $B$  (cor azul) na folha suprajacente e vice-versa, ilustrado na Figura 19. Aos

vértices do tipo- $A$  (tipo- $B$ ) associamos um parâmetro de contorno  $\delta_a$  ( $\delta_b$ ) na condição de fluxo; novamente, esta é a proposta de se diferenciar os tipos de átomos.

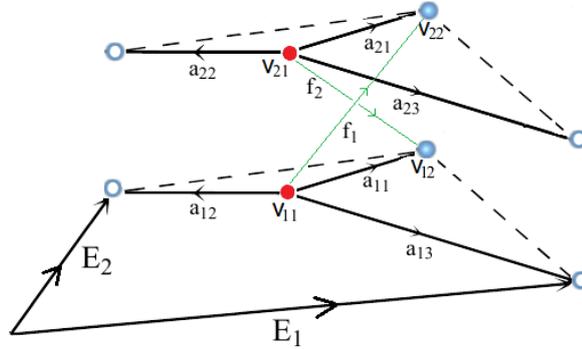


Figura 19: Bicamadas hexagonais com 2 átomos distintos nos vértices. Os vértices do tipo- $A$  são representados pela cor vermelha, e os do tipo- $B$ , pela cor azul.

Como no capítulo anterior, aqui consideramos o domínio fundamental dado por

$$W_2^{AA'} = \{a_{11}, a_{12}, a_{13}, a_{21}, a_{22}, a_{23}, f_1, f_2, v_{11}, v_{12}, v_{21}, v_{22}\}.$$

Denotemos por  $H_2^{AA'}$  o operador de Schrödinger, associado ao empilhamento do tipo  $AA'$  com duas camadas. O espectro de cada operador  $H_2^{AA'}(\theta)$  é puramente discreto [26], o qual denotamos  $\sigma(H_2^{AA'}(\theta)) = \{\lambda_k(\theta)\}_{k \geq 1}$ ; além disso, a união das imagens das funções  $\theta \mapsto \{\lambda_k(\theta)\}$  (a Relação de Dispersão de  $H_2^{AA'}$ ) determina seu espectro

$$\sigma(H_2^{AA'}) = \bigcup_{\theta \in \mathcal{B}_d} \sigma(H_2^{AA'}(\theta)). \quad (3.1)$$

Com isso, nosso objetivo agora é determinar o espectro de  $H_2^{AA'}(\theta)$ . Para tanto, lembremos que das condições cíclica de Floquet, juntamente com as condições de continuidade nos vértices (2.1) aplicadas ao domínio fundamental  $W_2^{AA'}$ , obtemos

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{a_{11}}(0) = u_{a_{12}}(0) = u_{a_{13}}(0) = \frac{u_{f_1}(0)}{t_0} =: A_1 \\ u_{a_{11}}(1) = e^{i\theta_1} u_{a_{12}}(1) = e^{i\theta_2} u_{a_{13}}(1) = \frac{u_{f_2}(1)}{t_0} =: B_1 \\ u_{a_{21}}(0) = u_{a_{22}}(0) = u_{a_{23}}(0) = \frac{u_{f_2}(0)}{t_0} =: A_2 \\ u_{a_{21}}(1) = e^{i\theta_1} u_{a_{22}}(1) = e^{i\theta_2} u_{a_{23}}(1) = \frac{u_{f_1}(1)}{t_0} =: B_2 \end{array} \right. . \quad (3.2)$$

Aplicando a condição de vértice de Neumann modificada (2.1), obtemos as equações do

fluxo total nos vértices

$$\begin{cases} u'_{11}(0) + u'_{12}(0) + u'_{13}(0) + t_0 u'_{f_1}(0) & = \delta_a A_1 \\ -u'_{11}(1) - e^{i\theta_1} u'_{12}(1) - e^{i\theta_2} u'_{13}(1) - t_0 u'_{f_2}(1) & = \delta_b B_1 \\ u'_{21}(0) + u'_{22}(0) + u'_{23}(0) + t_0 u'_{f_1}(0) & = \delta_a A_2 \\ -u'_{21}(1) - e^{i\theta_1} u'_{22}(1) - e^{i\theta_2} u'_{23}(1) - t_0 u'_{f_2}(1) & = \delta_b B_2 \end{cases} \quad (3.3)$$

Seja  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ . Então existem duas soluções linearmente independentes  $\varphi_0 = \varphi_{\lambda,0}$  e  $\varphi_1 = \varphi_{\lambda,1}$  do problema

$$-\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + q(x)\varphi(x) = \lambda\varphi(x), \quad (3.4)$$

tais que

$$\begin{cases} \varphi_0(0) = 1 = \varphi_1(1) \\ \varphi_0(1) = 0 = \varphi_1(0) \end{cases} \quad \text{e} \quad \varphi'_1(x) = -\varphi'_0(1-x), \quad x \in [0, 1]. \quad (3.5)$$

Como cada aresta de  $W_2^{AA'}$  é identificada com o intervalo  $[0, 1]$ , definimos  $\varphi_{\lambda,k}$  em cada aresta (com a mesma notação  $\varphi_{\lambda,k}$ ). Logo, para cada  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ , escrevemos

$$\begin{cases} u_{a_{k1}} = A_k\varphi_0 + B_k\varphi_1 \\ u_{a_{k2}} = A_k\varphi_0 + B_k\varphi_1 e^{-i\theta_1} \\ u_{a_{k3}} = A_k\varphi_0 + B_k\varphi_1 e^{-i\theta_2}, \quad k = 1, 2, \\ u_{f_1} = t_0(A_1\varphi_0 + B_2\varphi_1) \\ u_{f_2} = t_0(A_2\varphi_0 + B_1\varphi_1) \end{cases} \quad (3.6)$$

podemos verificar que as condições de continuidade em (2.1) são satisfeitas. Agora nos resta verificar a condição de Robin (3.4). Usando a representação de cada função  $u_e$  em (3.6) com as equações do fluxo total em (3.3), temos

$$\begin{cases} (3 + t_0^2)\varphi'_0(0)A_1 + \bar{F}\varphi'_1(0)B_1 + t_0^2\varphi'_1(0)A_2 & = \delta_a A_1 \\ F\varphi'_0(1)A_1 + (3 + t_0^2)\varphi'_1(1)B_1 + t_0^2\varphi'_0(1)B_2 & = -\delta_b B_1 \\ t_0^2\varphi'_1(0)B_1 + (3\varphi'_0(0) - t_0^2\varphi'_0(0))A_2 + F\varphi'_1(0)B_2 & = \delta_a A_2 \\ t_0^2\varphi'_0(1)A_1 + \bar{F}\varphi'_0(1)A_2 + (3\varphi'_1(1) + t_0^2\varphi'_1(1))B_2 & = -\delta_b B_2 \end{cases} \quad (3.7)$$

sendo  $F = F(\theta) := 1 + e^{i\theta_1} + e^{i\theta_2}$  e  $\bar{F}(\theta)$  o complexo conjugado de  $F(\theta)$ .

Como  $\varphi'_{\lambda,0}(1) = -\varphi'_{\lambda,1}(0)$ ,  $\varphi'_{\lambda,0}(0) = -\varphi'_{\lambda,1}(1)$  e, sendo  $\varphi'_{\lambda,1}(0) \neq 0$ , pomos

$$\eta = \eta(\lambda) := \frac{\varphi'_{\lambda,1}(1)}{\varphi'_{\lambda,1}(0)},$$

$T := 3 + t_0^2$ ,  $\alpha_k := \frac{\delta_k}{\varphi'_{\lambda,1}(0)}$ , com  $k \in \{a, b\}$ , e multiplicando as linhas pares por  $-1$  em (3.7),

obtemos o seguinte sistema equivalente

$$M_2^{AA'}(\eta(\lambda), \theta) \cdot X = 0, \quad \text{com } X := [A_1 \ B_1 \ A_2 \ B_2]^T$$

e

$$M_2^{AA'}(\eta(\lambda), \theta) := \begin{pmatrix} -T\eta - \alpha_a & \bar{F} & 0 & t_0^2 \\ F & -T\eta - \alpha_b & t_0^2 & 0 \\ 0 & t_0^2 & -T\eta - \alpha_a & \bar{F} \\ t_0^2 & 0 & F & -T\eta - \alpha_b \end{pmatrix}.$$

O determinante da matriz  $M_2^{AA'}(\eta(\lambda), \theta)$  é dado por

$$\det(M_2^{AA'}(\eta(\lambda), \theta)) = \left( T^2\eta^2 + (\alpha_a + \alpha_b)T\eta + \alpha_a\alpha_b - F^2 - 2t_0^2\Re(F) - t_0^4 \right) \cdot \left( T^2\eta^2 + (\alpha_a + \alpha_b)T\eta + \alpha_a\alpha_b - F^2 + 2t_0^2\Re(F) - t_0^4 \right),$$

sendo  $\Re(F) = 1 + \cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)$  a parte real do número complexo  $F = F(\theta_1, \theta_2)$ . As raízes de  $\det(M_2^{AA'})$  são

$$r^\pm(F) = \frac{-\alpha_a - \alpha_b \pm \sqrt{4F^2 - 8t_0^2\Re(F) + 4t_0^4 + (\alpha_a - \alpha_b)^2}}{2T} \quad (3.8)$$

e

$$r_\mp(F) = \frac{-\alpha_a - \alpha_b \mp \sqrt{4F^2 + 8t_0^2\Re(F) + 4t_0^4 + (\alpha_a - \alpha_b)^2}}{2T}. \quad (3.9)$$

Com isso, vemos que existe  $\theta \in \mathcal{B}$  tal que  $\det(M_2^{AA'}(\eta(\lambda), \theta)) = 0$ ; ou seja, a representação (3.6) resolve o problema de autovalores (3.4) e, portanto, pela Proposição 1.2.1 e [25], concluímos  $\lambda \in \sigma(H_2^{AA'})$ .

Na seção seguinte, analisaremos essas funções quanto à existência de toques cônicos ou parabólicos na relação de dispersão do operador  $H_2^{AA'}$ . Perceba que abandonamos a notação  $r(\theta)$  na qual as raízes dependem explicitamente de  $\theta$ , e passamos a escrever as raízes com a nova notação  $r(F)$  na qual a dependência de  $\theta$  está implícita, uma vez  $F = F(\theta)$ . Esta mudança facilita a análise da relação de dispersão, bem como a construção de seus gráficos, conforme veremos mais a diante.

## 3.2 Análise da relação de dispersão

Nesta seção analisamos as raízes encontradas nos empilhamento do tipo  $AA'$  de duas folhas consecutivas. De forma semelhante ao Capítulo I, de agora em diante, quando nada for dito, sempre consideraremos  $\theta \in B_d = \{(\theta_1, \theta_2) \in [-\pi, \pi]^2 : \theta_2 = -\theta_1\}$ , ou seja, restringimos o quasimomento  $\theta$  à diagonal da zona de Brillouin  $B$ . Com isso,  $F$  torna-se real, isto é,  $\bar{F} = F$ ,

e as raízes em (3.8) e (3.9) podem ser escritas da forma

$$r_{\mp}^{\pm}(F) = \frac{-\alpha_a - \alpha_b \pm \sqrt{4(F \mp t_0^2)^2 + (\alpha_a - \alpha_b)^2}}{2(3 + t_0^2)}. \quad (3.10)$$

Recordemos que o caso  $\alpha_b = \alpha_a = 0$  se reduz ao abordado em [32], com duas folhas de grafeno. Assim, suponhamos inicialmente que  $\alpha_b = \alpha_a \neq 0$ ; então em (3.10), obtemos

$$r_{\mp}^{\pm}(F) = \frac{-\alpha_b \pm |F \mp t_0^2|}{3 + t_0^2}, \quad (3.11)$$

com  $t_0 \in (0, 1)$  fixo.

Com isso, vemos que a análise segue análoga ao estudo feito no Capítulo 2, no caso de empilhamento  $AA$ , assim como os resultados e demonstrações são facilmente adaptados do Lema 2.2.1 e do Teorema 2.2.1. Chegamos então à seguinte conclusão sobre o empilhamento do tipo  $AA'$  com dois átomos alternados nos vértices.

**Teorema 3.2.1.** (Relação de dispersão de  $H_2^{AA'}$ ) *Considere  $t_0 \in (0, 1)$  fixo e  $r_{\mp}^{\pm}$  como em (3.10). Então*

- (a) *Se  $\alpha_a = \alpha_b \neq 0$ , a relação de dispersão do operador  $H_2^{AA'}$  sempre possui cones de Dirac em  $F_D = \pm(t_0^2, -t_0^2)$  (Figura 20).*
- (b) *Para  $\alpha_a \neq \alpha_b$ , a relação de dispersão de  $H_2^{AA'}$  não possui toque algum, isto é, sempre possui gaps (Figura 21).*

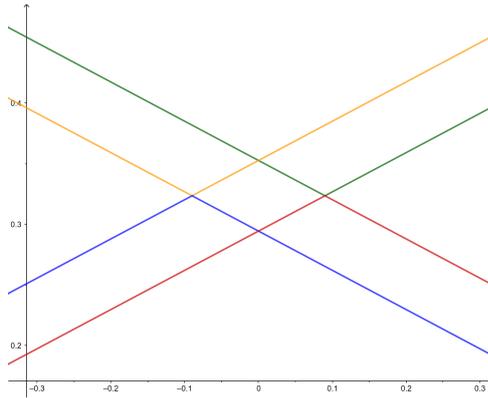


Figura 20: Dois cones de Dirac quando os átomos são iguais;  $\alpha_a = \alpha_b = -1$ ,  $t_0 = 0.3$ .

<sup>1</sup>Ou seja, quando em  $\theta_D = \pm \left( \arccos\left(\frac{t_0^2-1}{2}\right), -\arccos\left(\frac{t_0^2-1}{2}\right) \right)$ , tem-se  $F_D := F(\theta_D) = \pm(t_0^2, -t_0^2)$ .

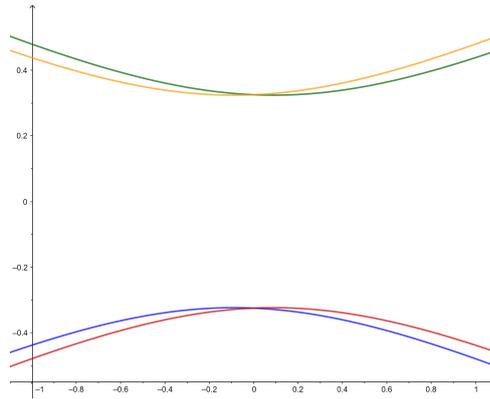


Figura 21: Gaps se os átomos são distintos;  $\alpha_b = 1$ ,  $\alpha_a = -1$ ,  $t_0 = 0.3$ .

