



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**IRRADIACIÓN DE BICAPAS DE GRAFENO ROTADAS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**MONTSERRAT NAVARRO ESPINO**

**CDMX**

**2021**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: ORGAZ BAQUÉ LUIS EMILIO  
VOCAL: Profesor: COSIO CASTAÑEDA CARLOS  
SECRETARIO: Profesor: BARRIOS VARGAS JOSÉ EDUARDO  
1er. SUPLENTE: Profesor: FLORES LEONAR MARTHA MAGDALENA  
2° SUPLENTE: Profesor: TAPIA RODRÍGUEZ MIGUEL ÁNGEL

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CUBÍCULO 222 DEL ÁREA DE POSGRADO.  
EDIFICIO B. FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: DR. JOSÉ EDUARDO BARRIOS VARGAS  
SUSTENTANTE: MONTSERRAT NAVARRO ESPINO

# Agradecimientos

A mis padres, Evangelina y Rolando. Gracias a su amor, cuidados, dedicación, trabajo y grandes sacrificios he logrado culminar esta etapa de mi formación académica.

A mis hermanos, Lulú y Rolis. Su gran cariño, apoyo y compañía a lo largo de nuestras vidas me ha brindado la motivación para continuar con mi constante progreso escolar, mi incesante crecimiento personal y, sobre todo, una gran felicidad.

A mi tutor, el Dr. José Eduardo Barrios Vargas, por el gran apoyo e incomparable guía que ha brindado de manera constante a mi formación científica.

A mis compañeros y profesores, quienes a través de sus conocimientos, consejos y ayuda hicieron de esta etapa inolvidable.

A la Facultad de Química y la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de superarme profesionalmente. Además, agradezco el apoyo brindado a través del Subprograma 127: Formación Básica en Investigación de la Facultad de Química y el PAPIIT-IA103419 para la elaboración del presente trabajo.



# Resumen

En este trabajo se propone la construcción de un modelo para el estudio de la bicapa de grafeno rotada (tBLG) irradiada con luz láser polarizada circularmente. Con este fin, se hace una revisión detallada del Hamiltoniano de amarre fuerte para el tBLG y se calcula la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) para diferentes ángulos de rotación. Asimismo, se propone un Hamiltoniano dependiente del tiempo que contempla la interacción del material con la luz de forma clásica, y se implementa la teoría Floquet para su resolución. Calculando la estructura de bandas para varios ángulos se observa la aparición de brechas energéticas en los puntos de Dirac y en  $\pm\hbar\Omega/2$ , como resultado del cruce evitado de los estados electrónicos en esas zonas. Finalmente, se identifica que el tamaño de las brechas energéticas varía según la intensidad del acoplamiento láser-material y la frecuencia del láser. En el caso de las brechas dinámicas, su localización se puede ajustar mediante la frecuencia del láser.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>4</b>
<b>3. Metodología</b>	<b>5</b>
3.1. Geometría de red de la monocapa de grafeno . . . . .	5
3.2. Hamiltoniano de amarre fuerte para la monocapa de grafeno . . . . .	6
3.3. Hamiltoniano de Floquet . . . . .	14
<b>4. Resultados</b>	<b>17</b>
4.1. Geometría de red para la bicapa de grafeno rotada . . . . .	17
4.2. Hamiltoniano de amarre fuerte del tBLG . . . . .	18
4.3. Hamiltoniano del tBLG . . . . .	25
4.4. Hamiltoniano de Floquet para la bicapa rotada . . . . .	30
<b>5. Conclusiones</b>	<b>36</b>
<b>6. Apéndice A</b>	<b>37</b>
6.1. Hamiltoniano general . . . . .	37
6.2. Hamiltoniano de amarre fuerte. . . . .	39
6.3. Segunda cuantización . . . . .	41

# 1 Introducción

El grafeno consta de átomos de carbono densamente empaquetados en una red de panal de abeja (ver Figura 1.1). Este alótropo de carbono se aisló por primera vez en 2004 y es considerado el primer material bidimensional sintetizado [1].

La importancia de este material está definida tanto en términos de la ciencia de materiales y la física de la materia condensada así como en aplicaciones tecnológicas prometedoras, pues exhibe propiedades mecánicas<sup>1</sup>, térmicas<sup>2</sup> y electrónicas<sup>3</sup> únicas y en él se presentan fenómenos que desafían algunos de los paradigmas establecidos. Los descubrimientos clave que le valieron al grafeno el reconocimiento como una plataforma al servicio de la ciencia son [4]: la alta movilidad de carga [5], el transporte cuántico anómalo [3, 6, 7], la extraordinaria estabilidad estructural que permite la suspensión libre [8] y la alta elasticidad de una sola capa [2].

En el grafeno los electrones se comportan como partículas relativistas sin masa; es decir, como fotones que cumplen el principio de exclusión de Pauli. Al igual que los fotones, el momento de los electrones es directamente proporcional a su energía ( $E \propto |p|$ ) y el factor de proporcionalidad es una rapidez 300 veces menor a la de la luz ( $v_F \approx 10^6$  m/s [9]). Naturalmente, como veremos más adelante, la descripción de los electrones en el grafeno está dada por una ecuación de Dirac, por lo que los electrones también se nombran fermiones de Dirac sin masa. Estas características dan paso al efecto Hall cuántico (observado experimentalmente a temperatura ambiente [6]) y la paradoja de Klein en el material (los electrones son inmutables ante potenciales electrostáticos externos, transmitiéndose con probabilidad uno a través de regiones

---

<sup>1</sup>Experimentalmente se midieron las propiedades elásticas y la fuerza intrínseca de la monocapa de grafeno usando un microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). En las regiones libres de defectos, se calcularon constantes elásticas de tercer orden, estableciendo al grafeno como el material más fuerte hasta ahora conocido [2].

<sup>2</sup>Se midió de manera experimental la conductividad térmica de una capa de grafeno, siendo esta de un valor de  $5300 \text{ WmK}^{-1}$ , más alto que el reportado para los nanotubos de carbono y otros materiales de alta conductividad térmica [?].

<sup>3</sup>Desde su primer síntesis en 2004, se observó una conductancia ambipolar en el grafeno, con una movilidad de  $10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [1]. Años después, se demostró que el efecto Hall cuántico podía existir en el grafeno a temperatura ambiente, en contraste a otros materiales donde es necesaria una temperatura de apenas unas decenas de Kelvin [3].

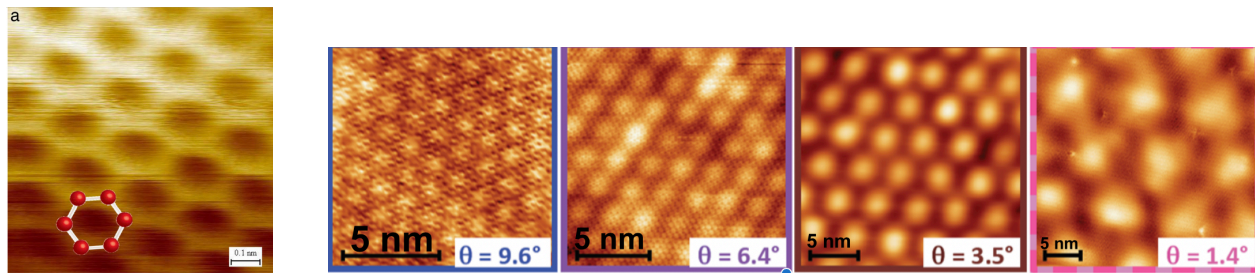


Figura 1.1: Imágenes obtenidas mediante microscopía de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés) para la monocapa de grafeno [13] y la bicapa de grafeno rotada diferentes ángulos [14]

prohibidas clásicamente debido a barreras de potencial).

Dado que el grafeno es un material laminar, resulta natural pensar en el apilamiento de capas del mismo. El apilamiento y rotación relativa de las capas modifica la periodicidad espacial (ver Figura 1.1), brindando la posibilidad de generar nuevas fases electrónicas en el material [10, 11]. Uno de los trabajos más trascendentes en esta área se publicó en el año 2018, donde se reportó la superconductividad no convencional en una bicapa rotada de grafeno (tBLG, por sus siglas en inglés) [12].