Na seção seguinte, sintetizamos esses resultados.

### 3.3 Análise e conclusões

Nos cálculos e análises feitos até aqui, foi considerado um material qualquer formado por hexágonos com dois átomos intercalados nos vértices e modelado com grafo quântico. Porém, o item (b) do teorema acima nos diz que se, em particular, aplicarmos esses resultados ao nitreto de boro, uma vez que os átomos de boro e nitrogênio são distintos, obtemos a seguinte conclusão:

*Se  $\alpha_a$  e  $\alpha_b$  representam as condições de contorno associadas ao nitrogênio e boro, respectivamente, concluímos que a relação de dispersão do operador  $hBN$ , no empilhamento  $AA'$ , não possui toque algum, ou ainda, o nitreto de boro hexagonal (bicamada) sempre possui gaps.*

Isso está de acordo com os resultados encontrados na literatura física experimental [13]; um material que possui gaps entre suas bandas de valência é dito ser um isolante. Em particular, o nitreto de boro é um isolante, o que é um fato bem conhecido, corroborando os resultados acima para duas camadas nessa configuração.

**Observação 3.3.1.** Há uma pequena e interessante distinção entre os resultados apresentados pelos modelos  $AA$  e  $AA'$  ao considerar bicamadas de  $hBN$ .

1. O modelo  $AA'$  elimina os toques parabólicos que ocorrem no empilhamento  $AA$ .
2. Se  $\alpha_b = \alpha_a$ , o modelo  $AA'$  desloca horizontalmente os cones de Dirac de  $AA$  por  $t_0^2$ .
3. Enquanto no empilhamento  $AA$  encontramos uma lacuna de 0.589, em  $AA'$  a lacuna (onde ocorria o toque parabólico) é de 0.64987 e (onde ocorria o toque cônico) é de 0.64725, conforme Figuras 13 e 21. Por fim, registramos que não encontramos na literatura física estudos experimentais considerando duas camadas de  $hBN$  empilhadas no tipo  $AA$ , fato que nos inviabiliza de fazer análises e comparações mais precisas deste nosso estudo com outros.

Repare ainda que, embora o empilhamento  $AA$  tenha sentido por se tratar de um modelo matemático, tal estrutura não descreve o material nitreto de boro hexagonal visto como um sólido composto por  $n$ -camadas, pois uma característica essencial desse material é que átomo de nitrogênio interaja com átomo de boro e vice-versa, tanto na interação forte na mesma camada como na de van der Waals, entre as folhas [13], [19]. Já a modelagem com empilhamento do tipo  $AA'$  apresenta uma melhor proposta de descrição do hBN, pois cada átomo de boro interage com átomo de nitrogênio e vice-versa, seja na interação fraca ou forte, de modo que a propriedade da relação de dispersão de uma monocamada em possuir lacunas é preservada no empilhamento do tipo  $AA'$  para bicamadas, fato corroborado por [13].

**Observação 3.3.2.** Um cálculo análogo (não apresentado aqui) considerando três folhas, isto é, acrescentando mais uma camada do mesmo material ao empilhamento  $AA'$  de duas folhas, nos mostra que a relação de dispersão obtida sempre possui gaps para  $\alpha_b = -\alpha_a$ .

No capítulo seguinte, abordaremos empilhamentos com duas e três camadas bidimensionais distintas, ou seja, casos de heteroestruturas.

## Heteroestruturas: nitreto de boro e grafeno

Agora usaremos grafos quânticos para modelar sistemas formados por algumas camadas combinadas de grafeno e nitreto de boro, particularmente aquele estudado em [19], ou seja, algumas heteroestruturas com duas e três camadas. No artigo supracitado, os autores consideraram uma heteroestrutura com uma camada de grafeno sobre (um bloco de) nitreto de boro, de modo que toda a análise e conclusão são realizadas considerando apenas a interação entre a camada de grafeno com a de nitreto de boro; veja a Figura 22.

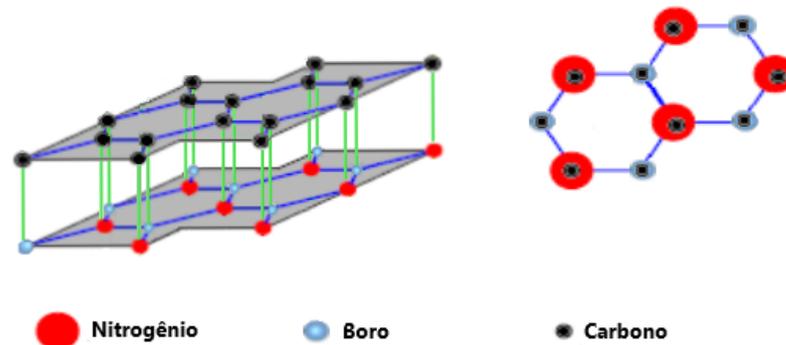


Figura 22: Uma heteroestrutura de van der Waals com duas camadas: vistas lateral e superior, respectivamente.

### 4.1 Bicamadas distintas

Inicialmente, vamos nos ater à heteroestrutura de duas camadas: na folha inferior, fixamos uma camada formada por hexágonos com dois átomos (matematicamente representados pelos parâmetros  $\delta_a$  e  $\delta_b$  nas condições de contorno de Robin (2.1)) intercalando-se nos vértices de cada hexágono; na superior, tomamos uma folha hexagonal com um átomo ( $\delta_c$ ) em cada vértice. Em particular, quando for conveniente, usaremos também as constantes  $\delta_B$ ,  $\delta_N$  e  $\delta_C$  para indicar a condição de contorno atribuída aos vértices, modelando com átomos de boro, nitrogênio e carbono respectivamente.

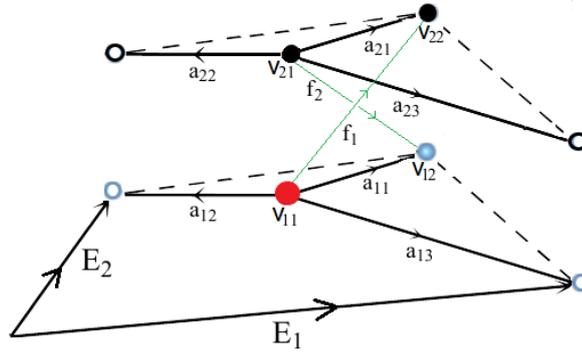


Figura 23: Domínio fundamental  $W$  de uma bicamada de heteroestrutura formado por 8 arestas e 4 vértices.

Como no capítulo anterior, aqui consideramos o domínio fundamental dado por

$$W = \{a_{11}, a_{12}, a_{13}, a_{21}, a_{22}, a_{23}, f_1, f_2, v_{11}, v_{12}, v_{21}, v_{22}\}.$$

De modo similar aos capítulos anteriores, aplicamos as condições cíclicas de Floquet e as condições de continuidade ao domínio fundamental  $W$  e obtemos

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{a_{11}}(0) = u_{a_{12}}(0) = u_{a_{13}}(0) = \frac{u_{f_1}(0)}{t_0} =: A_1 \\ u_{a_{11}}(1) = e^{i\theta_1} u_{a_{12}}(1) = e^{i\theta_2} u_{a_{13}}(1) = \frac{u_{f_2}(1)}{t_0} =: B_1 \\ u_{a_{21}}(0) = u_{a_{22}}(0) = u_{a_{23}}(0) = \frac{u_{f_2}(0)}{t_0} =: A_2 \\ u_{a_{21}}(1) = e^{i\theta_1} u_{a_{22}}(1) = e^{i\theta_2} u_{a_{23}}(1) = \frac{u_{f_1}(1)}{t_0} =: B_2 \end{array} \right. \quad (4.1)$$

Aplicando (ii) da Condição de vértice de Neumann modificada (2.1), obtemos as equações do fluxo total em cada vértice do domínio fundamental:

$$\left\{ \begin{array}{l} u'_{11}(0) + u'_{12}(0) + u'_{13}(0) + t_0 u'_{f_1}(0) = \delta_a A_1 \\ -u'_{11}(1) - e^{i\theta_1} u'_{12}(1) - e^{i\theta_2} u'_{13}(1) - t_0 u'_{f_2}(1) = \delta_b B_1 \\ u'_{21}(0) + e^{i\theta_1} u'_{22}(0) + e^{i\theta_2} u'_{23}(0) + t_0 u'_{f_1}(0) = \delta_c A_2 \\ -u'_{21}(1) - u'_{22}(1) - u'_{23}(1) - t_0 u'_{f_2}(1) = \delta_c B_2 \end{array} \right. \quad (4.2)$$

Consideramos também, para  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ , as funções  $\varphi_0 = \varphi_{\lambda,0}$ ,  $\varphi_1 = \varphi_{\lambda,1}$  e escrevemos a

combinação linear

$$\begin{cases} u_{a_{k1}} = A_k \varphi_{\lambda,0} + B_k \varphi_{\lambda,1} \\ u_{a_{k2}} = A_k \varphi_{\lambda,0} + e^{-i\theta_1} B_k \varphi_{\lambda,1} \\ u_{a_{k3}} = A_k \varphi_{\lambda,0} + e^{-i\theta_2} B_k \varphi_{\lambda,1} , \quad k = 1, 2 ; \\ u_{f_1} = t_0 (A_1 \varphi_{\lambda,0} + B_2 \varphi_{\lambda,1}) \\ u_{f_2} = t_0 (A_2 \varphi_{\lambda,0} + B_1 \varphi_{\lambda,1}) \end{cases} \quad (4.3)$$

com as mesmas notações dos capítulos anteriores e as devidas substituições, obtemos o sistema

$$M_c^{ab}(\theta)X = 0, \quad \text{com } X = [A_1 \ B_1 \ A_2 \ B_2]^T$$

com

$$M_c^{ab}(\theta) = \begin{pmatrix} -T_1 \eta - \alpha_a & \bar{F} & 0 & t_0^2 \\ F & -T_1 \eta - \alpha_b & t_0^2 & 0 \\ 0 & t_0^2 & -T_1 \eta - \alpha_c & \bar{F} \\ t_0^2 & 0 & F & -T_1 \eta - \alpha_c \end{pmatrix}.$$

Vamos supor que  $\alpha_c = \alpha_C = 0$ , assim como admitido em [9]. Feito isto, o determinante  $\det(M_c^{ab}(\theta)) =: P(\eta)$  é dado por

$$P(\eta) = \eta^4 T^4 + (\alpha_a + \alpha_b) T^3 \eta^3 + (\alpha_a \alpha_b - 2F^2 - 2t_0^4) T^2 \eta^2 - (\alpha_a + \alpha_b) (F^2 + t_0^4) T \eta + (F^2 - t_0^4)^2 - \alpha_a \alpha_b F^2$$

Na seção subsequente, vamos analisar o comportamento das raízes de  $P$ . Embora não explicitemos, destacamos que ao analisar as funções  $\eta$  como relação de dispersão  $\lambda$  do operador, em verdade, estamos considerando a Observação (1.2.2) do Capítulo 1, na qual vimos que é necessário exigir que  $|\eta(\lambda)| \leq 1$  a fim de relacionar os espectros  $\sigma(H)$  e  $\sigma(H^{\text{per}})$ . Dito isto, estaremos sempre considerando, mesmo que implicitamente, apenas os casos em que  $r(F(\theta)) \leq 1$  em nossa análise da relação de dispersão.

#### 4.1.1 Análise da relação de dispersão

Inicialmente, destacamos que sendo  $P$  um polinômio de grau 4, há uma enorme dificuldade em exibir a forma geral dos zeros de  $P$ , de modo que a expressão geral de suas raízes, isto é, com valores de  $t_0, \alpha_a, \alpha_b, F$  arbitrários, são extremamente extensas e intratáveis. Porém, considerando o caso<sup>1</sup>  $\alpha_b = -\alpha_a \neq 0$ , as raízes de  $P(\eta)$  tornam-se mais simples e são dadas por

$$r^\pm(F) = \pm \frac{\sqrt{2F^2 + 2t_0^2 + \alpha_a^2 + \sqrt{16t_0^4 F^2 + 4\alpha_a^2 t_0^4 + \alpha_a^4}}}{\sqrt{2}(3 + t_0^2)} \quad (4.4)$$

<sup>1</sup>Tal escolha é parcialmente justificável, uma vez que possui alguma motivação física, pois pensando nos parâmetros  $\alpha_s$  como eletronegatividade, teríamos  $\alpha_B < \alpha_C < \alpha_N$ , e com a escolha  $\alpha_C = 0$ , então  $\alpha_N > 0$  e  $\alpha_B = -\alpha_N$  torna-se razoável.

e

$$r_{\mp}(F) = \mp \frac{\sqrt{2F^2 + 2t_0^2 + \alpha_a^2} - \sqrt{16t_0^4 F^2 + 4\alpha_a^2 t_0^4 + \alpha_a^4}}{\sqrt{2}(3 + t_0^2)}. \quad (4.5)$$

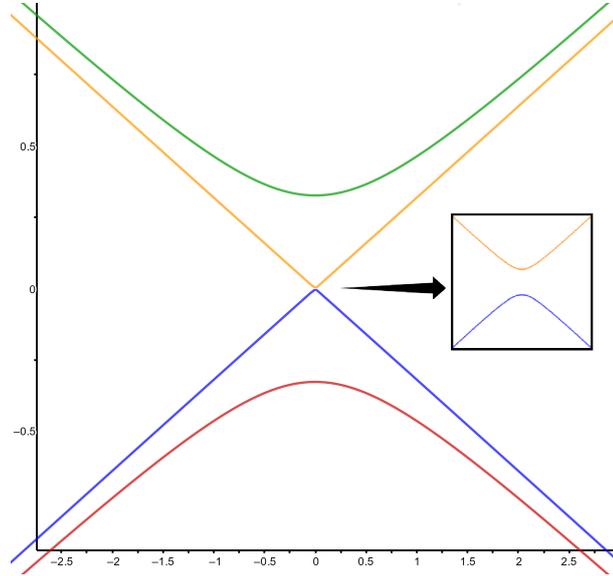


Figura 24: Lacunas na relação de dispersão de hBN-grafeno;  $t_0 = 0.3$ ,  $\alpha_a = -1$ .

Observe que, conforme mostrado na Figura 24, não ocorre toque cônico no nível zero de energia, de modo que uma lacuna espectral é induzida pela inclusão da camada de nitreto de boro sobre a camada de grafeno. Isso está em total acordo com os resultados encontrados em experimentos laboratoriais e divulgados na literatura, a saber, em [13] e [19]. Nesse tipo de empilhamento com bicamadas de materiais distintos, os átomos de carbono do grafeno, que até então só interagem com outros átomos equivalentes de carbono (e sempre geravam toques cônicos na origem), passaram a ter ligações fracas com átomos inequivalentes (boro e nitrogênio) da camada superior. Essa inequivalência das ligações causou o rompimento dos cones de Dirac e o aparecimento de gaps na origem. Além disso, em (4.5) podemos determinar a largura do gap menor (isto é, na origem) formado em função dos parâmetros  $t_0$  e  $\alpha_a$ , o qual vamos denotar por  $g$ , e dado por

$$g(\alpha_a, t_0) = |r_+(0) - r_-(0)| = \sqrt{2} \frac{\sqrt{2t_0^4 + \alpha_a^2} - \sqrt{4\alpha_a^2 t_0^4 + \alpha_a^4}}{3 + t_0^2}. \quad (4.6)$$

Em particular, para  $t_0 = 0.3$  e  $\alpha_a = -1$ , obtemos, na origem, um gap de pelo menos  $g(-1, 0.3) \approx 0.0052$ , ilustrado na Figura 24. Em geral, para cada  $\alpha_a$  fixo, quando  $t_0 \rightarrow 0^+$ , o gap diminui de modo que  $\lim_{t_0 \rightarrow 0^+} g(\alpha_a, t_0) = 0$ ; e à medida que  $t_0 \rightarrow 1^-$ , aumenta-se o gap entre as bandas de valência e de condução, conforme figura 25, ou seja,

$$g(\alpha_a, 1) = \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt{2 + \alpha_a^2 - \sqrt{\alpha_a^4 + 4\alpha_a^2}}.$$

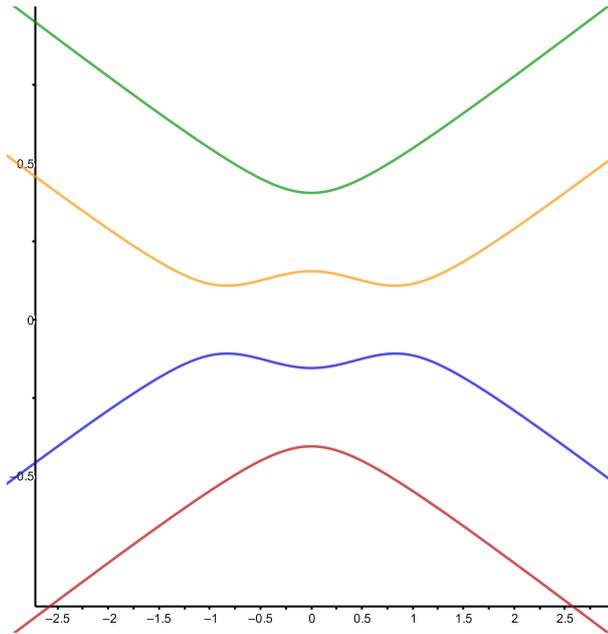


Figura 25: Maior interação entre as camadas ( $t_0 = 1$ ), provoca aumento da lacuna;  $\alpha_a = -1$ .

Do ponto de vista físico, o aumento de  $t_0$  significa aumento da interação entre as camadas. Em particular, conforme mencionado no início do trabalho, quando  $t_0 = 1$  as interações fraca e forte coincidem.

Observe que, em (4.4), para quaisquer valores não nulos de  $t_0, \alpha_a, \alpha_b$ ,  $r^+$  é sempre positiva e  $r^-$  é sempre negativa, de modo que ambas nunca se anulam e, portanto, não se interceptam, pois todos os parâmetros  $t_0, \alpha_a, \alpha_b$  não são nulos.

**Teorema 4.1.1** (Conclusão sobre o empilhamento hBN-grafeno). *Sejam  $\alpha_N, \alpha_B$  distintos e não nulos, e  $0 < t_0 \leq 1$  fixo. Então a relação de dispersão obtida do empilhamento hBN-grafeno sempre possui lacunas em  $F = 0$  para  $\alpha_B = -\alpha_N$ .*

Na próxima seção, estendemos o caso abordado nesta e consideraremos dois novos casos de interesse físico: os “sanduíches” formados com esses dois materiais hexagonais. Em ambos os casos, aplicaremos as condições de Neumann modificadas, as condições cíclicas de Floquet e as equações de combinações lineares das soluções, que são facilmente adaptadas e aplicadas ao caso de estruturas com três camadas (embora com cálculos bem mais longos), de modo que, para não sermos repetitivos, omitiremos os cálculos e exibiremos apenas os detalhes mais essenciais para a análise.

Lembremos inicialmente que, buscando aproximar nosso modelo da realidade, é razoável escolher certos valores para os parâmetros associados aos átomos no nitrato de boro, os quais denotaremos por  $\alpha_N$  para o átomo de nitrogênio e  $\alpha_B$  para o boro.

## 4.2 Tricamadas distintas

Conforme apresentado brevemente na Introdução, a configuração formada por três camadas distintas, de modo que a do meio diferencie das duas externas semelhantes, tem despertado interesse por ser uma proposta promissora que resolveria o problema de o grafeno não poder ser utilizado como uma espécie de transistor.

Abordamos nas duas subseções<sup>2</sup> seguintes dois tipos de “sanduíches”: folha de grafeno entre hBN, e de hBN entre grafeno.

### 4.2.1 O caso hBN-Grafeno-hBN

Nesta subseção consideramos o “sanduíche” formado por uma monocamada de grafeno entre duas folhas de nitreto de boro hexagonal, conforme ilustrado na Figura 26.

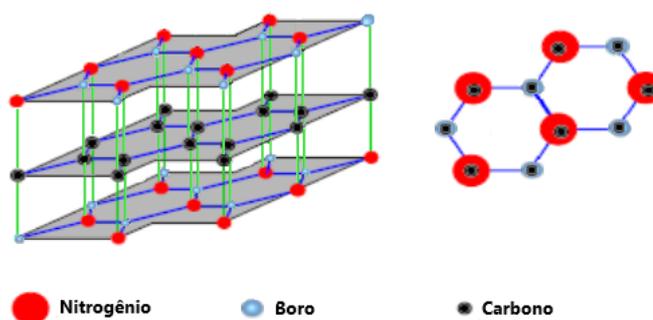


Figura 26: O sanduíche hBN-Grafeno-hBN: visões lateral e superior, respectivamente.

Há um grande interesse nesse tipo de configuração, pois conforme ampla discussão vigente, pretende-se saber quais serão as novas propriedades obtidas na inclusão de uma camada de grafeno (um ótimo condutor), entre duas de nitreto de boro (um ótimo isolante). Em outras palavras, matematicamente vamos analisar o comportamento da relação de dispersão obtida dessa configuração quanto à presença de cones de Dirac, toques parabólicos ou lacunas entre as bandas de valência e de condução. Lembremos que denotando por  $\alpha_N$ ,  $\alpha_B$  e  $\alpha_C$  as constantes associadas às condições de contorno do nitrogênio, boro e carbono, respectivamente, a matriz  $M_{BNGBN}$  associada a esse modelo, pode ser obtida de modo inteiramente análogo àquelas

<sup>2</sup>Destacamos aqui que, embora o empilhamento seja de três camadas, consideramos em nosso modelo as interações apenas entre camadas consecutivas.

dos capítulos anteriores (embora de modo mais trabalhoso), e é dada por

$$M_{BNGBN} = \begin{pmatrix} -T_1\eta - \alpha_N & \bar{F} & 0 & t_0^2 & 0 & 0 \\ F & -T_1\eta - \alpha_B & t_0^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t_0^2 & -T_2\eta - \alpha_C & \bar{F} & 0 & t_0^2 \\ t_0^2 & 0 & F & -T_2\eta - \alpha_C & t_0^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_0^2 & -T_1\eta - \alpha_N & \bar{F} \\ 0 & 0 & t_0^2 & 0 & F & -T_1\eta - \alpha_B \end{pmatrix}$$

com  $T_1 := 3 + t_0^2$  e  $T_2 := 3 + 2t_0^2$ .

Por simplicidade, tomando a constante associada ao átomo de carbono como nula, isto é,  $\alpha_C = 0$ , assim como admitido em [9], obtemos  $\det(M_{BN.G.BN})(\eta) =: P(\eta) = P_2(\eta)P_N(\eta)$ , sendo

$$P_2(\eta) = (3 + t_0^2)\eta^2 + (\alpha_N + \alpha_B)(3 + t_0^2)\eta + \alpha_N\alpha_B - F^2$$

e  $P_N$  um polinômio de grau 4 em  $\eta$ . As raízes de  $P_2$  são dadas por

$$r_{\pm}(F) = \frac{-\alpha_B - \alpha_N \pm \sqrt{(\alpha_B - \alpha_N)^2 + 4F^2}}{2(3 + t_0^2)}, \quad (4.7)$$

as quais claramente possuem lacunas para quaisquer valores distintos de  $\alpha_B$  e  $\alpha_N$ , mas possui cone de Dirac<sup>3</sup> quando  $\alpha_B = \alpha_N$  (ver as Figuras [27], [28] e [29]). Conforme já destacado no Capítulo [3], Observação [3.3.1], em configurações do tipo  $AA$  ou  $AA'$ , com duas ou três folhas de nitreto de boro, sempre há gaps para  $\alpha_B = -\alpha_N \neq 0$ , porém a inclusão de uma folha de grafeno entre duas de nitreto de boro, embora não tenha eliminado a lacuna, induziu uma redução na largura da lacuna espectral de  $\approx 0.65$  para  $\approx 0.07$ , ou seja, de uma ordem de grandeza; certamente esta é a principal propriedade dessa configuração.

As raízes de  $P_N$  são dadas por expressões extremamente extensas de modo que sua forma geral torna-se intratável. Porém, tomando  $\alpha_B = -\alpha_N$ , conseguimos fazer algumas análises de modo que obtemos importantes e interessantes resultados, isto é,

$$P_N(\eta) = A(t_0, F, \alpha_N)\eta^4 + B(t_0, F, \alpha_N)\eta^2 + C(t_0, F, \alpha_N),$$

sendo

$$A(t_0, F, \alpha_N) = (3 + t_0^2)^2(3 + 2t_0^2)^2,$$

$$B(t_0, F, \alpha_N) = -[(5t_0^4 + 18t_0^2 + 18)F^2 + 8t_0^8 + 36t_0^6 + (4\alpha_N + 36)t_0^4 + 12\alpha_N^2t_0^2 + 9\alpha_N^2]$$

e

$$C(t_0, F, \alpha_N) = -(F^2 - 2t_0^4)^2 - \alpha_N^2F^2,$$

<sup>3</sup>O caso  $\alpha_N = \alpha_B$  não representa o material nitreto de boro hexagonal, visto que em hBN admitimos que os átomos são distintos.

de modo que, neste caso, as raízes de  $P_N$  são dadas por

$$r_{\pm}^{\mp}(F) = \mp \sqrt{\frac{-B(t_0, F, \alpha_N) \pm \sqrt{B^2(t_0, F, \alpha_N) - 4A(t_0, F, \alpha_N)C(t_0, F, \alpha_N)}}{2A(t_0, F, \alpha_N)}} \quad (4.8)$$

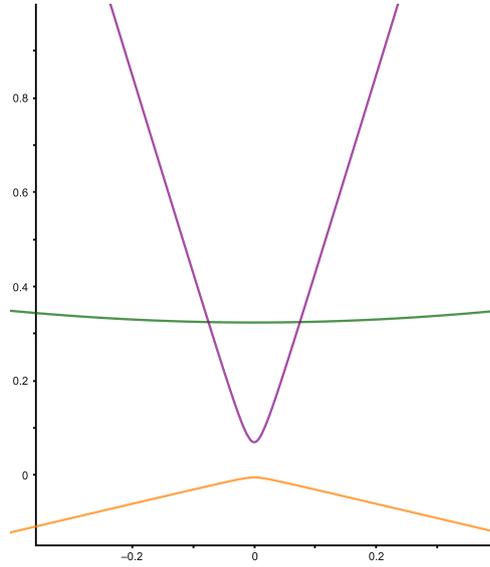


Figura 27: Lacunas na origem para  $t_0 = 0.3$ ,  $\alpha_B = -\alpha_N = 1$ ,  $\alpha_C = 0$ . A inclusão de uma folha de grafeno entre duas de hBN não elimina a lacuna em  $F = 0$ , mas provoca uma redução na largura da abertura de  $\approx 0.65$  em duas camadas de hBN para  $\approx 0.074$ .

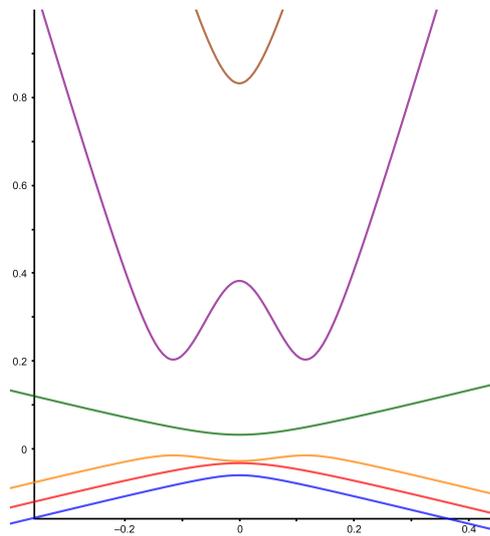


Figura 28: Lacunas em  $F = 0$  de  $\approx 0.00483$  (a menor) para  $t_0 = 0.3$ ,  $\alpha_B = -\alpha_N = 0.1$ ,  $\alpha_C = 0$ .

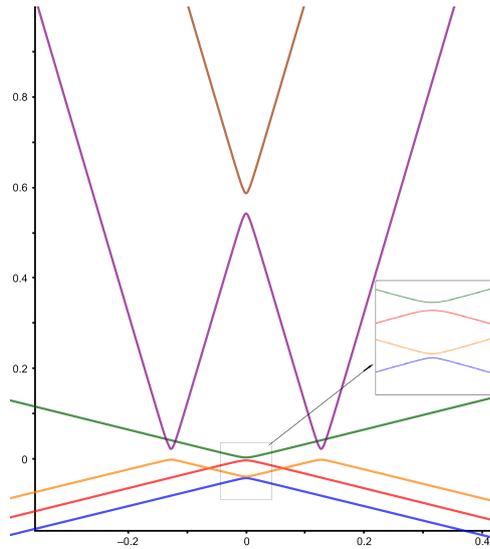


Figura 29: Lacunas em  $F = 0$  de  $\approx 0.00324$ ,  $\approx 0.00647$  (figura auxiliar menor ao lado) e  $\approx 0.04497$  para  $t_0 = 0.3$ ,  $\alpha_B = -\alpha_N = 0.01$ ,  $\alpha_C = 0$ .