Paralelamente, se han desarrollado trabajos de investigación en óptica y fotónica, que se han enfocado en la irradiación de la monocapa de grafeno con luz láser para manipular la estructura electrónica del material a través del acoplamiento electrón-fotón. El uso de luz láser circularmente polarizada acopla estados cercanos a la energía de Fermi, induciendo brechas energéticas; conocidas como brechas dinámicas [15, 16] en la estructura de bandas del material. Además, estas brechas dinámicas no son triviales, es decir, presentan un comportamiento llamado topológico, el cual se caracteriza por la aparición de estados de conducción en el borde del material que circulan sin dispersión [17]. La monocapa de grafeno irradiada con luz láser polarizada circularmente ha sido reportada experimentalmente [18]. Lo anterior fue fomentado por trabajos relevantes de los últimos años, donde las brechas energéticas fotoinducidas en sistemas manipulados ópticamente han sido caracterizadas a través de espectroscopía de fotoemisión con resolución de ángulo y del tiempo (TrARPES, por sus siglas en inglés) para otros materiales, como  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [19, 20].

El estudio de estos sistemas cuánticos impulsados en el tiempo es posible usando la teoría de Floquet, un concepto empleado desde hace tiempo en el área de materia condensada que ha incrementado su popularidad con el desarrollo moderno de espectroscopías y láseres ultrarrápidos, el descubrimiento de varios materiales cuánticos con propiedades exóticas y el actual desarrollo interdisciplinario en el quehacer científico.

En el presente trabajo de tesis se enmarca la generación de nuevas fases electrónicas conjuntando la sintonización en la periodicidad espacial dada por el tBLG y el acoplamiento electrón-fotón dado por la irradiación láser. Hasta ahora se han publicado investigaciones que proponen sistemas similares al que estudiaremos en esta tesis, donde a través de la manipulación del tBLG se han caracterizado nuevos estados electrónicos [21, 22]. Ambas investigaciones, publicadas a finales de 2020, demuestran el gran interés que la comunidad científica ha dedicado en torno a esta área.

Comenzaremos este documento explicando la geometría de red y la construcción del Hamiltoniano de amarre fuerte para bajas energías de la monocapa de grafeno e introduciremos al lector a la elaboración del Hamiltoniano de Floquet. Enseguida, realizaremos la exploración en el espacio recíproco de la primera zona de Brillouin del tBLG y la construcción del respectivo Hamiltoniano. Con esta información, se empleará la teoría Floquet para incluir la interacción del tBLG con la irradiación electromagnética. Finalmente mostraremos la estructura de bandas del tBLG irradiado y analizaremos los efectos de la frecuencia y amplitud del láser polarizado circularmente.

## 2 Objetivos

En la búsqueda de nuevas propiedades electrónicas, se propone el estudio de la interacción de dos capas de grafeno apiladas y rotadas con un potencial dependiente del tiempo, concretamente iluminación láser.

El objetivo general del proyecto es modelar la interacción del láser con las bicapas de grafeno y describir sus propiedades electrónicas en el límite de bajas energías. Con este fin, planteamos los siguientes objetivos específicos:

1. Deducir y graficar la relación de dispersión del grafeno en el espacio de momentos ( $k$ ),  $E = E(k)$  y evaluar la densidad de estados.
2. Deducir y graficar la relación de dispersión de las bicapas de grafeno rotadas en el espacio de momentos ( $k$ ),  $E = E(k)$  y evaluar la densidad de estados.
3. Incluir la interacción de la luz mediante un potencial vectorial periódico en el Hamiltoniano de las bicapas de grafeno rotadas y resolver mediante la teoría de Floquet.
4. Graficar la relación de dispersión de las bicapas con luz.
5. Identificar en tBLG las brechas energéticas ya observadas en la monocapa de grafeno y determinar su ubicación y tamaño.

# 3 Metodología

En esta sección se presenta la construcción geométrica de la monocapa de grafeno en el espacio real y recíproco. Con una aproximación de amarre fuerte a energías cercanas al nivel de Fermi, construiremos un Hamiltoniano para este sistema y se obtendrá la expresión de los eigenvalores en el espacio recíproco; es decir, la relación de dispersión característica del grafeno y la densidad de estados. Después, se realizará un breve repaso de la teoría Floquet y la construcción de un Hamiltoniano de Floquet, la cual será útil para el tratamiento de sistemas forzados en el tiempo.

## 3.1. Geometría de red de la monocapa de grafeno

La red de la monocapa de grafeno (SLG, por sus siglas en inglés) es una hexagonal de Bravais en dos dimensiones con dos átomos de carbono en la celda unitaria, típicamente etiquetados por A y B. Los puntos de la red de Bravais están dados por las posiciones:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2, \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z}, \quad (3.1)$$

donde los vectores base  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  se definen como:

$$\mathbf{a}_1 = a \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = a \left( -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (3.2)$$

y  $a \simeq 2.46 \text{ \AA}$  es el parámetro de red, relacionado a la distancia carbono-carbono,  $d$ , por  $a = \sqrt{3}d$ .

El área de la celda unitaria es:

$$A_{\text{c.u.}} = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2. \quad (3.3)$$

Consideramos la disposición zig-zag de los átomos de carbono alineada al eje  $x$  y la dirección armchair alineada con el eje  $y$  (ver Figura 3.1 a)).

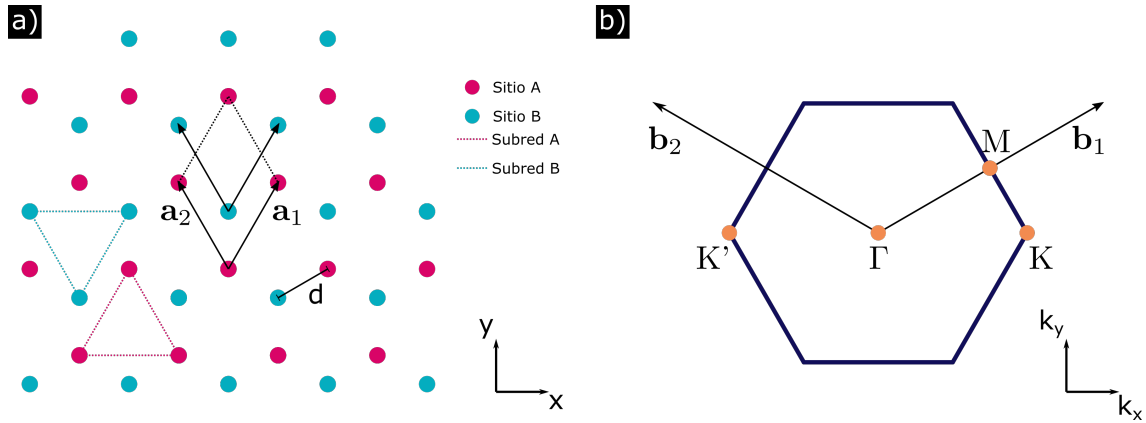


Figura 3.1: Estructura geométrica de la monocapa de grafeno. a) Esquema de la red en el espacio real, donde  $d = 1.42 \text{ \AA}$  representa la distancia carbono-carbono. b) Esquema de la red en el espacio recíproco, los puntos de alta simetría están señalados en color naranja y el punto  $K' = -K$ .

Dada la red en el espacio real, podemos definir el conjunto de puntos  $\{\mathbf{G}\}$  tales que  $e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{G}} = 1$ . Estos puntos forman la red recíproca y pueden escribirse en términos de sus vectores base del espacio recíproco, de la siguiente manera:

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 \quad m_1, m_2, \in \mathbb{Z}, \quad (3.4)$$

donde los vectores  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$  siguen por definición:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{i,j}. \quad (3.5)$$

Por lo tanto,  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$  se expresan como:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{3d} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{3d} \left( -\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right). \quad (3.6)$$

## 3.2. Hamiltoniano de amarre fuerte para la monocapa de grafeno

Con el fin de describir el comportamiento electrónico en el sistema a energías cercanas al nivel de Fermi, basta con la construcción de un modelo de amarre fuerte, donde se considera un solo orbital por sitio e interacción a primeros vecinos.



En una lámina de grafeno, cada carbono presenta una hibridación  $sp^2$ , por lo que hay tres electrones formando enlaces  $\sigma$  con los carbonos vecinos, y un electrón deslocalizado en el orbital  $p_z$  (o  $\pi$ ).