**Observação 4.2.1.** Embora não sejam apresentados aqui, analisamos empilhamentos do tipo  $AA$  ou  $AA'$ , com duas ou três folhas de nitreto de boro, e obtivemos que sempre há gaps para  $\alpha_B = -\alpha_N \neq 0$ . Reparemos agora que, apesar das particularidades nos valores  $\alpha_B$  e  $\alpha_N$ , nosso modelo permite inferir algumas conclusões importantes e interessantes; a saber, a inclusão de uma folha de grafeno entre duas de hBN não induz toques cônicos nem parabólicos, ou seja, não elimina a lacuna em  $F = 0$ , entretanto, provoca uma redução de uma ordem de grandeza na largura da abertura em duas camadas neste modelo por grafos do nitreto de boro hexagonal.

#### 4.2.2 O caso Grafeno-hBN-Grafeno

Consideremos agora outro tipo de “sanduíche”, o qual também desperta o interesse físico e é formado por uma folha de nitreto de boro hexagonal entre duas camadas de grafeno, conforme a Figura 30.

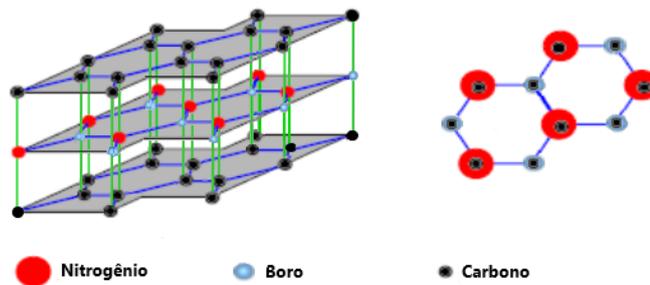


Figura 30: Vistas lateral e superior, respectivamente, do sanduíche Grafeno-hBN-Grafeno.

Neste modo de empilhamento, pretende-se analisar a perturbação causada pela inclusão de monocamada de nitreto de boro, material isolante e cuja relação de dispersão sempre possui

gaps, entre bicamadas de grafeno<sup>4</sup> – o qual já sabemos ser ótimo condutor e cuja relação de dispersão possui cones de Dirac.

A matriz  $M_{G.BN.G}$  obtida desse empilhamento é dada por

$$M_{G.BN.G}(\eta) = \begin{pmatrix} -T_1\eta - \alpha_C & \bar{F} & 0 & t_0^2 & 0 & 0 \\ F & -T_1\eta - \alpha_C & t_0^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t_0^2 & -T_2\eta - \alpha_N & \bar{F} & 0 & t_0^2 \\ t_0^2 & 0 & F & -T_2\eta - \alpha_B & t_0^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_0^2 & -T_1\eta - \alpha_C & \bar{F} \\ 0 & 0 & t_0^2 & 0 & F & -T_1\eta - \alpha_C \end{pmatrix}$$

com  $T_1 := 3 + t_0^2$  e  $T_2 := 3 + 2t_0^2$ .

Novamente consideramos  $\alpha_C = 0$ , obtemos  $\det(M_{G.BN.G})(\eta) =: P(\eta) = P_2(\eta)P_N(\eta)$ , sendo

$$P_2(\eta) = (3 + t_0^2)\eta^2 - F^2$$

e  $P_N$  um polinômio de grau 4 em  $\eta$ . As raízes de  $P_2$  são dadas por

$$r_{\pm}(F) = \pm \frac{|F|}{3 + t_0^2} \quad (4.9)$$

as quais claramente sempre possuem cones de Dirac na origem independentemente dos valores de  $\alpha_B$  e  $\alpha_N$ . Lembre que as configurações de duas e três camadas de grafeno sempre possuem toques cônicos na origem quando empilhadas na forma  $AA$  (ou  $AA'$ ), porém a inclusão de uma folha de hBN entre duas de grafeno induziu lacunas em quatro dos cinco cones de Dirac (veja abaixo).

Assim como na subseção anterior, as raízes de  $P_N$  são muito extensas e sua forma geral torna-se intratável. Novamente tomemos então  $\alpha_B = -\alpha_N$ , e obtemos

$$P_N(\eta) = A(t_0)\eta^4 + B(t_0, F, \alpha_N)\eta^2 + C(t_0, F, \alpha_N),$$

sendo

$$A(t_0) = (3 + t_0^2)^2(3 + 2t_0^2)^2,$$

$$B(t_0, \alpha_N, F) = - \left[ (5t_0^4 + 18t_0^2 + 18)F^2 + 8t_0^8 + 36t_0^6 + (\alpha_N + 36)t_0^4 + 6\alpha_N^2 t_0^2 + 9\alpha_N^2 \right]$$

e

$$C(t_0, \alpha_N, F) = (F^2 - 2t_0^4)^2 + \alpha_N^2 F^2,$$

<sup>4</sup>Lembre que a relação de dispersão obtida no empilhamento do tipo  $AA$  (ou  $AA'$ ) de três camadas de grafeno sempre possui toques cônicos [32].

de modo que, para  $\alpha_B = -\alpha_N$ , as raízes de  $P_N$  são dadas por

$$r_{\pm}^{\mp}(F) = \mp \sqrt{\frac{-B(t_0, F, \alpha_N) \pm \sqrt{B^2(t_0, F, \alpha_N) - 4A(t_0, F, \alpha_N)C(t_0, F, \alpha_N)}}{2A(t_0, F, \alpha_N)}}. \quad (4.10)$$

Independentemente dos valores de  $\alpha_B$  e  $\alpha_N$ , duas raízes no caso grafeno-hBN-grafeno sempre provocam cones; mais precisamente, o cone do grafeno prevalece neste sanduíche.

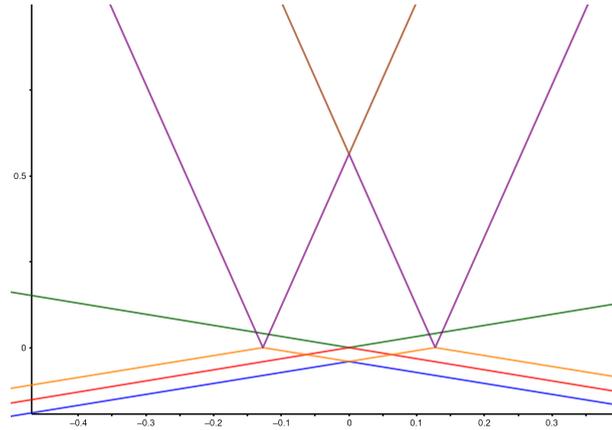


Figura 31: Presença de cinco toques cônicos na interação de átomos equivalentes, isto é,  $\alpha_B = \alpha_N = 0 = \alpha_C$ ,  $t_0 = 0.3$ .

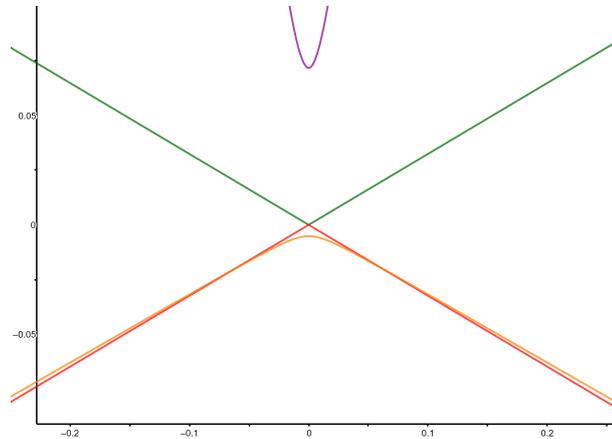


Figura 32:  $\alpha_B = -\alpha_N = 1$  e  $t_0 = 0.3$ . Formação de lacuna em quatro dos cinco cones devido à interação dos átomos de carbono com outros inequivalentes de hBN, sendo a menor delas de  $\approx 0.07684$ . Um cone do grafeno sempre prevalece neste tipo de sanduíche para quaisquer valores dos parâmetros  $\alpha_B, \alpha_N$ .

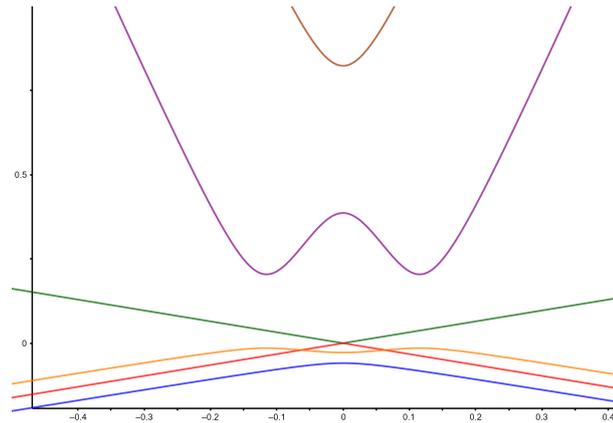


Figura 33:  $\alpha_B = -\alpha_N = 0.1$  e  $t_0 = 0.3$ . Prevalência do cone do grafeno: curvas vermelha e verde.

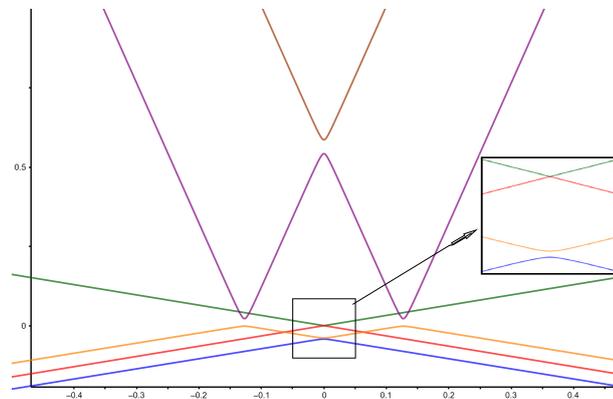


Figura 34:  $\alpha_B = -\alpha_N = 0.01$  e  $t_0 = 0.3$ . O cone do grafeno sempre é mantido, enquanto lacunas são provocadas nos demais pontos, sendo a menor delas (figura auxiliar menor ao lado) de  $\approx 0.00314$ .

**Observação 4.2.2.** Assim como na subseção anterior, destacamos aqui um interessante fato: a inclusão de monocamada de hBN entre bicamadas de grafeno (as quais sempre possuem toques cônicos) induziu lacunas em alguns pontos de Dirac do grafeno (bicamadas), porém um cone de Dirac na origem sempre é mantido neste sanduíche, independentemente dos valores não nulos de  $\alpha_B$  e  $\alpha_N$ .

### 4.3 Análise e conclusões

Conforme mencionado na Introdução deste trabalho, os autores Giovannetti et al. [19] realizaram simulações numéricas, usando cálculos funcionais de densidade “ab initio”, considerando bicamadas em forma de heteroestruturas de van der Waals: uma de nitreto de boro e a outra de grafeno. Foram encontradas as energias como função da distância entre a folha de grafeno e a de hBN, bem como lacunas entre as bandas de condução e valência (ou seja, sem pontos de Dirac); interpreta-se que as folhas de nitreto de boro induziram esse gap no grafeno. Os auto-

res concluem que o aparecimento dessas lacunas oferece um potencial para se montar sistemas eletrônicos baseados nessas configurações.

Além disso, segundo demonstrado em [9], e inferido como caso particular de duas ou três camadas de nitreto de boro aqui analisadas, duas ou três camadas de grafeno empilhadas na forma  $AA$  não possuem lacunas, de modo que em  $F = 0$  (isto é, em  $(\theta_1, \theta_2) = (\frac{2\pi}{3}, \frac{-2\pi}{3})$ ) sempre há toques cônicos. Entretanto, em nosso estudo, além da presença de cones de Dirac na heteroestrutura de bicamadas de grafeno-hBN, identificamos também toques cônicos ou gaps em tricamadas dispostas em forma de sanduíche: grafeno entre nitreto de boro, e nitreto de boro entre grafeno. Mais precisamente, nosso trabalho permite concluir que a inclusão de uma camada de nitreto de boro entre duas de grafeno induz um gap em alguns pontos de Dirac, embora um toque cônico sempre é mantido nesse empilhamento, independente dos parâmetros  $\alpha_a$  e  $\alpha_b$ . Isso permite concluir que em qualquer sanduíche com um material hexagonal entre duas folhas de grafeno sempre permanecerá, pelo menos, um cone de Dirac. Por outro lado, a inclusão de uma folha de grafeno entre duas de nitreto de boro induziu uma redução nas lacunas formadas por bicamadas de hBN.

# Monocamadas hexagonais com campo magnético

As propriedades eletrônicas do grafeno com campo magnético também têm atraído um forte interesse. Nos artigos matemáticos [2, 3], são considerados grafos quânticos como modelo de grafeno com campo magnético e é fornecida uma análise completa do espectro, para qualquer fluxo magnético constante. O trabalho [3] demonstra que, considerando o grafeno, se o fluxo magnético  $\phi$  for múltiplo racional de  $2\pi$ , então o espectro contínuo é absolutamente contínuo e, complementado por [2], mostrando que há cones de Dirac nesses casos; e se o fluxo  $\phi$  for múltiplo irracional de  $2\pi$ , o espectro é um conjunto de Cantor com medida de Lebesgue nula [3]. Nos vértices partem-se sempre das condições de contorno de Kirchhoff (ou seja,  $\alpha = 0$  em todos os vértices).

Vamos usar grafos quânticos numa proposta de modelagem do nitreto de boro hexagonal sob efeito de um campo magnético, por meio do operador de Schrödinger, e demonstrar que se o fluxo magnético  $\phi$  for constante na rede e da forma  $\phi = 2\pi \frac{p}{q}$  (múltiplo racional de  $2\pi$ ), então existem valores inteiros  $p$  e  $q$  de forma que, para certas condições de contorno nos vértices (partindo da condição de Robin com valores distintos de parâmetros, nossa proposta para modelar o nitreto de boro), os toques cônicos na relação de dispersão do operador deixam de existir de modo que garantimos a existência de lacunas.

Antes, porém, apresentamos algumas definições e resultados necessários; iniciaremos na seção seguinte com uma revisão bastante sucinta de resultados conhecidos, e mais detalhes podem ser encontrados em [2, 3, 29, 30].

## 5.1 Potencial magnético

Considere um grafo  $G$ . Para uma aresta  $e \in \mathcal{E}$  denotamos por  $i(e) \in \mathcal{V}$  seu vértice inicial, e  $t(e) \in \mathcal{V}$  seu vértice terminal. Lembremos que cada aresta  $e$  de  $G$  pode ser identificada com uma cópia do segmento  $[0, 1]$ , tal que 0 é identificado com o vértice  $i(e)$ , 1 com o vértice  $t(e)$ , conforme construção no Capítulo 1.

Neste contexto, abordaremos modelos de camadas de nitreto de boro (e conseqüentemente

de grafeno) por meio de grafos quânticos considerando um campo magnético na modelagem por meio do operador de Schrödinger; em cada aresta  $e$ , tomemos  $a_e \in C^1[0, 1]$  e associamos, a cada  $e$ , o operador

$$L_e := (i\partial + a_e)^2 + U;$$

definimos o operador maximal  $(g_e) \mapsto (L_e g_e)$  nas funções  $g = (g_e) \in \bigoplus_e \mathcal{H}^2[0, 1]$ , de modo que, introduzindo as condições de contorno nos vértices, obtemos um operador auto-adjunto:

$$\left\{ \begin{array}{l} g_a(v) = g_b(v) =: g(v), \forall a, b \in \mathcal{E}_v; \\ \sum_{e; i(e)=v} (g'_e(0) - ia_e(0)g_e(0)) - \sum_{e; t(e)=v} (g'_e(1) - ia_e(1)g_e(1)) = \alpha(v)g(v), v \in \mathcal{V} \end{array} \right. , \quad (5.1)$$

sendo  $\alpha(v) \in \mathbb{R}$  um parâmetro e  $\mathcal{E}_v$  o conjunto das arestas que contêm  $v$ .

De maneira mais geral, considere agora a 1-forma diferencial  $A(\mathbf{x}) = A_1(x_1, x_2)dx_1 + A_2(x_1, x_2)dx_2$  e o potencial escalar  $A_e \in C^\infty(e)$  sobre a aresta  $e \in \mathcal{E}(G)$  obtido calculando a forma  $A$  no grafo ao longo do campo vetorial gerado pela aresta  $[e] \in \mathcal{E}(G)$ :

$$A_e(\mathbf{x}) = A(\mathbf{x}) \cdot ([e]_1\partial_1 + [e]_2\partial_2).$$

Os potenciais vetoriais integrados são definidos por

$$\beta_e := \int_e A_e(\mathbf{x})d\mathbf{x}, \quad e \in \mathcal{E}(G).$$

Para a rede hexagonal, defina o fluxo magnético por  $\phi = \int_{\square} dA$  e admita que seja sempre constante nos hexágonos  $\square$  da rede, isto é:

$$\beta_{f, \gamma_1 \gamma_2} - \beta_{h, \gamma_1 \gamma_2 + 1} + \beta_{g, \gamma_1 \gamma_2 + 1} - \beta_{f, \gamma_1 - 1 \gamma_2 + 1} + \beta_{h, \gamma_1 - 1, \gamma_2 + 1} - \beta_{g, \gamma_1 \gamma_2} = \phi, \quad \forall \gamma \in \mathbb{Z}^2.$$

Introduzimos o espaço de Hilbert discreto

$$l^2(G) = \left\{ f : \mathcal{V} \rightarrow \mathbb{C}; \|f\|^2 = \sum_{v \in \mathcal{V}} \deg(v) |f(v)|^2 < \infty \right\},$$

com o produto interno dado por

$$\langle f, g \rangle_G = \sum_{v \in \mathcal{V}} \deg(v) \bar{f}(v)g(v),$$

sendo  $\deg(v) = \text{outdeg}(v) + \text{indeg}(v)$  o grau do vértice  $v$ , isto é, a soma do número de arestas que saem de  $v$ ,  $\text{outdeg}(v)$ , e do número de arestas que chegam a  $v$ ,  $\text{indeg}(v)$ .

Define-se em  $l^2(G)$  o operador  $\Delta$  Laplaciano discreto

$$\Delta f(v) = \frac{1}{\deg(v)} \left( \sum_{e; i(e)=v} f(t(e)) + \sum_{e; t(e)=v} f(i(e)) \right). \quad (5.2)$$

Vamos agora iniciar a construção da versão contínua do Laplaciano em  $G$ . O operador de Schrödinger magnético em tal estrutura pode ser definido conforme a seguir.

Considere o espaço de Hilbert  $\mathcal{H} = \bigoplus_{e \in \mathcal{E}} \mathcal{H}_e$ , com  $\mathcal{H}_e = L^2[0, 1]$ , consistindo de funções  $f = (f_e)$ ,  $f_e \in \mathcal{H}_e$ , e defina em  $\mathcal{H}$  o operador  $H$ ,  $H(f_e) = (-f_e'')$  satisfazendo as condições de fronteira nos vértices

$$\begin{cases} f_a(v) = f_b(v), \forall a, b \in \mathcal{E}_v \\ \sum_{e; i(e)=v} f_e'(0) - \sum_{e; t(e)=v} f_e'(1) = 0 \end{cases}. \quad (5.3)$$

O operador  $H$  é auto-adjunto e seu espectro está intimamente relacionado com o espectro de  $\Delta$ : denotando por  $\sigma_D = \{(\pi n)^2 : n \in \mathbb{N}\}$  e, como anteriormente, por  $\sigma(\Delta)$  o espectro do operador  $\Delta$ , tem-se a relação

$$\sigma(H) \setminus \sigma_D = \{z \notin \sigma_D : \cos(\sqrt{z}) \in \sigma(\Delta)\}. \quad (5.4)$$

Seja  $\Omega$  um conjunto de Borel em  $\mathbb{R}$  e  $A$  um operador auto-adjunto; denote por  $A_\Omega$  a parte de  $A$  em  $\Omega$ , ou seja,  $A_\Omega = A1_\Omega(A)$  considerado como um operador na imagem  $1_\Omega(A)$ . Aqui  $1_\Omega(A)$  é a projeção espectral de  $A$  sobre  $\Omega$ . Em [29], Pankrashkin demonstra o seguinte resultado:

**Proposição 5.1.1.** (Prop. 1, pág. 641, [29]) Para qualquer intervalo  $J \subset \mathbb{R} \setminus \sigma_D$ , o operador  $H_J$  é unitariamente equivalente ao operador  $\mu^{-1}(\Delta_{\mu(J)})$ , com  $\mu(z) = \cos(\sqrt{z})$ .

Tomemos agora um potencial  $U \in L^2[0, 1]$  real e fixe  $\alpha : \mathcal{V} \rightarrow \mathbb{R}$ . Diremos que a condição de simetria é satisfeita se uma das seguintes propriedades for cumprida:

$$(a) \text{ indeg}(v) = \text{outdeg}(v), \forall v \in \mathcal{V}; \quad (b) \text{ } U \text{ é par, isto é, } U(x) = U(1-x).$$

Denote por  $H$  o operador auto-adjunto em  $\mathcal{H} = \bigoplus_{e \in \mathcal{E}} L^2[0, 1]$  como

$$H(f_e) = -f_e'' + Uf_e, \quad (5.5)$$

nas funções  $f = (f_e) \in \bigoplus_{e \in \mathcal{E}} \mathcal{H}^2[0, 1]$  ( $\mathcal{H}^2[0, 1]$  é o espaço de Sobolev usual no intervalo) cumprindo as condições de fronteira

$$\begin{cases} f_a(v) = f_b(v), \forall a, b \in \mathcal{E}_v \\ \sum_{e; i(e)=v} f_e'(0) - \sum_{e; t(e)=v} f_e'(1) = \alpha(v)f(v), v \in \mathcal{V}. \end{cases} \quad (5.6)$$

Com isso, lembrando que  $\sigma_D$  denota o espectro do operador  $f \mapsto -f'' + Uf$  em  $[0, 1]$  com

condições de contorno de Dirichlet, a Proposição 5.1.1 é um simples corolário do resultado a seguir.

**Teorema 5.1.1.** (Teor. 17, pág. 652, [29]) *Suponha  $H$  definido como acima e o potencial  $U$  par, e que  $\alpha(v) = \alpha \cdot \deg(v)$ , para algum  $\alpha \in \mathbb{R}$ .*

*Então, para qualquer intervalo  $J \subset \mathbb{R} \setminus \sigma_D$ , o operador  $H_J$  é unitariamente equivalente a  $\mu_\alpha^{-1}(\Delta_{\mu_\alpha(J)})$ , sendo  $\Delta$  o operador em  $l^2(G)$  dado por (5.2) e  $\mu_\alpha(z) = c(1; z) + \alpha \cdot s(1; z)$ , com  $c(1; z), s(1; z)$  soluções fundamentais da equação diferencial  $-y''(t) + U(t)y(t) = zy(t)$  que cumprem as condições de fronteira  $s(0; z) = c'(0; z) = 0$  e  $s'(0; z) = c(0; z) = 1$ .*

Repare que, em particular, para  $U = 0$  e  $\alpha = 0$ , tem-se  $\mu_0(z) = \cos(\sqrt{z})$ , que fornece a Proposição 5.1.1.

Esses resultados podem ser estendidos para o caso em que se considera um campo magnético, conforme construção em [29], brevemente apresentada a seguir. Considere agora o Laplaciano magnético discreto definido por

$$\Delta_\beta f(v) = \frac{1}{\deg(v)} \left( \sum_{e; i(e)=v} e^{-i\beta_e} f(t(e)) + \sum_{e; t(e)=v} e^{i\beta_e} f(i(e)) \right), \quad (5.7)$$

sendo  $\beta : \mathcal{E} \rightarrow \mathbb{R}$  uma função arbitrária, o qual é auto-adjunto em  $l^2(G)$  e limitado, pois  $\|\Delta_\beta\| \leq 1$ . De fato,

$$\begin{aligned} \|\Delta_\beta f\|_G^2 &= \sum_{v \in \mathcal{V}} \frac{1}{\deg(v)} \left| \sum_{e; i(e)=v} e^{-i\beta_e} f(t(e)) + \sum_{e; t(e)=v} e^{i\beta_e} f(i(e)) \right|^2 \\ &\leq \sum_{v \in \mathcal{V}} \left( \sum_{e; i(e)=v} e^{-i\beta_e} |f(t(e))|^2 + \sum_{e; t(e)=v} e^{i\beta_e} |f(i(e))|^2 \right) \\ &= \sum_{w \in \mathcal{V}} \deg(w) |f(w)|^2 \\ &= \|f\|_G^2. \end{aligned}$$

Tomando um potencial magnético  $a_e \in C^1[0, 1]$  em cada  $e \in \mathcal{E}$ , associamos a cada  $e$ , o operador  $\tilde{H}_e = (i\partial + a_e)^2 + U$  e definimos o operador de Schrödinger  $(g_e) \mapsto (\tilde{H}_e g_e)$  em funções  $g = (g_e) \in \bigoplus_{e \in \mathcal{E}} \mathcal{H}^2[0, 1]$  que modela esse tipo de sistema com campo magnético. Usando integração por partes, vemos que  $\tilde{H}_e$  não é simétrico, sendo necessário introduzir condições de contorno nos vértices para obter um operador auto-adjunto. As condições de contorno padrão para esses operadores magnéticos, que os tornam auto-adjuntos, são:

$$\begin{cases} g_a(0) = g_b(1) =: g(v), \forall a, b \in \mathcal{E}_v; \\ \sum_{e; i(e)=v} (g'_e(0) - ia_e(0)g_e(0)) - \sum_{e; t(e)=v} (g'_e(1) - ia_e(1)g_e(1)) = \alpha(v)g(v), v \in \mathcal{V} \end{cases}, \quad (5.8)$$

sendo  $\alpha(v) \in \mathbb{R}$  um parâmetro.

Aplicando a transformação de gauge  $g_e(t) = e^{i \int_0^t a_e(s) ds} f_e(t)$  e introduzindo o parâmetro  $\beta(e) := \int_0^1 a_e(s) ds$ , removemos o potencial magnético  $a_e$  de  $\tilde{H}_e$  de modo que  $\tilde{H}_e$  seja unitariamente equivalente ao operador  $-f_e'' + U f_e$ :

$$g_e^{-1} \left( (i\partial + a_e)^2 + U \right) g_e = -f_e'' + U f_e, \quad (5.9)$$

e agora o potencial magnético aparece nas novas condições de fronteira:

$$\begin{cases} f_a(0) = e^{i\beta_e} f_b(1) =: f(v), \forall a, b \in \mathcal{E}_v; \\ f'(v) = \sum_{e;i(e)=v} f_e'(0) - \sum_{e;t(e)=v} e^{\beta_e} f_e'(1) = \alpha(v) f(v), v \in \mathcal{V} \end{cases} \quad (5.10)$$

Seja  $H : (f_e) \mapsto (-f_e'' + U f_e)$  o operador auto-adjunto agindo em  $(f_e) \in \bigoplus_{e \in \mathcal{E}} \mathcal{H}^2[0, 1]$  e satisfazendo as condições (5.10), para todo  $v \in \mathcal{V}$ . Fazendo algumas adaptações na argumentação exposta acima, pode-se mostrar que o Teorema 5.1.1, vale da mesma forma se substituirmos o operador  $\Delta$  por sua versão magnética  $\Delta_\beta$  dada por (5.7). Em particular, essa construção pode ser aplicada à rede bidimensional com um campo magnético uniforme.

Além disso, em [29] foi observado que o operador  $H$  pode ser estudado em um nível abstrato utilizando a linguagem de tripla de fronteira e extensões auto-adjuntas. Mais precisamente, usando triplas de fronteira, Pankrashkin relacionou propriedades espectrais do operador Laplaciano contínuo  $H$  em  $\mathcal{H} = \bigoplus \mathcal{H}^2[0, 1]$  com o operador discreto  $\Delta_\beta$  em  $l^2(G)$ . Ou ainda, o autor demonstra que

$$\sigma(H) \setminus \sigma_D = \left\{ z \in \mathbb{R} \setminus \sigma_D : \mu_\alpha(z) \in \sigma(\Delta_\beta) \right\} = \mu_\alpha^{-1}(\sigma(\Delta_\beta)) \setminus \sigma_D, \quad (5.11)$$

sendo  $\mu_\alpha$  o discriminante de Hill

$$\mu_\alpha(z) = c(1, z) + \frac{\alpha}{2} s(1, z). \quad (5.12)$$

Em outras palavras, para  $z \in \mathbb{R} \setminus \sigma_D$ , Pankrashkin obtém então a relação entre os espectros de  $H$  e de  $\Delta_\beta$ :

$$z \in \sigma(H) \iff \mu_\alpha(z) \in \sigma(\Delta_\beta), \quad (5.13)$$

**Observação 5.1.1.** Como foi mostrado em [29], a análise do operador  $H$  acima pode ser feita usando tripla de fronteira; mais precisamente por meio das funções  $c(\cdot, z), s(\cdot, z)$  associadas ao operador  $H$  e a constante  $\alpha$  da condição de contorno. A relação determinada em (5.13) é obtida sob a hipótese de que a condição de simetria se mantém e as constantes de acoplamento cumprem  $\alpha(v) = \frac{\alpha}{2} \deg(v)$ , com  $\alpha \in \mathbb{R}$ . Porém, se uma dessas condições falhar (por exemplo, se a orientação de uma única aresta mudar), não se pode relacionar os espectros dos problemas contínuos e discretos como visto acima.