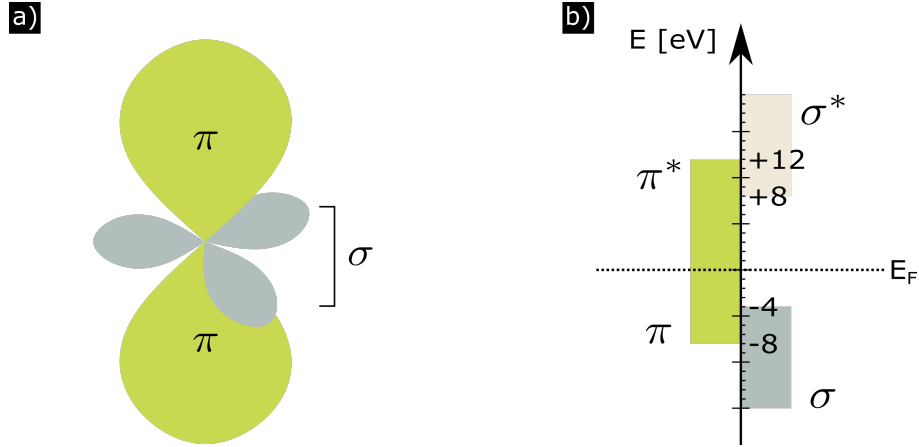


Figura 3.2: Hibridación  $sp^2$  de los carbonos en el grafeno. a) Simetría de orbitales en el C( $sp^2$ ). b) Energías de los orbitales de enlace ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) y anti-enlace ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) en el grafeno.

En el formalismo de segunda cuantización, el Hamiltoniano de amarre fuerte puede escribirse como (ver 6):

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{R}, \delta, \alpha, \beta} c_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{R}) h_{\delta}^{\alpha\beta} c_{\beta}(\mathbf{R} + \delta). \quad (3.7)$$

en esta expresión,  $c_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{R})$  y  $c_{\alpha}(\mathbf{R})$  son los operadores de creación y aniquilación, respectivamente, de un electrón en un sitio de la subred  $\alpha = A, B$  para una celda unitaria primitiva de posición  $\mathbf{R}$ . El modelo que consideraremos no tiene dependencia con el espín, por lo que omitimos ese grado de libertad.

Los estados creados por  $c_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{R})$  los representamos por  $|\mathbf{R}, \alpha\rangle$ . Adicionalmente las integrales de salto (o parámetros de salto) se escriben como  $h_{\delta}^{\alpha\beta}$ , y están dadas por:

$$h_{\delta}^{\alpha\beta} = \langle \mathbf{R}, \alpha | \mathcal{H} | \mathbf{R} + \delta, \beta \rangle, \quad (3.8)$$

donde  $\delta$  es el desplazamiento a las celdas unitarias primitivas vecinas. Dado que tenemos una red, consideramos invarianza traslacional en el sistema, que se manifiesta con la independencia de  $h_{\delta}^{\alpha\beta}$  respecto  $\mathbf{R}$ . La base en la que escribiremos nuestro Hamiltoniano de amarre fuerte

corresponde a funciones ortogonales localizadas en los átomos de carbono, tipo atómicas, llamadas funciones de Wannier<sup>1</sup> que denotaremos por,

$$w_A(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_A) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{R}, A \rangle, \quad w_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_B) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{R}, B \rangle, \quad (3.9)$$

y que están localizadas en las posiciones que denotaremos como  $\boldsymbol{\tau}_A = (0, 0)$  y  $\boldsymbol{\tau}_B = (0, d)$ .

Debido a la localización de las funciones de Wannier, similar a los orbitales atómicos,  $h_{\boldsymbol{\delta}}^{\alpha\beta}$  decae rápidamente para grandes valores de  $|\boldsymbol{\delta}|$ . Por tanto, solo mantendremos los parámetros de salto en el mismo sitio y a primeros vecinos:

$$h_{\mathbf{0}}^{AA} = h_{\mathbf{0}}^{BB} = \epsilon, \quad (3.10)$$

$$h_{\boldsymbol{\delta}_{NN}}^{AB} = h_{-\boldsymbol{\delta}_{NN}}^{BA} = -t, \quad (3.11)$$

donde  $\boldsymbol{\delta}_{NN}$  son los vectores que, para cualquier sitio A, conectan su celda unitaria primitiva a los sitios B correspondientes,  $\boldsymbol{\delta}_{NN} = \mathbf{0}, -\mathbf{a}_1, -\mathbf{a}_2$  (ver Figura 3.3). De acuerdo a cálculos *ab initio*,  $t \approx 2.7$  eV [23]. Asimismo, podemos redefinir el cero de energía para que coincida con la energía en el sitio, por lo que  $\epsilon = 0$ . Por lo tanto, el Hamiltoniano de amarre fuerte para la monocapa de grafeno (SLG) resulta de la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{R}} c_A^\dagger(\mathbf{R}) \left( c_B(\mathbf{R}) + c_B(\mathbf{R} - \mathbf{a}_1) + c_B(\mathbf{R} - \mathbf{a}_2) \right) + c_B^\dagger(\mathbf{R}) \left( c_A(\mathbf{R}) + c_A(\mathbf{R} + \mathbf{a}_1) + c_A(\mathbf{R} + \mathbf{a}_2) \right) \quad (3.12)$$

En el espacio recíproco los operadores de creación pueden escribirse como

$$c_\alpha^\dagger(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_\alpha)} c_\alpha^\dagger(\mathbf{R}) \quad (3.13)$$

esta expresión puede entenderse como una transformada de Fourier discreta del operador

<sup>1</sup>Las funciones de Wannier en el caso de la monocapa de grafeno son similares a los orbitales  $p_z$ .

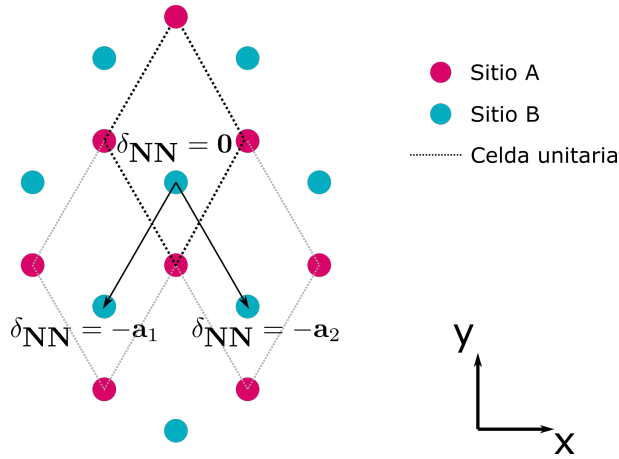


Figura 3.3: Esquema de la red incluyendo los vectores  $\delta_{NN}$ .

$c_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{R})$ . Usamos la propiedad

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}} = N \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{k}'-\mathbf{k},\mathbf{G}} \quad (3.14)$$

que, en el caso de  $\mathbf{k}, \mathbf{k}' \in \text{BZ}$ , resulta en

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}} = N \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}. \quad (3.15)$$

Podemos invertir la suma en la ecuación (3.13),

$$c_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}_{\alpha})} c_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{k}). \quad (3.16)$$

Ahora, sustituimos las respectivas expresiones de 3.16 en cada uno de los términos del Hamiltoniano (3.12). Para el primer término, el desarrollo correspondiente es:

$$\begin{aligned}
 -t \sum_{\mathbf{R}} c_A^\dagger(\mathbf{R}) c_B(\mathbf{R}) &= -t \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{N} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_A)} e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_B)} c_A^\dagger(\mathbf{k}) c_B(\mathbf{k}') \\
 &= -t \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\tau}_B - \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_A)} c_A^\dagger(\mathbf{k}) c_B(\mathbf{k}') \\
 &= -t \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\tau}_B - \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_A)} c_A^\dagger(\mathbf{k}) c_B(\mathbf{k}') \\
 &= -t \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_B - \boldsymbol{\tau}_A)} c_A^\dagger(\mathbf{k}) c_B(\mathbf{k}).
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

En el caso del segundo término, obtenemos:

$$-t \sum_{\mathbf{R}} c_A^\dagger(\mathbf{R}) c_B(\mathbf{R} - \mathbf{a}_1) = -t \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_B - \mathbf{a}_1 - \boldsymbol{\tau}_A)} c_A^\dagger(\mathbf{k}) c_B(\mathbf{k}). \tag{3.18}$$

Y, para el tercer término:

$$-t \sum_{\mathbf{R}} c_A^\dagger(\mathbf{R}) c_B(\mathbf{R} - \mathbf{a}_2) = -t \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_B - \mathbf{a}_2 - \boldsymbol{\tau}_A)} c_A^\dagger(\mathbf{k}) c_B(\mathbf{k}). \tag{3.19}$$

Dado lo anterior, la expresión del Hamiltoniano en la ecuación (3.12) resulta:

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{k}} \left( e^{i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_B - \boldsymbol{\tau}_A)} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_B - \mathbf{a}_1 - \boldsymbol{\tau}_A)} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_B - \mathbf{a}_2 - \boldsymbol{\tau}_A)} \right) c_A^\dagger(\mathbf{k}) c_B(\mathbf{k}) + \text{h.c.} \tag{3.20}$$

donde h.c. corresponde al hermitiano conjugado del primer término:

$$\text{h.c.} = \left( e^{-i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_B - \boldsymbol{\tau}_A)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_B - \mathbf{a}_1 - \boldsymbol{\tau}_A)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_B - \mathbf{a}_2 - \boldsymbol{\tau}_A)} \right) c_B^\dagger(\mathbf{k}) c_A(\mathbf{k}). \tag{3.21}$$

Introducimos

$$\mathbf{d}_1 = \boldsymbol{\tau}_B - \boldsymbol{\tau}_A = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3, \quad (3.22)$$

$$\mathbf{d}_2 = \boldsymbol{\tau}_B - \mathbf{a}_1 - \boldsymbol{\tau}_A = (-2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3, \text{ y} \quad (3.23)$$

$$\mathbf{d}_3 = \boldsymbol{\tau}_B - \mathbf{a}_2 - \boldsymbol{\tau}_A = (\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2)/3, \quad (3.24)$$

que corresponden a las posiciones de los 3 primeros vecinos B de un sitio A (ver Figura 3.4).