Em [29], Pankrashkin mostra que o espectro de  $H$  tem uma estrutura de banda se, e somente se, o espectro de  $\Delta_\beta$  tem uma estrutura de banda, isto é, o espectro é a união de uma família localmente finita de segmentos, enquanto em [30] ele mostra que o Laplaciano contínuo  $H$  e o operador de Schrödinger discreto  $\Delta_\beta$  são unitariamente equivalentes, ou seja, eles têm os mesmos espectros.

A partir desses resultados, vamos então aplicá-los ao estudo de monocamadas de estruturas hexagonais, como o grafeno e nitreto de boro, com fluxo magnético racional  $\phi = 2\pi\frac{p}{q}$  numa rede hexagonal  $\square$ . Reforçamos que o modelo de grafo quântico para o grafeno com parâmetro  $\alpha(v) = 0$  para todo vértice  $v$ , em certos campos magnéticos, já foi detalhadamente estudado em [2, 3], e nossa contribuição aqui é no caso do grafeno com  $\alpha(v)$  constante, mas não nulo, e também do hBN, sempre com esses campos.

## 5.2 Grafeno e nitreto de boro com campo magnético

Consideremos o fluxo magnético  $\phi$  múltiplo racional de  $2\pi$ , ou seja,  $\phi = 2\pi\frac{p}{q}$ . Logo, o operador  $\Delta_\beta$  é periódico [2]. Além disso, dado  $\theta = (\theta_1, \theta_2) \in [-\pi, \pi) \times [-\pi, \pi)$ , considera-se  $\Delta_\beta$  agindo em  $l^2(\square)$  sujeito à condição pseudo-periódica

$$u(\gamma + qE_k, v_{j-1}) = e^{i\theta_k} u(\gamma, v_{j-1}), \quad j, k = 1, 2, \quad (5.14)$$

em que  $E_1, E_2$  são vetores base de  $\square$  e  $v_0, v_1$  são vértices do domínio fundamental  $W_\square$ .

Sabemos ainda, por [2], que dado o operador discreto  $\Delta_\beta$  com fluxo  $\phi$  definido em (5.7) e agindo em  $l^2(\mathbb{Z}^2, \mathbb{C}^2)$ , a matriz de Floquet de  $\Delta_\beta$  é dada por

$$M_F(\theta) = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 0 & I_q + e^{i\theta_1} J_{p,q} + e^{i\theta_2} K_q \\ I_q + e^{-i\theta_1} J_{p,q}^* + e^{-i\theta_2} K_q^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.15)$$

sendo  $J_{p,q}$  e  $K_q$  matrizes  $q \times q$  dadas por

$$J_{p,q} = \text{diag} \left( \{e^{i(j-1)\phi}\}_{j=1}^q \right)$$

e

$$(K_q)_{jk} = \begin{cases} 1, & k = (j+1) \bmod(q) \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (5.16)$$

Em particular, para  $p = 1, q = 2$ , tem-se

$$M_F(\theta_1, \theta_2) = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 + e^{i\theta_1} & e^{i\theta_2} \\ 0 & 0 & e^{i\theta_2} & e^{i(\theta_1+\phi)} \\ 1 + e^{-i\theta_1} & e^{-i\theta_2} & 0 & 0 \\ e^{-i\theta_2} & e^{i(\theta_1+\phi)} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.17)$$

Se o quasi-momento  $\theta = (\theta_1, \theta_2) \in [-\pi, \pi) \times [-\pi, \pi)$  for restrito a  $[0, \frac{\pi}{q}) \times [-\frac{\pi}{q}, \frac{\pi}{q})$ , os autores demonstram que a superfície de dispersão de  $\Delta_\beta$  possui cones de Dirac no nível de energia 0, para quaisquer  $p, q$  racionais. Para tanto, usam a elegante fórmula de Chambers (ver [20]) para auxiliar no cálculo do determinante da matriz  $M_F(\theta)$  associada ao operador, visto que essa matriz é de ordem  $q \times q$ .

Observe que, nas condições de contorno em (5.10), foi admitido o mesmo valor  $\alpha(v)$  em todos os vértices  $v \in \mathcal{V}$  da rede; além disso, na relação (5.13) também foi feita tal suposição, isto é,  $\alpha(v) = \frac{\alpha}{2} \deg(v)$ , com  $\alpha \in \mathbb{R}$  constante, visto que, em uma rede hexagonal  $\diamond$ ,  $\deg(v) = 3$  para qualquer vértice da rede. Porém, vamos mostrar que se admitirmos certa variação do fluxo nos vértices, ou seja,  $\alpha(v)$  não constante, os cones de Dirac do operador podem desaparecer, conforme apresentamos a seguir.

- Se  $\alpha(v) = 0$  para todo vértice  $v$ , sabemos que

$$\sigma(H) \setminus \sigma_D = \{z \notin \sigma_D : \mu_0(z) = \cos(\sqrt{z}) \in \sigma(\Delta_\beta)\},$$

com  $\sigma_D = \{(\pi n)^2 : n \in \mathbb{N}\}$ . Com isso, vemos que dado um cone num ponto do espectro de  $H$ , este cone é preservado pela aplicação de  $\mu_0(\cdot) = \cos(\cdot)$  no espectro de  $H_\beta$  e, conforme a Proposição 5.1.1, concluímos que, para quaisquer valores inteiros  $p, q$  tais que o fluxo magnético tenha a forma  $\phi = 2\pi \frac{p}{q}$ , o operador  $\Delta_\beta$  possui cone de Dirac, uma vez que seus espectros são unitariamente equivalentes.

- De modo análogo, para  $\alpha(v) \neq 0$ , e constante para todos os vértices, pelo Teorema 5.1.1, a presença de cones ainda se mantém para valores arbitrários de  $p, q$  (ainda com  $\phi = 2\pi \frac{p}{q}$ ). De fato, inicialmente notemos que, para  $z \in \mathbb{R} \setminus \sigma_D$ , as funções  $c(\cdot, z), s(\cdot, z)$  em (5.12) são de classe  $C^1$ ; logo, a função  $\mu_\alpha$  também é  $C^1$ . Com isso, tomando um cone de Dirac de  $H$ , basta mostrar que sua imagem pela função

$$\mu_\alpha(z) = c(\cdot, z) + \frac{\alpha}{2} \cdot s(\cdot, z)$$

ainda é um cone de Dirac de  $\Delta_\beta$ . De fato, mais geralmente, suponha que  $f(\theta)$  tenha um cone de Dirac em  $\theta_0$ , ou seja, existe  $\gamma > 0$ , a saber,  $f'(\theta_0) \neq 0$ , de forma que

$$f(\theta) - f(\theta_0) = \pm \gamma \cdot |\theta - \theta_0| + \mathcal{O}(|\theta - \theta_0|^2). \quad (5.18)$$

Agora, se fizermos a composição com outra função  $g$  de classe  $C^1$ , o cone se mantém caso  $g'(f(\theta_0)) \neq 0$ . Com efeito, pela regra da cadeia,

$$g(y) - g(y_0) = \pm g'(y_0)|y - y_0| + \mathcal{O}(|y - y_0|^2)$$

e escolhendo  $y = f(\theta)$ ,  $y_0 = f(\theta_0)$ , obtemos

$$g(f(\theta)) - g(f(\theta_0)) = \pm g'(f(\theta_0)) \cdot |f(\theta) - f(\theta_0)| + \mathcal{O}(|f(\theta) - f(\theta_0)|^2)$$

e usando (5.18),

$$g(f(\theta)) - g(f(\theta_0)) = \pm g'(f(\theta_0)) \cdot \gamma \cdot |\theta - \theta_0| + \mathcal{O}(|\theta - \theta_0|^2) = \gamma_g \cdot |\theta - \theta_0| + \mathcal{O}(|\theta - \theta_0|^2)$$

com  $\gamma_g := g'(f(\theta_0)) \cdot \gamma \neq 0$ , concluindo que o cone se mantém após composição com  $g$ , desde que  $g'(f(\theta_0)) \neq 0$ ; em particular, para  $g = \mu_\alpha$ , temos  $\gamma_{\mu_\alpha} \neq 0$  e o resultado segue.

- Entretanto, se  $\alpha(v)$  não for constante, correspondendo à nossa modelagem do nitreto de boro, conforme a Observação 5.1.1, Pankrashkin não garante a relação (5.13), de modo que não se pode relacionar os espectros de  $\Delta_\beta$  em  $l^2(\diamond)$  e  $H$  em  $\bigoplus_{e \in \mathcal{E}} \mathcal{H}^2[0, 1]$ , pois tal relação foi obtida supondo  $\alpha(v) = \frac{\alpha}{2} \deg(v)$ , com  $\alpha \in \mathbb{R}$  tomando o mesmo valor em todos os vértices. Mostraremos então que para certos valores de  $\alpha$  os toques cônicos na relação de dispersão do operador  $\Delta_\beta$  deixam de existir de modo que garantimos a existência de lacunas. Para tanto, usaremos o Teorema 5.1.1 e a relação (5.13) acima, mas vamos nos basear na técnica apresentada no Capítulo II (principalmente devida a Kuchment-Post [26]), a qual vamos adaptar ao caso com campo magnético numa configuração específica; a necessidade de se trabalhar com um período particular (e “pequeno”), vem da falta de um análogo à Fórmula de Chambers. Tal adaptação e o exemplo com fluxo racional em relação a  $2\pi$  sem cones de Dirac constituem nas nossas principais contribuições neste modelo (e deste capítulo).

Vamos então, de agora em diante, fixar  $p = 1$  e considerar a condição pseudo-periódica

$$u(\gamma + qE_k, v_{j-1}) = e^{i\theta_k} u(\gamma, v_{j-1}), \quad j, k = 1, 2, \quad (5.19)$$

para, inicialmente, o período  $q = 1$  e, posteriormente,  $q = 2$ . Dada uma aresta  $e$  da rede  $\diamond$ , vamos tomar  $\alpha(v)$  de modo que

$$\alpha(v) = \begin{cases} \delta_N, & \text{se } v = i(e) = 0 \\ \delta_B, & \text{se } v = t(e) = 1 \end{cases}. \quad (5.20)$$

No caso  $q = 1$ , o período da rede hexagonal  $\diamond$  coincide com o do operador  $H$  e, portanto, a modelagem coincide com a já abordada no Capítulo I, para uma folha de nitreto de boro, de modo que o domínio fundamental é dado por  $W_\diamond = \{f, g, h, v_0, v_1\}$ , conforme Figura 35.

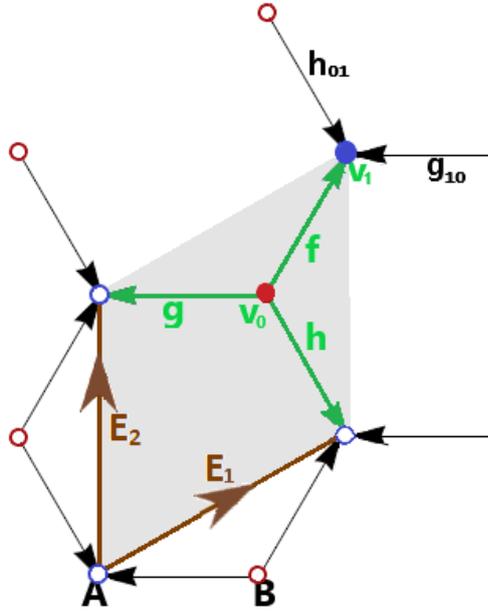


Figura 35: O domínio fundamental  $W_{\ominus}$  e os vetores geradores  $E_1$  e  $E_2$  da rede  $\ominus$ . Para  $q = 1$ , o período da rede  $\ominus$  coincide com o do operador  $H$ .

As equações de continuidade e de fluxo nos vértices são dadas a seguir.

$$\text{Continuidade nos vértices: } \begin{cases} u_f(0) = u_g(0) = u_h(0) & =: A_1 \\ e^{i\beta_f} u_f(1) = e^{i\beta_{g_{10}}} u_{g_{10}}(1) = e^{i\beta_{h_{01}}} u_{h_{01}}(1) & =: B_1 \end{cases}, \quad (5.21)$$

de modo que, para as arestas que estão fora do domínio fundamental, usando as condições cíclicas de Floquet<sup>1</sup>, obtemos as relações  $u_{g_{10}}(1) = e^{i\theta_1} u_g(1)$  e  $u_{h_{01}}(1) = e^{i\theta_2} u_h(1)$ ;

$$\text{Condição de Fluxo: } \begin{cases} u'_f(0) + u'_g(0) + u'_h(0) & = \delta_N A_1 \\ -e^{i\beta_f} u'_f(1) - e^{i\beta_{g_{10}}} u'_{g_{10}}(1) - e^{i\beta_{h_{01}}} u'_{h_{01}}(1) & = \delta_B B_1 \end{cases}. \quad (5.22)$$

De modo semelhante ao que vimos nos capítulos iniciais, para  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ , existem funções  $\varphi_0, \varphi_1$  tais que

$$\begin{cases} u_f & = A_1 \varphi_0 + B_1 \varphi_1 e^{-i\beta_f} \\ u_g & = A_1 \varphi_0 + B_1 \varphi_1 e^{-i(\theta_1 + \beta_{g_{10}})} \\ u_h & = A_1 \varphi_0 + B_1 \varphi_1 e^{-i(\theta_2 + \beta_{h_{01}})} \end{cases}. \quad (5.23)$$

Combinando as equações (5.22) e (5.23), com  $\alpha_k = \frac{\delta_k}{\varphi'_1(0)}$ ,  $k \in B, N$ , obtemos a representação matricial

$$M_{\ominus}(\theta) = \begin{pmatrix} -3\mu - \alpha_N & e^{-i\beta_f} + e^{-i(\theta_2 + \beta_{h_{01}})} + e^{-i(\theta_1 + \beta_{g_{10}})} \\ e^{i\beta_f} + e^{i(\theta_2 + \beta_{h_{01}})} + e^{i(\theta_1 + \beta_{g_{10}})} & -3\mu - \alpha_B \end{pmatrix}.$$

<sup>1</sup>Como o período do operador e da rede coincidem, as relações periódicas de Floquet e as pseudo-periódicas em (5.19) coincidem.