Estos vectores nos permiten reescribir el Hamiltoniano de la siguiente forma

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{k}} \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} \right) c_A^\dagger(\mathbf{k}) c_B(\mathbf{k}) + \text{h.c.} \quad (3.25)$$

De igual forma podemos escribir,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{\mathbf{k}} -t \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} \right) c_A^\dagger(\mathbf{k}) c_B(\mathbf{k}) + \text{h.c.} \\ \mathcal{H} &= \sum_{\mathbf{k}} H(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.26)$$

donde

$$\begin{aligned} H(\mathbf{k}) &= -t \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} \right) c_A^\dagger(\mathbf{k}) c_B(\mathbf{k}) \\ &\quad - t \left( e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} \right) c_B^\dagger(\mathbf{k}) c_A(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.27)$$

El  $H(\mathbf{k})$  está escrito en la base de  $|\mathbf{k}, A\rangle$  y  $|\mathbf{k}, B\rangle$ . Los elementos de matriz de  $H(\mathbf{k})$  son:

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & -t \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} \right) \\ -t \left( e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} \right) & 0 \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

Por lo tanto, el Hamiltoniano adquiere la forma:

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & -tf(\mathbf{k}) \\ -tf^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

siendo

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_i}. \quad (3.30)$$

Para conocer los estados electrónicos, se debe resolver el problema de valores propios:

$$H(\mathbf{k})|\psi_{\mathbf{k},n}\rangle = E|\psi_{\mathbf{k},n}\rangle \quad (3.31)$$

el cual nos lleva a

$$\det|H(\mathbf{k}) - EJ| = 0 \quad (3.32)$$

donde  $J$  es la matriz identidad.

Los eigenvalores de  $H(\mathbf{k})$  son:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t\sqrt{f^*(\mathbf{k})f(\mathbf{k})} = \pm t|f(\mathbf{k})| \quad (3.33)$$

los cuales nos dan la relación de dispersión. Graficando la relación de dispersión por el camino en el espacio recíproco K-K'- $\Gamma$ -M-K a través de los puntos de alta simetría (ver Figura 3.1b)) obtenemos la estructura de bandas (Figura 3.5).

Formalmente, el nivel de Fermi se define de la siguiente manera,

$$\int_{-\infty}^{E_F} \text{DOS}(E)dE = \frac{1}{2} \quad (3.34)$$

donde DOS es la densidad de estados normalizada del sistema (ver panel derecho de la Figura 3.5). Por lo que, en este caso el nivel de Fermi corresponde a  $E = 0$ .

Para el cálculo de la densidad de estados (DOS), utilizamos la siguiente expresión (ver las

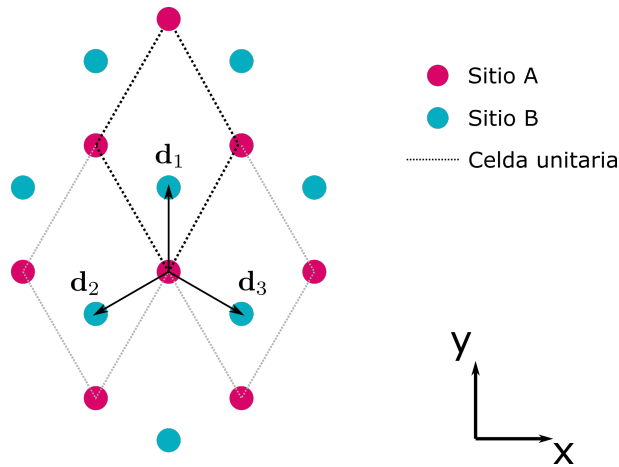


Figura 3.4: Esquema de la red incluyendo los vectores de los primeros vecinos de los sitios A.

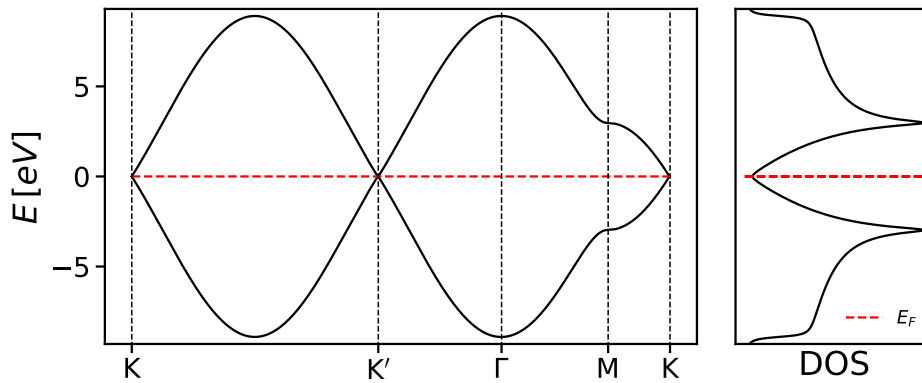


Figura 3.5: Estructura de bandas y densidad de estados para la monocapa de grafeno. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) se señala mediante una línea punteada roja y cerca de él, en los puntos de alta simetría ( $K$ ,  $K'$ ), es visible la dispersión lineal que forma los conos de Dirac

ecuaciones (1.28) y (5.21) en la referencia [24]):

$$\text{DOS}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E + i\eta - E_{\pm}(\mathbf{k})} \quad (3.35)$$

donde  $\eta \sim 1$  meV.

En el nivel de Fermi se tocan la banda de conducción y de valencia en forma cónica en los puntos de alta simetría  $K$  y  $K'$  (ver Figura 3.5). Nuestro interés es describir las propiedades electrónicas cercanas al nivel de Fermi. Por lo tanto podemos realizar una expansión en el espacio recíproco alrededor de los puntos de alta simetría  $K(= +K)$  y  $K'(= -K)$ , es decir

$\mathbf{k} = \pm\mathbf{K} + \mathbf{q}$ , donde  $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$ . Realizando esta expansión

$$f(\mathbf{k}) \approx \hbar v_F(\pm q_x - iq_y) \quad (3.36)$$

donde  $\hbar v_F = 3td/2$ , el signo negativo de la expresión (3.36) corresponde al punto K y el positivo al punto K'. Con esto, se obtiene un Hamiltoniano de Dirac, cuya expresión es la siguiente:

$$H^{\pm\mathbf{K}}(\mathbf{q}) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & \pm q_x - iq_y \\ \pm q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.37)$$

en consecuencia los puntos K y K' se denominan puntos de Dirac. En este caso, la relación de dispersión esta dada por,

$$E_{\pm} = \pm \hbar v_F |\mathbf{q}| \quad (3.38)$$

la cual es una dispersión lineal, de forma análoga a las partículas sin masa (ejemplo, los fotones).

El Hamiltoniano de Dirac puede describirse en términos de las matrices de Pauli<sup>2</sup> de la siguiente manera,

$$H^{\pm\mathbf{K}}(\mathbf{q}) = \hbar v_F (\pm q_x \sigma_x + q_y \sigma_y) = \hbar v_F \mathbf{q} \cdot (\pm \sigma_x, \sigma_y) \quad (3.39)$$

### 3.3. Hamiltoniano de Floquet

Para escribir el Hamiltoniano de Floquet, realizamos una breve revisión de la teoría de Floquet [25–28]. Teóricamente, un sistema forzado de manera periódica en el tiempo (como lo es la irradiación continua de un material con un láser) resulta en un Hamiltoniano periódico en el tiempo, es decir, el Hamiltoniano cumple que

$$H(t) = H(t + T) \quad (3.40)$$

---

<sup>2</sup> $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ ,



donde, en el ejemplo de la irradiación láser, la periodicidad es  $T = 2\pi/\Omega$ , siendo  $\Omega$  la frecuencia angular del fotón con energía  $\hbar\Omega$ .