Substituindo<sup>2</sup>  $\beta_{f\gamma_1, \gamma_2} = \beta_{g\gamma_1, \gamma_2} = 0$  e  $\beta_{h\gamma_1, \gamma_2} = -\gamma_1\phi$ , com  $\phi = 2\pi\frac{1}{1} = 2\pi$ , obtemos o polinômio  $P(\eta) := \det(M_{\square}(\theta))$  e a relação de dispersão  $r^{\pm}(\theta)$  dados por

$$P(\eta) = 9\eta^2 + 3(\alpha_N + \alpha_B)\eta + \alpha_B\alpha_N - 3 - 2\cos(\theta_1) - 2\cos(\theta_2) - 2\cos(\theta_1 - \theta_2),$$

$$r^{\pm}(\theta) = \frac{-\alpha_B - \alpha_N \pm \sqrt{(\alpha_B - \alpha_N)^2 + 4(3 + 2\cos(\theta_1) + 2\cos(\theta_2) + 2\cos(\theta_1 - \theta_2))}}{6},$$

e já vimos no Capítulo 1, Corolário 1.2.1, que essa relação de dispersão possui cones de Dirac se  $\alpha_N = \alpha_B$ ; veja a Figura 36.

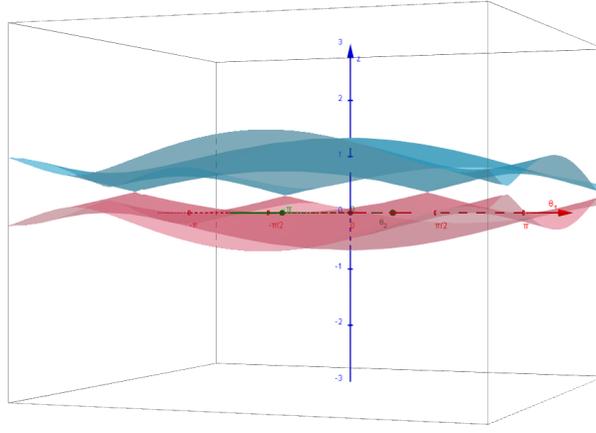
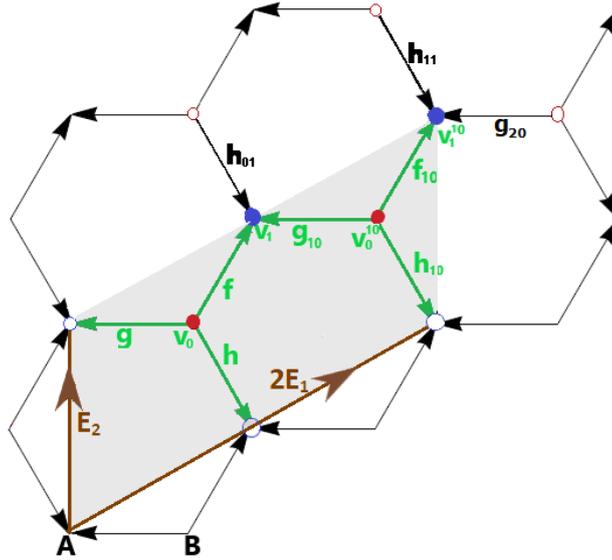


Figura 36: Para  $q = 1$ , o cone é mantido em  $(\theta_1, \theta_2) \in [0, \pi) \times [-\pi, \pi)$  para  $\alpha_N = \alpha_B$ . Aqui  $\alpha_B = \alpha_N = -1$ .

No caso  $q = 2$ , o período da rede hexagonal é 1, enquanto o período do operador é 2 e, portanto, teremos outra modelagem diferente daquela abordada no Capítulo 1, para uma folha de nitreto de boro, conforme a Figura 37.

<sup>2</sup>Por simplicidade, usaremos apenas  $u_e$  em vez de  $u_{e_{00}}$ , para  $e = f, g, h$ ; idem para  $\beta_e$ .


 Figura 37: Período do operador  $\Delta_\beta$  para  $q = 2$ .

Neste caso, o domínio fundamental é dado por

$$W_\square = \{f, g, h, f_{10}, g_{10}, h_{10}, v_0, v_1, v_0^{1,0}, v_1^{1,0}\}.$$

As equações de continuidade e de fluxo nos vértices, agora são dadas por

$$\text{Continuidade nos vértices: } \begin{cases} u_f(0) = u_g(0) = u_h(0) & =: A_1 \\ u_{f_{10}}(0) = u_{g_{10}}(0) = u_{h_{10}}(0) & =: A_2 \\ e^{i\beta_f} u_f(1) = e^{i\beta_{g_{10}}} u_{g_{10}}(1) = e^{i\beta_{h_{01}}} e^{i\theta_2} u_h(1) & =: B_1 \\ e^{i\beta_{f_{10}}} u_{f_{10}}(1) = e^{i\beta_{g_{20}}} e^{i\theta_1} u_g(1) = e^{i\beta_{h_{11}}} e^{i\theta_2} u_{h_{10}}(1) & =: B_2 \end{cases} \quad (5.24)$$

e

$$\text{Condição de Fluxo: } \begin{cases} u'_{f_{00}}(0) + u'_{g_{00}}(0) + u'_{h_{00}}(0) & = \delta_N A_1 \\ -u'_{f_{00}}(1) - u'_{g_{10}}(1) - u'_{h_{01}}(1) & = \delta_B B_1 \\ u'_{f_{10}}(0) + u'_{g_{10}}(0) + u'_{h_{10}}(0) & = \delta_N A_2 \\ -u'_{f_{10}}(1) - u'_{g_{20}}(1) + u'_{h_{11}}(1) & = \delta_B B_2 \end{cases} \quad (5.25)$$

Para  $\lambda \notin \sigma(H^D)$ , podemos escrever

$$\begin{cases} u_{f_{00}} & = A_1 \varphi_0 + B_1 e^{-i\beta_{f_{00}}} \varphi_1 \\ u_{g_{00}} & = A_1 \varphi_0 + B_2 e^{-i(\theta_1 + \beta_{g_{20}})} \varphi_1 \\ u_{h_{00}} & = A_1 \varphi_0 + B_1 e^{-i(\theta_2 + \beta_{h_{01}})} \varphi_1 \\ u_{f_{10}} & = A_2 \varphi_0 + B_2 e^{-i\beta_{f_{10}}} \varphi_1 \\ u_{g_{10}} & = A_2 \varphi_0 + B_1 e^{-i\beta_{g_{10}}} \varphi_1 \\ u_{h_{10}} & = A_2 \varphi_0 + B_2 e^{-i(\theta_2 + \beta_{h_{11}})} \varphi_1 \end{cases} \quad (5.26)$$

Note que as arestas  $g_{20}, h_{01}, h_{11}$  estão fora do domínio fundamental  $W_\square$ ; neste caso, temos

as relações  $u_{g_{20}}(1) = e^{i\theta_1}u_g(1)$ ,  $u_{h_{01}}(1) = e^{i\theta_2}u_h(1)$  e  $u_{h_{11}}(1) = e^{i\theta_2}u_{h_{10}}(1)$ . Usando este fato, combinando as equações (5.25) e (5.26), com mesmas notações usadas nos capítulos anteriores para  $\eta$  e  $\alpha_B, \alpha_N$ , obtemos a representação matricial

$$M_{\square}(\theta) = \begin{pmatrix} -3\eta - \alpha_N & e^{-i\beta_f} + e^{-i(\theta_2 + \beta_{h_{01}})} & 0 & e^{-i(\theta_1 + \beta_{g_{20}})} \\ e^{i\beta_f} + e^{i(\theta_2 + \beta_{h_{01}})} & -3\eta - \alpha_B & e^{i\beta_{g_{10}}} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_{g_{10}}} & -3\eta - \alpha_N & e^{-i\beta_{f_{10}}} + e^{-i(\theta_2 + \beta_{h_{11}})} \\ e^{i(\theta_1 + \beta_{g_{20}})} & 0 & e^{i\beta_{f_{10}}} + e^{i(\theta_2 + \beta_{h_{11}})} & -3\eta - \alpha_B \end{pmatrix}$$

e considerando  $\beta_{f_{\gamma_1, \gamma_2}} = \beta_{g_{\gamma_1, \gamma_2}} = 0$  e  $\beta_{h_{\gamma_1, \gamma_2}} = -\gamma_1\phi$ , com  $\phi = \pi$ , reescrevemos a matriz

$$M_{\square}(\theta_1, \theta_2) = \begin{pmatrix} -3\eta - \alpha_N & 1 + e^{-i\theta_2} & 0 & e^{-i\theta_1} \\ 1 + e^{i\theta_2} & -3\eta - \alpha_B & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -3\eta - \alpha_N & 1 - e^{-i\theta_2} \\ e^{i\theta_1} & 0 & 1 - e^{i\theta_2} & -3\eta - \alpha_B \end{pmatrix}.$$

Pondo  $P(\eta) := \det(M_{\square}(\theta_1, \theta_2))$ , obtemos

$$P(\eta) = 81\eta^4 + 54(\alpha_N + \alpha_B)\eta^3 + 9[\alpha_N^2 + \alpha_B^2 + 4\alpha_N\alpha_B - 6]\eta^2 - 6(\alpha_N + \alpha_B)(3 - \alpha_N\alpha_B)\eta + \alpha_B^2\alpha_N^2 - 6\alpha_N\alpha_B + 3 + 2\cos(\theta_1 - 2\theta_2) - 2\cos(\theta_1) - 2\cos(2\theta_2).$$

**Caso  $\alpha_N = \alpha_B$ :** Neste caso, obtemos um polinômio biquadrático em  $\eta$

$$P_B(\eta) = 81\eta^4 + 108\alpha_B\eta^3 + 54(\alpha_B^2 - 1)\eta^2 + 12(\alpha_B^2 - 3)\alpha_B\eta + \alpha_B^4 - 6\alpha_B^2 + 3 + 2\cos(\theta_1 - 2\theta_2) - 2\cos(\theta_1) - 2\cos(2\theta_2),$$

cujas raízes são

$$r_{\mp}^{\pm}(\theta_1, \theta_2) = \frac{\alpha_B}{3} \pm \frac{\sqrt{3 \mp \sqrt{2} \sqrt{3 + \cos(\theta_1) + \cos(2\theta_2) - \cos(\theta_1 - 2\theta_2)}}}{3},$$

que, conforme sua representação gráfica na Figura 38 (com  $\alpha_B = \alpha_N = -1$ ), vemos que o toque cônico é mantido para  $(\theta_1, \theta_2) \in [0, \frac{\pi}{2}) \times [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$  para  $\alpha_B$  e  $\alpha_N$  iguais; fato que já era esperado, uma vez que  $\alpha(v)$  seria uma constante neste caso.

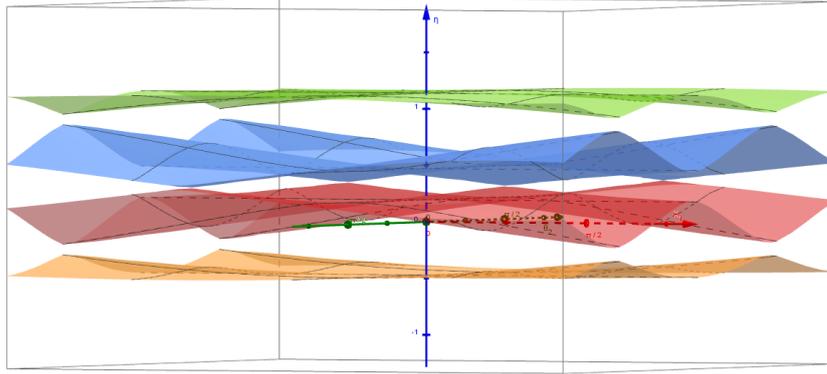


Figura 38: Para  $q = 2$ , o cone é mantido em  $(\theta_1, \theta_2) \in [0, \frac{\pi}{2}) \times [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$  para  $\alpha_N = \alpha_B$ , conforme o esperado, pois nesse caso,  $\alpha(v)$  é uma constante.

**Caso**  $\alpha_N = -\alpha_B$ . Aqui, obtemos

$$P_B(\eta) = 81\eta^4 - 6(3\alpha_B^2 + 1)\eta^2 + \alpha_B^4 + 6\alpha_B^2 + 3 + 2\cos(\theta_1 - 2\theta_2) - 2\cos(\theta_1) - 2\cos(2\theta_2)$$

cujas raízes são

$$\eta_{\mp}^{\pm}(\theta_1, \theta_2) = \pm \frac{\sqrt{\alpha_B^2 + 3 \mp \sqrt{2}\sqrt{3 + \cos(\theta_1) + \cos(2\theta_2) - \cos(\theta_1 - 2\theta_2)}}}{3},$$

e pela Figura 39 (com  $\alpha_B = 1$  e  $\alpha_N = -1$ ), verificamos que lacunas (abertas) são formadas nos pontos nos quais ocorria toques cônicos, ou seja, para  $\alpha(v)$  não constante, a relação de dispersão do operador não possui cones de Dirac (mesmo com fluxo magnético racional em relação a  $2\pi$ ).

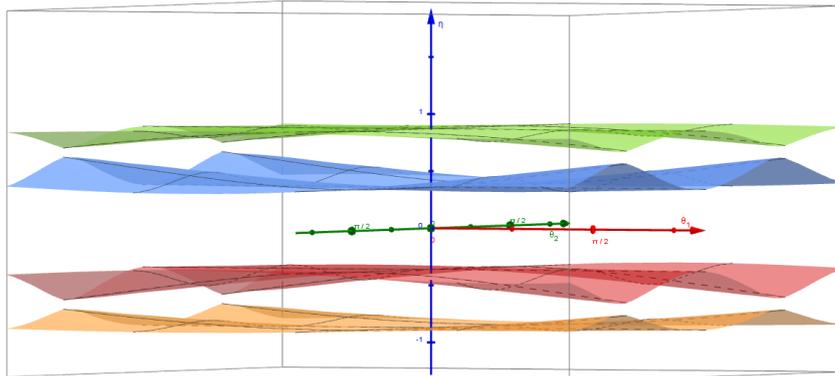


Figura 39: Representação gráfica das raízes  $\eta_{\mp}^{\pm}$  com  $\alpha_B = 1, \alpha_N = -1$ . Para  $q = 2$ , em  $(\theta_1, \theta_2) \in [0, \frac{\pi}{2}) \times [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$  o cone não é mantido para  $\alpha_N = -\alpha_B$ , ou seja, para  $\alpha(v)$  não constante, a relação de dispersão do operador possui uma lacuna (aberta).

Em geral, para valores arbitrários de  $\alpha_B, \alpha_N$  reais, em cada aresta  $e \in \diamond$ , sintetizamos esses fatos no teorema a seguir.