Partiendo de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\left( H(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi(t) = 0 \quad (3.41)$$

nombramos el Hamiltoniano de Floquet ( $H_F$ ) al operador hermitiano  $H(t) - i\hbar\partial_t$ .

El teorema de Floquet es análogo al teorema de Bloch en el tiempo en lugar del espacio. De acuerdo al teorema de Floquet, los eigenestados de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo son de la forma:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\epsilon t/\hbar} |\phi(t)\rangle \quad (3.42)$$

que consiste de dos términos, siendo el primero una fase no periódica y el segundo un modo o estado de Floquet, periódico en el tiempo  $|\phi(t+T)\rangle = |\phi(t)\rangle$ .

Reemplazando la ecuación (3.42) en la ecuación (3.41) obtenemos:

$$H_F |\phi(t)\rangle = \epsilon |\phi(t)\rangle \quad (3.43)$$

donde  $\epsilon$  es la cuasi-energía de Floquet.

Dada la periodicidad en el tiempo el estado de Floquet se puede expandir en modos de Fourier  $e^{-in\Omega t}$  con  $n \in \mathbb{Z}$ . Por lo cual, el Hamiltoniano de Floquet se transforma en una matriz independiente del tiempo en el espacio de Sambe ( $S$ ):

$$S = R \otimes T \quad (3.44)$$

siendo  $R$  el espacio de Hilbert y  $T$  el espacio de funciones periódicas en el tiempo.

Consideraremos un sistema con simetría traslacional en el espacio real, por lo que una base adecuada para  $S$  es  $|\mathbf{x}, n\rangle = |\mathbf{x}\rangle \otimes |n\rangle$  en la que  $|\mathbf{x}\rangle$  es el sitio en una red y  $|n\rangle$  es una réplica de Fourier. En esta base los estados de Floquet se calculan de la siguiente forma:

$$|\phi(t)\rangle = \sum_n \mathbf{e}^{in\Omega t} |\phi_n\rangle \xrightarrow{S} |\phi\rangle = \sum_{\mathbf{x}, n} \phi_n(\mathbf{x}) |\mathbf{x}, n\rangle \quad (3.45)$$

donde  $|\phi\rangle$  es el estado de Floquet independiente del tiempo,  $\phi_n(\mathbf{x})$  es la amplitud del estado de Floquet en el sitio  $\mathbf{x}$  y la réplica  $n$  ( $\phi_n(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}, n | \phi \rangle$ ).

Los elementos de matriz del  $H_F$  escritos en esta base se calculan con el producto interno, tal y como se indica en la siguiente expresión:

$$[H_F]_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'}^{n, m} = \int_0^T \frac{dt}{T} \mathbf{e}^{i(m-n)\Omega t} \langle \mathbf{x} | H(t) | \mathbf{x}' \rangle + n\hbar\Omega \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \delta_{n, m} \quad (3.46)$$

## 4 Resultados

Describiremos las propiedades electrónicas del tBLG a energías cercanas a la de Fermi, con un modelo de bajas energías a partir del Hamiltoniano del SLG y la interacción electrónica entre ambas capas. Posteriormente, modelaremos el forzamiento del tBLG con un potencial periódico en el tiempo utilizando la teoría de Floquet, y encontraremos la aparición de brechas energéticas en la estructura de bandas del tBLG.

### 4.1. Geometría de red para la bicapa de grafeno rotada

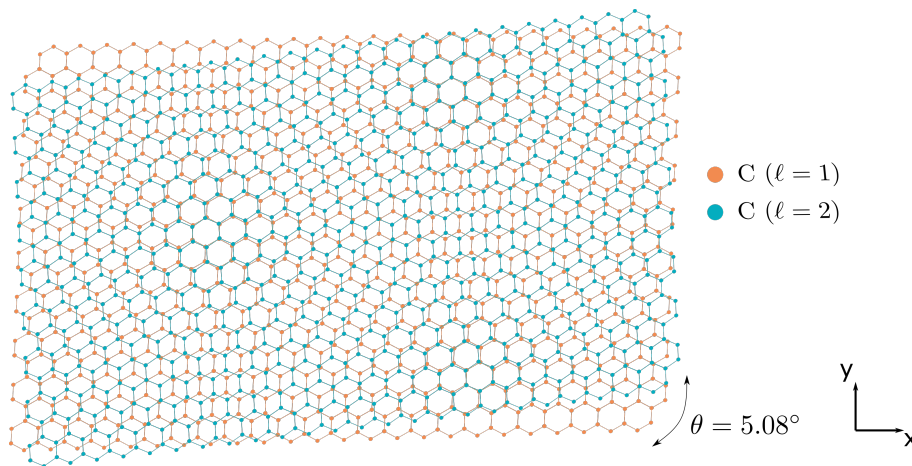


Figura 4.1: Esquema de la bicapa de grafeno rotada un ángulo  $\theta = 5.08^\circ$  en el espacio real. Los puntos naranjas corresponden a los átomos de carbono de la capa 1 y los puntos azules corresponden a los átomos de carbono de la capa 2.

La sobreposición y rotación ( $\theta$ ) de dos capas de grafeno con apilamiento tipo Bernal genera un nuevo sistema de diferente periodicidad espacial y mayor área que la de la celda unitaria del grafeno, llamado supercelda de Moiré. Al ser la distancia entre ambas capas,  $d_{\perp} = 3.43 \text{ \AA}$ , mucho menor al tamaño de la supercelda de Moiré, aún consideramos el sistema como 2D. Comenzamos el estudio de la geometría del tBLG en el espacio recíproco. En él, podemos visualizar la primera zona de Brillouin de la capa 1 y 2, rotadas  $-\theta/2$  y  $\theta/2$ , respectivamente (ver

Figura 4.2 a)).

Considerando los puntos de Dirac de cada capa, construimos la primera zona de Brillouin (1BZ, por sus siglas en inglés) para tBLG (ver Figura 4.2), donde  $K_m$  corresponde al punto K de la capa 1 y  $K'_m$  corresponde al punto K de la capa 2. De la misma manera, se obtiene la 1BZ del tBLG considerando los puntos  $K'$  de ambas capas.

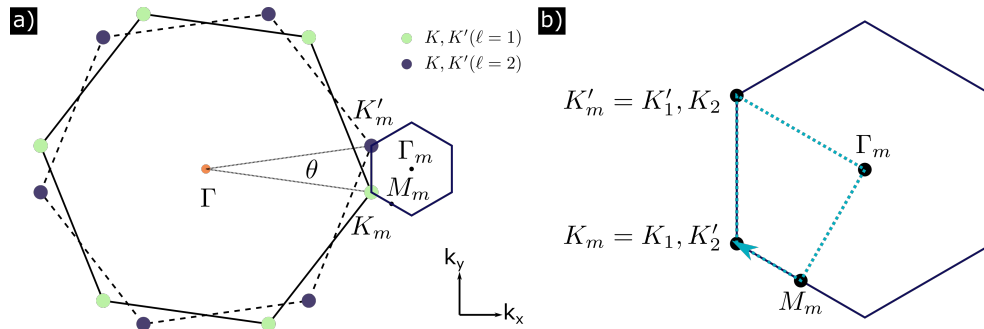


Figura 4.2: Espacio recíproco del tBLG. a) Construcción de la 1BZ del tBLG. La línea rayada corresponde a la 1BZ de la monocapa de arriba (capa 2) y la línea sólida a la 1BZ de la monocapa de abajo (capa 1), los puntos  $K_\ell$  generan los correspondientes  $K_m$  y  $K'_m$ . b) Puntos de alta simetría en la 1BZ para tBLG. La trayectoria para el cálculo de la estructura de bandas se señala con una línea punteada azul.

Los vectores de la red recíproca para tBLG están determinados por:

$$\mathbf{b}_1^m = \mathbf{b}_{1,1} - \mathbf{b}_{1,2} = \sqrt{3}|\Delta K| \left( \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{b}_2^m = \mathbf{b}_{2,1} - \mathbf{b}_{2,2} = \sqrt{3}|\Delta K| \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad (4.1)$$

donde  $|\Delta K| = 2|K| \sin(\theta/2)$  es la separación entre los puntos de Dirac de las dos capas, con  $|K| = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}d}$  y  $d$  es la distancia carbono-carbono.

## 4.2. Hamiltoniano de amarre fuerte del tBLG

Para modelar las propiedades electrónicas del tBLG cerca de la energía de Fermi, construimos un Hamiltoniano continuo a partir de la aproximación de amarre fuerte a bajas energías [29]. Esta aproximación es útil en ángulos de rotación pequeños ( $\theta < 10^\circ$ ) y se expresa de la siguiente forma:

$$H = H_1 + H_2 + H_\perp \quad (4.2)$$

donde  $H_\ell$  ( $\ell = 1, 2$ ) corresponde al Hamiltoniano de bajas energías de cada capa y  $H_\perp = V_{12} + V_{21}$  es el término que describe la interacción electrónica intercapa, el cual obtendremos en la aproximación a bajas energías.

La expresión del Hamiltoniano intracapa se contruye a partir del Hamiltoniano de Dirac obtenido para la monocapa de grafeno en la ecuación (3.37) añadiendo la rotación de cada capa.

$$H_\ell^{\pm K}(\mathbf{q}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{q}| \begin{pmatrix} 0 & e^{\mp i(\theta_{\mathbf{q}} - \theta_\ell)} \\ e^{\pm i(\theta_{\mathbf{q}} - \theta_\ell)} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

$$H_\ell^{\pm K}(\mathbf{q}) = \pm \hbar v_F \mathbf{q} \cdot (\pm \sigma_x^{\theta_\ell}, \sigma_y^{\theta_\ell}) \quad (4.4)$$

correspondiendo  $\ell$  ( $\ell = 1, 2$ ) a la capa,  $v_F$  es la velocidad de Fermi  $\simeq 10^6$ ,  $\hbar$  es la constante de Planck reducida,  $\sigma_{x,y}$  son las matrices de Pauli y  $\theta$  es el ángulo de rotación entre las capas.

$$\sigma_x^\theta = \cos \theta \sigma_x - \sin \theta \sigma_y, \quad \sigma_y^\theta = \sin \theta \sigma_x + \cos \theta \sigma_y. \quad (4.5)$$

Incitamos al lector interesado en la deducción de las expresiones principales del Hamiltoniano intercapa a seguir el desarrollo durante el resto de esta sección. En otro caso, es posible trasladarse a la sección 4.3 para continuar la lectura.

Escribimos el Hamiltoniano intercapa en el formalismo de segunda cuantización usando una base de estados tipo atómicos localizados:

$$V_{12} = \sum_{\mathbf{R}_1, \alpha, \mathbf{R}_2, \beta} c_{1, \alpha}^\dagger(\mathbf{R}_1) t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) c_{2, \beta}(\mathbf{R}_2), \quad (4.6)$$

donde la integral de salto para este modelo de amarre fuerte se escribe:

$$t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \langle 1, \mathbf{R}_1, \alpha | H_\perp | 2, \mathbf{R}_2, \beta \rangle. \quad (4.7)$$

con  $\mathbf{R}_\ell$  ( $\ell = 1, 2$ ) los vectores de la red de la capa  $\ell$ , y  $\alpha$  y  $\beta$  toman los valores de A y B.

Al reescribir los operadores en términos de ondas de Bloch obtenemos

$$c_{\ell,\alpha}^\dagger(\mathbf{R}_\ell) = \frac{1}{\sqrt{N_\ell}} \sum_{\mathbf{k}_\ell} e^{-i\mathbf{k}_\ell \cdot (\mathbf{R}_\ell + \boldsymbol{\tau}_{\ell,\alpha})} c_{\ell,\alpha}^\dagger(\mathbf{k}_\ell) \quad (4.8)$$

con la suma para todos los  $\mathbf{k}_\ell$  restringida a la zona de Brillouin de la capa  $\ell$ , obtenemos:

$$V_{12} = \sum_{\mathbf{k}_1, \alpha, \mathbf{k}_2, \beta} c_{1,\alpha}^\dagger(\mathbf{k}_1) T_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) c_{2,\beta}^\dagger(\mathbf{k}_2), \quad (4.9)$$

donde definimos

$$T_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2}} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{R}_1 + \boldsymbol{\tau}_{1,\alpha})} t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{R}_2 + \boldsymbol{\tau}_{2,\beta})}. \quad (4.10)$$

El cambio de base no genera una simplificación considerable. Sin embargo, la aproximación de 2 centros lo permitirá. Esta última consiste en asumir que el salto intercapa solo depende de la separación entre los centros de los dos orbitales involucrados:

$$t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 + \boldsymbol{\tau}_{1,\alpha} - \mathbf{R}_2 - \boldsymbol{\tau}_{2,\beta}) \quad (4.11)$$

Por ende, se pueden escribir las integrales de salto en términos de una transformada de Fourier en dos dimensiones,

$$t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1 + \boldsymbol{\tau}_{1,\alpha} - \mathbf{R}_2 - \boldsymbol{\tau}_{2,\beta}) = \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d^2 \mathbf{p}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{R}_1 + \boldsymbol{\tau}_{1,\alpha} - \mathbf{R}_2 - \boldsymbol{\tau}_{2,\beta})} t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{p}). \quad (4.12)$$

Al conocer  $t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ , donde  $\mathbf{r}$  es la separación de 2 orbitales en el plano paralelo a las capas (ver Figura 4.3), se evaluará  $t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  invirtiendo la transformada de Fourier,

$$t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{p}) = \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \mathbf{r} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \quad (4.13)$$

Sustituyendo la ecuación (4.12) en (4.10), se obtiene:

$$T_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2}} \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d^2 \mathbf{p}}{(2\pi)^2} \sum_{\mathbf{R}_1} e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{p}) \cdot (\mathbf{R}_1 + \boldsymbol{\tau}_{1,\alpha})} t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{p}) \sum_{\mathbf{R}_2} e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{p}) \cdot (\mathbf{R}_2 + \boldsymbol{\tau}_{2,\beta})} \quad (4.14)$$

Usando la regla de la suma  $\sum_{\mathbf{R}_\ell} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_\ell} = N_\ell \sum_{\mathbf{G}_\ell} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{G}_\ell}$ , esto puede escribirse como:

$$T_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \sqrt{N_1 N_2} \int_{\mathbb{R}^2} \frac{d^2\mathbf{p}}{(2\pi)^2} \sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2} e^{-i\mathbf{G}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_{1,\alpha}} t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{G}_2 \cdot \boldsymbol{\tau}_{2,\beta}} \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{p}, \mathbf{G}_1} \delta_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{p}, \mathbf{G}_2} \quad (4.15)$$

Enseguida, utilizamos la relación entre la  $\delta$ -Kronecker y la función  $\delta$ -Dirac,

$$\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') (2\pi)^2 / A, \quad (4.16)$$

donde  $A$  es el área total del sistema, para integrar sobre  $\mathbf{p}$ , obteniendo:

$$T_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \sqrt{\frac{N_1 N_2}{A^2}} \sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2} e^{i\mathbf{G}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_{1,\alpha}} t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{G}_1) e^{-i\mathbf{G}_2 \cdot \boldsymbol{\tau}_{2,\beta}} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{G}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{G}_2} \quad (4.17)$$

donde además se redefinió  $\mathbf{G}_\ell \rightarrow -\mathbf{G}_\ell$ . Finalmente, sustituyendo el área total del sistema por el área de la celda unitaria de cada capa  $A_{\text{c.u.}\ell}$  ( $\ell = 1, 2$ ), la ecuación anterior se expresa:

$$T_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{1}{\sqrt{A_{\text{c.u.}1} A_{\text{c.u.}2}}} \sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2} e^{i\mathbf{G}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_{1,\alpha}} t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{G}_1) e^{-i\mathbf{G}_2 \cdot \boldsymbol{\tau}_{2,\beta}} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{G}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{G}_2} \quad (4.18)$$

Esta ecuación muestra la condición *Umklapp* generalizada, pues los estados de la capa 1 y 2 con respectivo momento  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  están acoplados únicamente si los vectores de la red recíproca  $\mathbf{G}_1$  y  $\mathbf{G}_2$  de cada capa cumplen:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{G}_1 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{G}_2 \quad (4.19)$$

Avanzando en el desarrollo de las expresiones, es necesario especificar la forma funcional de  $t_{12}^{\alpha\beta}$ . Para lo cual, ya que todos los sitios en grafeno corresponden al mismo orbital  $p_z$  del carbono, asumimos  $t_{12}^{\text{AA}}(\mathbf{r}) = t_{12}^{\text{BB}}(\mathbf{r}) = t_{12}^{\text{AB}}(\mathbf{r}) = t_{12}^{\text{BA}}(\mathbf{r}) = t_\perp(\mathbf{r})$ . Con la aproximación de dos centros,  $t_\perp(\mathbf{r})$  puede escribirse en función de los parámetros de Slater-Koster,  $V_{pp\sigma}$  y  $V_{pp\pi}$ :

$$t_\perp(\mathbf{r}) = \cos^2(\gamma) V_{pp\sigma} (\sqrt{d_\perp^2 + |\mathbf{r}|^2}) + \sin^2(\gamma) V_{pp\pi} (\sqrt{d_\perp^2 + |\mathbf{r}|^2}) \quad (4.20)$$