**Teorema 5.2.1** (Grafeno e hBN Magnéticos). *Sejam  $\alpha_B, \alpha_N$  números reais quaisquer,  $(\theta_1, \theta_2) \in [0, \frac{\pi}{2}) \times [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ ,  $a_e \in C^1[0, 1]$  um potencial magnético e  $U \in L^2[0, 1]$  um potencial simétrico.*

Considere o operador

$$H_{\square}^{\phi} : (f_e) \mapsto (-f_e'' + Uf_e), \quad (f_e) \in \bigoplus_{e \in \mathcal{E}} \mathcal{H}^2[0, 1],$$

com fluxo magnético  $\phi$  constante nos hexágonos da rede hexagonal, e condições de contorno

$$\begin{cases} f_a(0) = e^{i\beta_e} f_b(1) =: f(v), \forall a, b \in \mathcal{E}_v; \\ \sum_{e; i(e)=v} f_e'(0) - \sum_{e; t(e)=v} e^{i\beta_e} f_e'(1) = \alpha(v) f(v), \quad v \in \mathcal{V}, \end{cases}$$

sendo  $\beta_e := \int_0^1 a_e(s) ds$ . Suponha  $\phi = \pi$ ; então a relação de dispersão do operador  $H_{\square}^{\phi}$  é dada por

$$\eta_{\mp}^{\pm}(\theta_1, \theta_2) = -\frac{\alpha_N + \alpha_B}{6} \pm \frac{\sqrt{(\alpha_N - \alpha_B)^2 + 12 \mp 4\sqrt{2}\sqrt{3 + \cos(\theta_1) + \cos(2\theta_2) - \cos(\theta_1 - 2\theta_2)}}}{6}.$$

Disto, pode-se concluir que

- (a) Se  $\alpha(v)$  for constante nos vértices  $v \in \square$ ,  $H_{\square}^{\phi}$  possui cones de Dirac;
- (b) Se  $\alpha(v)$  não for constante nos vértices  $v \in \square$ , então  $H_{\square}^{\phi}$  possui lacunas.

Em particular, para  $\phi = \pi$  ou  $\phi = 2\pi$ , o grafeno magnético possui cone de Dirac, enquanto o nitreto de boro hexagonal magnético possui lacuna entre as bandas.

Note que tomando  $(\theta_1, \theta_2) \in [0, \frac{\pi}{q}] \times [-\frac{\pi}{q}, \frac{\pi}{q}]$ , vimos que para  $q = 1$ , conforme o Capítulo 1 e também nesta seção, os Cones de Dirac, se existirem, ocorrem quando  $\theta_1 = -\theta_2$ , enquanto que para  $q = 2$  os toques cônicos, quando existem, ocorrem para  $\theta_1 = -2\theta_2$ . De fato, pondo

$$F(\theta_1, \theta_2) := 3 + \cos(\theta_1) + \cos(2\theta_2) - \cos(\theta_1 - 2\theta_2),$$

vemos que  $F(\theta_1, \theta_2) = 0$  se, e somente se,  $\theta_1 = \pi + 2m\pi$  e  $\theta_2 = -\frac{\pi}{2} + n\pi$ ,  $m, n \in \mathbb{Z}$ , ou seja,  $F$  se anula somente sob a condição  $\theta_1 = -2\theta_2$ .

### 5.3 Análise e conclusões

Conforme o desenvolvimento exposto acima, desses modelos com campo magnético, se  $\alpha(v)$  não for constante, não é possível assegurar a relação (5.13), ou seja, não se garante que seja possível relacionar os espectros de  $\Delta_{\beta}$  em  $l^2(\square)$  e  $H$  em  $\bigoplus_{e \in \mathcal{E}} \mathcal{H}^2[0, 1]$ , uma vez que tal relação foi obtida supondo  $\alpha(v) = \frac{\alpha}{2} \deg(v)$ , com  $\alpha \in \mathbb{R}$  tomando o mesmo valor em todos os vértices (segundo nossa proposta, seriam todos modelos com um único tipo de átomo em todos os vértices, como o grafeno).

Mostramos então que existem valores inteiros  $p$  e  $q$ , e para certos valores de  $\alpha$  tomando dois valores na rede hexagonal  $\diamond$  (logo um modelo para o nitreto de boro), em que os toques cônicos na relação de dispersão do operador  $H_{\diamond}^{\phi}$  deixam de existir e também garantimos a existência de lacunas. Para tanto, usamos o Teorema 5.1.1 e a relação (5.13), porém nos baseamos principalmente na técnica apresentada no Capítulo 1, a qual adaptamos ao caso com campo magnético numa configuração específica em que usamos um período particular do operador, o qual diferiu do período da rede hexagonal. Foi conveniente recorrer a essa técnica devido ao fato de não termos um análogo à Fórmula de Chambers usada em [2], o que também nos restringe a períodos pequenos.

Concluimos então que o modelo de grafos quânticos hexagonais, com o operador laplaciano contínuo nas arestas e com campo magnético, que modela o nitreto de boro hexagonal magnético, nem sempre possui cone de Dirac se na modelagem for considerado o fluxo  $\phi = 2\pi\frac{p}{q}$  (múltiplo racional de  $2\pi$ ) constante nessa rede. No caso do nitreto de boro, tomamos para os parâmetros nas condições de contorno os valores  $\alpha(v) = \delta_N$  se  $v$  for vértice inicial das arestas, e  $\alpha(v) = \delta_B$  se  $v$  for vértice final. Por outro lado, essa liberdade de escolha de valores diferentes para  $\alpha(v)$  nos vértices não ocorre do caso do grafeno, uma vez que esse material possui a mesma constante  $\alpha(v) = \delta_C$  em todos os vértices da rede hexagonal e, conseqüentemente, o operador proposto para modelar o grafeno sempre apresentará cones de Dirac, para quaisquer valores de  $p, q$  tais que o fluxo magnético  $\phi$  em cada hexágono seja múltiplo racional de  $2\pi$ . Essas adaptações para  $\delta_C \neq 0$  e o exemplo com fluxo racional em relação a  $2\pi$  sem cones de Dirac constituem nas nossas principais contribuições neste modelo e também deste último capítulo da tese.

## Considerações finais

No Capítulo [1](#), apresentamos a modelagem de uma folha de material hexagonal com dois tipos de átomos alternados nos vértices e concluímos que sua relação de dispersão possuirá cone de Dirac se os átomos forem iguais e possuirá lacunas, caso contrário. Em especial, monocamada de grafeno sempre possui toque cônico, enquanto a de nitreto de boro hexagonal sempre possui gaps.

Em seguida, no Capítulo [2](#), estendemos o estudo no Capítulo [1](#) para bicamadas empilhadas no tipo  $AA$ ; concluímos, segundo nossa modelagem, que em materiais dessa natureza haverá cone de Dirac apenas se os átomos forem iguais, e possuirá toques parabólicos se os parâmetros cumprirem a relação  $\alpha_b = \pm 2t_0^2 + \alpha_a$ ; em particular, duas folhas de hBN, empilhadas no tipo  $AA$ , não possuem cones de Dirac, mas podem possuir toques parabólicos.

Por outro lado, se na configuração do Capítulo [2](#) for considerado o empilhamento no tipo  $AA'$ , concluímos no Capítulo [3](#) que esse material não possuirá toques cônicos nem parabólicos se os átomos forem distintos, mas possuem toque parabólico se os átomos forem iguais. Em particular, no empilhamento  $AA'$ , bicamadas de hBN sempre possuem lacunas, enquanto bicamadas de grafeno sempre possuem cones de Dirac.

Heteroestruturas foram consideradas no Capítulo [4](#); confirmamos a presença de cones de Dirac no sistema composto por uma camada de grafeno e outra de hBN, fato já abordado na literatura física; identificamos também toques cônicos ou gaps nos sanduíches grafeno entre nitreto de boro, e nitreto de boro entre grafeno, respectivamente. Naquele o grafeno provocou uma redução das aberturas das lacunas existentes nas bicamadas de hBN, enquanto neste, o hBN induziu um gap em alguns pontos de Dirac do grafeno e um toque cônico sempre é mantido nessa configuração.

Por fim, no Capítulo [5](#), usamos grafos quânticos numa proposta de modelagem do nitreto de boro hexagonal sob efeito de um campo magnético, por meio do operador de Schrödinger, e demonstramos que se o fluxo magnético  $\phi$  for constante nos hexágonos da rede e da forma  $\phi = 2\pi \frac{p}{q}$ , existem valores inteiros  $p$  e  $q$  de forma que, para certas condições de contorno  $\alpha(v)$  nos vértices  $v$  da rede, lacunas são formadas nos pontos cônicos da relação de dispersão do operador definido nessa rede.

Apesar de apresentarmos uma modesta e simplificada proposta de modelagem matemática

para o hBN e grafeno, consideramos consistentes e satisfatórios os resultados obtidos analiticamente: confirmamos alguns fatos já conhecidos na literatura física obtidos, em geral, numericamente ou por meio de experimentos laboratoriais, e em alguns casos (como no empilhamento *AA*) temos comportamentos obtidos desse tipo de modelo que seriam interessantes de serem confirmados.

## Referências Bibliográficas

---

- [1] Amovilli, C., Leys, F. E., March, N. H. *Electronic energy spectrum of two-dimensional solids and a chain of C atoms from a quantum network model*. J. Math. Chem., **36**, 93–112 (2004).
- [2] Becker, S., Han, R. *Density of states and delocalization for discrete magnetic random Schrödinger operators*. International Mathematics Research Notices, **5**, 1–58 (2021).
- [3] Becker, S.; Han, R.; Jitomirskaya, S. *Cantor spectrum of graphene in magnetic fields*. Invent. Math., **218**, 979–1041 (2019).
- [4] Berkolaiko, G., Comech, A. *Symmetry and Dirac points in graphene spectrum*. J. Spect. Theor., **8**, 1099–1147 (2018).
- [5] Berkolaiko, G., Kuchment, P. *Introduction to quantum graphs*. American Mathematical Society (2012).
- [6] Brown, M. B., Eastham, M. S. P., Schmidt, K. M. *Periodic differential operators*. Birkhäuser Basel (2013).
- [7] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K. *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys., **81**, 109–162 (2014).
- [8] de Oliveira, C. R., Rocha, V. L. *Dirac cones for bi- and trilayer Bernal-stacked graphene in a quantum graph model*. J. Phys. A: Math. Theor., **53**, 505201 (2020).
- [9] de Oliveira, C. R., Rocha, V. L. *From multilayer AA-stacked graphene sheets to graphite: graph models and Dirac cones*. Zeitschrift für Naturforschung A, **76**, 371–384 (2021).
- [10] de Oliveira, C. R., Rocha, V. L. *Bidimensional honeycomb materials: a graph model through Dirac operator*. Rep. Math. Phys., **89**, 231–252 (2022).
- [11] Do, N. T., Kuchment, P. *Quantum graph spectra of a graphyne structure*. Nanoscale systems MMTA, **2**, 107–123 (2013).
- [12] Eastham, M. S. P. *The spectral theory of periodic differential equations*. Scottish Acad. Press Ltd., Edinburgh-London (1973).

- [13] Fang, W. *Synthesis of bilayer graphene and hexagonal boron nitride by chemical vapor deposition method*. Massachusetts Institute of Technology (2016).
- [14] Fefferman, C. L., Weinstein, M. I. *Honeycomb lattice potentials and Dirac points*. J. Amer. Math. Soc., **25**, 1169–1220 (2012).
- [15] Fefferman, C. L., Weinstein, M. I. *Wave packets in honeycomb structures and two-dimensional Dirac equations*. Commun. Math. Phys., **326**, 251–286 (2014).
- [16] Feijó, T. O. *Crescimento de heteroestruturas de van der Waals visando a aplicações em nanoeletrônica*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2021).
- [17] Fisher, L., Li, W., Shipman, S. P. *Reducible Fermi Surface for Multi-layer Quantum Graphs Including Stacked Graphene*. Commun. Math. Phys. **385**, 1499–1534 (2021).
- [18] Geim, A. K. *Van der Waals heterostructures*. Nature, **499**, 419–425 (2013).
- [19] Giovannetti, G., Khomyakov, P. A., Brocks, G., van den Brink, J., Kelly, P. J. *Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations*. Phys Review B, **76**, 073103 (2007).
- [20] Helffer, B., Kerdelhué, P., and Royo-Letelier, J. *Chambers's formula for the graphene and the Hou model with Kagome periodicity and applications*. Annales Henri Poincaré, **17**, 795–818 (2016).
- [21] J. Brüning, V. Geyley, K. Pankrashkin. *Cantor and band spectra for periodic quantum graphs with magnetic fields*. Comm. Math. Phys., **269**, 87–105 (2007).
- [22] Katsnelson, M. I., *The Physics of Graphene*, 2nd Ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2012.
- [23] Kopeliovich, D. *Thermal conductivity of Boron nitride, SubsTech substances and technologies articles*. USA (2011).
- [24] Kuchment, P. *Floquet theory for partial differential equations*. Basel, Birkhäuser (1993).
- [25] Kuchment, P. *Quantum graphs: I. Some basic structures*. Waves Random Media, **14**, S107-S128 (2004).
- [26] Kuchment, P., Post, O. *On the spectra of carbon nano-structures*. Commun. Math. Phys., **275**, 805–826 (2006).
- [27] Magnus, W., Winkler, S. *Hill's Equation*. Wiley, New York (1966).

- [28] Matos, M. J de Souza. *Estudo teórico das propriedades de nitreto de boro hexagonal e grafeno: resposta dielétrica, empilhamento e estrutura eletrônica*. Tese de doutorado. Departamento de Física, UFMG (2014).
- [29] Pankrashkin, K. *Spectra of Schrödinger operators on equilateral quantum graphs*. Letters in Mathematical Physics, **77**, 139–154 (2006).
- [30] Pankrashkin, K. *Unitary dimension reduction for a class of self-adjoint extensions with applications to graph-like structures*. Elsevier, Paris (2012).
- [31] Reed, M., Simon, B. *Methods of Modern Mathematical Physics IV: Analysis of Operators*. New York, Academic Press (1978).
- [32] Rocha, Vinícius L. *Multilayer graphene through quantum periodic graphs: Dirac cones*. Tese de Doutorado, Departamento de Matemática, Universidade Federal de São Carlos (2020).
- [33] Shipman, S. P. *Reducible Fermi surfaces for non-symmetric bilayer quantum-graph operators*. J. Spectr. Theory, **10**, 33–72 (2020).
- [34] Souza, E. dos Santos. *Estudo teórico de bicamada de grafeno em superfície CU (111)*. Dissertação de mestrado, UFES (2014).
- [35] Tarnopolsky, G., Kruchkov, A. J., Vishwanath, A. *Origin of magic angles in twisted bilayer graphene*. Phys. Rev. Lett., **122**, 106405 (2019).
- [36] Wallace, P. R., The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, **71**, 622–634 (1947).
- [37] Wang, E., Lu, X., Ding, S., Yao, W., Yan, M., Wan, G., Deng, K., Wang, S., Chen, G., Ma, L., Jung, J., Fedorov, A. V., Zhang, Y., Zhang, G., Zhou, S. *Gaps induced by inversion symmetry breaking and second-generation Dirac cones in graphene/hexagonal boron nitride*. Nature Physics, **12**, 1111-1116 (2016).