Los parámetros de Slater-Koster solo dependen de la distancia entre dos sitios, la distancia entre las capas ( $d_\perp$ ) y la distancia de la proyección en el plano ( $|\mathbf{r}| = r$ ). El término  $\gamma$  corresponde al ángulo entre el eje  $z$  y la línea que conecta los 2 centros de los orbitales. Esquemáticamente,

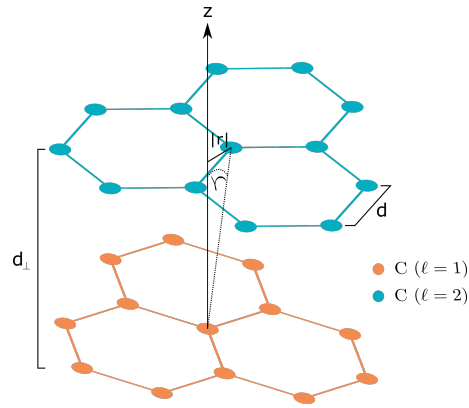


Figura 4.3: Esquematización de los parámetros  $\gamma$  y  $d_{\perp}$  en una zona reducida de la bicapa rotada.

podemos visualizar estos términos en la Figura 4.3 por lo que:

$$\cos^2(\gamma) = \frac{d_{\perp}^2}{d_{\perp}^2 + |\mathbf{r}|^2} \quad (4.21)$$

$$\sin^2(\gamma) = \frac{|\mathbf{r}|^2}{d_{\perp}^2 + |\mathbf{r}|^2} \quad (4.22)$$

Para evaluar  $t_{\perp}$ , adoptamos un modelo de decaimiento exponencial de los parámetros de Slater-Koster respecto la separación entre dos sitios:

$$V_{pp\sigma}(r) = t' e^{q_{\sigma}(1-r/d_{\perp})} \quad \text{y} \quad V_{pp\pi}(r) = -t e^{q_{\pi}(1-r/d)} \quad (4.23)$$

donde  $t' = 0.375$  eV, y los valores de  $q_{\sigma}$  y  $q_{\pi}$  cumplen [30]

$$\frac{q_{\sigma}}{d_{\perp}} = \frac{q_{\pi}}{d} = 2.218 \text{ \AA}. \quad (4.24)$$

Usando este modelo, determinamos numéricamente  $t_{\perp}(\mathbf{p})$  evaluando la siguiente integral (ver figura 4.4):

$$t_{\perp}(\mathbf{p}) = 2\pi \int_0^{\infty} dr r J_0(|\mathbf{p}|r) t_{\perp}(r) \quad (4.25)$$

donde  $J_0(x)$  es una función de Bessel de primer tipo, que resulta en una integración angular en la ecuación (4.13). El valor de  $t_{\perp}(\mathbf{p})$  decae rápidamente en el espacio recíproco y, valiéndose  $d_{\perp}$



casi el doble de  $d$ , el término  $t_{\perp}(r)$  tiene una débil dependencia de  $r$  para valores  $r \leq d_{\perp}$ .

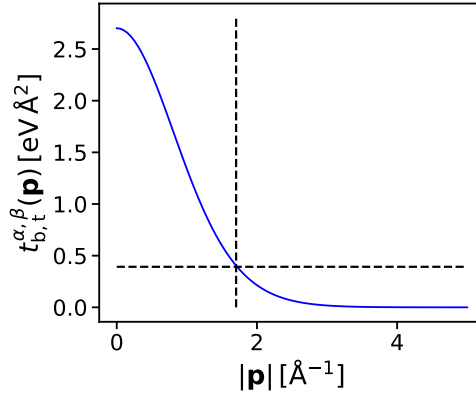


Figura 4.4: Cálculo numérico del parámetro  $t_{\perp} = t_{12}^{\alpha\beta}$ .

En rotaciones pequeñas, los puntos de Dirac  $K_{\ell}$  de las capas están próximos entre ellos; y  $K_{\ell}$  y  $K'_{\ell}$  están lejos, por lo que podemos ignorar un acoplamiento entre ellos, como se visualiza en la Figura 4.5a). En la descripción de bajas energías, es necesario realizar una expansión alrededor de los puntos  $K_{\ell}$ , por lo que escribimos

$$\mathbf{k}_{\ell} = \mathbf{K}_{\ell} + \mathbf{q}_{\ell}, \quad (4.26)$$

Sustituyendo en el acoplamiento intercapa, la ecuación (4.18) es:

$$T_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{1}{A_{c.u.}} \sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2} e^{i\mathbf{G}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_{1,\alpha}} t_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{K}_1 + \mathbf{q}_1 + \mathbf{G}_1) e^{-i\mathbf{G}_2 \cdot \boldsymbol{\tau}_{2,\beta}} \delta_{\mathbf{K}_1 + \mathbf{q}_1 + \mathbf{G}_1, \mathbf{K}_2 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{G}_2} \quad (4.27)$$

En los estados cerca de los puntos de Dirac,  $|\mathbf{q}_1|, |\mathbf{q}_2| \ll |\mathbf{K}|$ , por lo que se considera la aproximación  $t_{\perp}(\mathbf{K}_1 + \mathbf{q}_1 + \mathbf{G}_1) \simeq t_{\perp}(\mathbf{K}_1 + \mathbf{G}_1)$ . Evocando que  $t_{\perp}(\mathbf{p})$  decae rápidamente como función de  $|\mathbf{p}|$ , únicamente se consideran los 3 procesos más relevantes, que corresponden a los términos de salto intercapa con momento cercano a los 3 puntos equivalente de Dirac, conectados por una línea punteada en la Figura 4.5a). En consecuencia, la suma se restringe a  $\mathbf{G}_{\ell} = \mathbf{g}_{\ell,1}, \mathbf{g}_{\ell,2}, \mathbf{g}_{\ell,3}$  con  $\mathbf{g}_{\ell,1} = \mathbf{0}$ ,  $\mathbf{g}_{\ell,2} = \mathbf{b}_{\ell,2}$  y  $\mathbf{g}_{\ell,3} = -\mathbf{b}_{\ell,1}$ . Esto conduce a:

$$T_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = T_{\mathbf{q}_b}^{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_b} + T_{\mathbf{q}_{tr}}^{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_{tr}} + T_{\mathbf{q}_{tl}}^{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_{tl}} \quad (4.28)$$

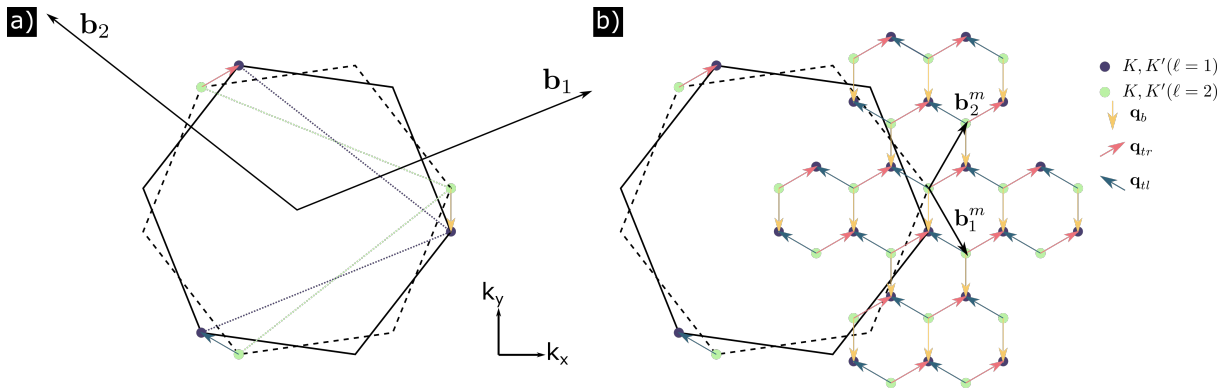


Figura 4.5: a) Puntos  $K_\ell$  equivalentes de cada capa, conectados por una línea punteada. Los vectores  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$  corresponden a los vectores en el espacio recíproco de la capa 1 (hexágono sólido). b) Red hexagonal en el espacio recíproco conformada por los puntos  $K_\ell$ , con los vectores  $\mathbf{q}_b$ ,  $\mathbf{q}_{tr}$  y  $\mathbf{q}_{tl}$  indicados en amarillo, rojo y azul, respectivamente.

donde se empleó  $|\mathbf{K}_1 + \mathbf{g}_{1,n}| = |\mathbf{K}| = 4\pi/(3a)$  para  $n = 1(b), 2(tr), 3(tl)$ . En la ecuación anterior, se definió  $T_{q_n}^{\alpha\beta} = \frac{t_\perp(|\mathbf{K}|)}{A_{c.u.}} e^{i\mathbf{g}_{1,n} \cdot \boldsymbol{\tau}_{1,\alpha}} e^{-i\mathbf{g}_{2,n} \cdot \boldsymbol{\tau}_{2,\beta}}$ , el cual puede escribirse en la siguiente forma matricial:

$$T_{\mathbf{q}_b} = \frac{t_\perp(|\mathbf{K}|)}{A_{c.u.}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

$$T_{\mathbf{q}_{tr}} = \frac{t_\perp(|\mathbf{K}|)}{A_{c.u.}} e^{-i\mathbf{g}_{1,2} \cdot \boldsymbol{\tau}_0} \begin{pmatrix} e^{i\phi} & 1 \\ e^{-i\phi} & e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

$$T_{\mathbf{q}_{tl}} = \frac{t_\perp(|\mathbf{K}|)}{A_{c.u.}} e^{-i\mathbf{g}_{1,3} \cdot \boldsymbol{\tau}_0} \begin{pmatrix} e^{-i\phi} & 1 \\ e^{i\phi} & e^{-i\phi} \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

con  $\phi = 2\pi/3$ . Además, se han introducido los vectores

$$\mathbf{q}_b = \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2 \quad (4.32)$$

$$\mathbf{q}_{tr} = \mathbf{K}_1 + \mathbf{g}_{1,2} - \mathbf{K}_2 - \mathbf{g}_{2,2} \quad (4.33)$$

$$\mathbf{q}_{tl} = \mathbf{K}_1 + \mathbf{g}_{1,3} - \mathbf{K}_2 - \mathbf{g}_{2,3} \quad (4.34)$$

En el sistema coordenado donde la capa 2 está rotada  $\theta/2$  y la capa 1  $-\theta/2$ , estos vectores

están explícitamente dados por

$$\mathbf{q}_b = |\Delta\mathbf{K}|(0, -1) \quad (4.35)$$

$$\mathbf{q}_{tr} = |\Delta\mathbf{K}| \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad (4.36)$$

$$\mathbf{q}_{tl} = |\Delta\mathbf{K}| \left( -\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad (4.37)$$

El salto intercapa de la capa 2 a la capa 1 puede obtenerse del hermitiano conjugado de la ecuación (4.28):

$$T_{21}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) = (T_{\mathbf{q}_b}^{\beta\alpha})^* \delta_{\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_b} + (T_{\mathbf{q}_{tr}}^{\beta\alpha})^* \delta_{\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_{tr}} + (T_{\mathbf{q}_{tl}}^{\beta\alpha})^* \delta_{\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_{tl}} \quad (4.38)$$

La deducción para el acoplamiento intercapa de estados cercanos a  $\mathbf{K}'_\ell$  es completamente análoga a  $\mathbf{K}_\ell$ . Por lo tanto, las ecuaciones finales son

$$\tilde{T}_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \tilde{T}_{\mathbf{q}_b}^{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_b} + \tilde{T}_{\mathbf{q}_{tr}}^{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_{tr}} + \tilde{T}_{\mathbf{q}_{tl}}^{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_{tl}} \quad (4.39)$$

con

$$\tilde{T}_{\mathbf{q}_b} = \frac{t_\perp(|\mathbf{K}|)}{A_{c.u.}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

$$\tilde{T}_{\mathbf{q}_{tr}} = \frac{t_\perp(|\mathbf{K}|)}{A_{c.u.}} e^{i\mathbf{g}_{1,2} \cdot \boldsymbol{\tau}_0} \begin{pmatrix} e^{-i\phi} & 1 \\ e^{i\phi} & e^{-i\phi} \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

$$\tilde{T}_{\mathbf{q}_{tl}} = \frac{t_\perp(|\mathbf{K}|)}{A_{c.u.}} e^{i\mathbf{g}_{1,3} \cdot \boldsymbol{\tau}_0} \begin{pmatrix} e^{i\phi} & 1 \\ e^{-i\phi} & e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

### 4.3. Hamiltoniano del tBLG

Para una descripción apropiada de la estructura electrónica del tBLG es necesario considerar el acoplamiento de cada estado de la capa 1 con los estados de la capa 2 y viceversa. Prestemos

atención a la Figura 4.5 a). En este esquema están representados los puntos  $K_\ell$  y  $K'_\ell$  para  $\ell = 1$  (capa 1, morado) y  $\ell = 2$  (capa 2, verde). Tres de estos puntos son equivalentes y están conectados mediante una línea punteada para el caso de  $K_\ell$ . Al existir estos tres puntos equivalentes, se consideran tres procesos de salto representados mediante las matrices  $T_{\mathbf{q}_j}$  donde  $j = b, tl, tr$  (ver su expresión a partir de la ec. 4.28).

Ya que los procesos de salto se dan de manera reiterada, es posible generar una red tipo panal de abeja con los puntos  $K_1$  y  $K_2$  en el espacio recíproco.

Reescribiendo  $\mathbf{q}_1$  por  $\mathbf{q}$ , las expresiones generalizadas para representar los estados electrónicos de cada capa son:

$$|1, \mathbf{q}, (e_1, e_2), \alpha\rangle \equiv |1, \mathbf{K}_1 + \mathbf{q} + e_1 \mathbf{b}_1^m + e_2 \mathbf{b}_2^m, \alpha\rangle \quad (4.43)$$

$$|2, \mathbf{q}, (e_1, e_2), \alpha\rangle \equiv |2, \mathbf{K}_2 + \mathbf{q} + e_1 \mathbf{b}_1^m + e_2 \mathbf{b}_2^m, \alpha\rangle \quad (4.44)$$

donde el primer término ( $\ell$ ) corresponde al número de capa, el segundo término ( $\mathbf{q}$ ) al momento del cristal y  $\alpha$  al subíndice de subred.

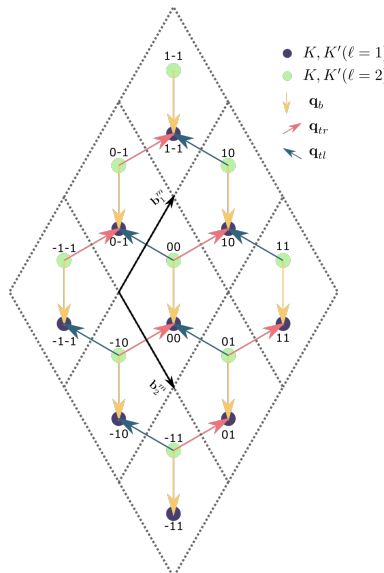


Figura 4.6: Red hexagonal de puntos  $K_\ell$  en el espacio recíproco para  $e_1, e_2 = -1, 0, 1$

Considerando el acoplamiento de 9 puntos  $K$  de cada capa (ver Figura 4.6), construimos la matriz Hamiltoniana de este sistema (ecuación 4.47). Con el fin de simplificar la notación se

omitirá el término  $\alpha$  y se modificará la expresión 4.3 a:

$$H_\ell^{+K}(\tilde{\mathbf{q}}^{e_1 e_2}) \equiv H_\ell^{e_1 e_2} \quad (4.45)$$

donde el término  $\tilde{\mathbf{q}}^{e_1 e_2}$  representa

$$\tilde{\mathbf{q}}^{e_1 e_2} = \mathbf{K}_\ell + \mathbf{q} + \delta_{\ell,2} \mathbf{q}_b + e_1 \mathbf{b}_1^m + e_2 \mathbf{b}_2^m \quad (4.46)$$

$$H_{tBLG,9}^{+K}(\tilde{\mathbf{q}}) = \begin{pmatrix} H_1^{00} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_1^{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_1^{010} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_1^{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_1^{-11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_1^{-10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_1^{-1-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_1^{0-10} & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & T_{\mathbf{q}_b} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_1^{1-1} & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & T_{\mathbf{q}_b} \\ T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tl}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{00} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & H_2^{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tl}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{01} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}}^\dagger & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{-11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{\mathbf{q}_{tl}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{-10} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{-1-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{0-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tl}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{1-1} \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

Por lo tanto, la base simplificada en la cual está escrita el Hamiltoniano es de la forma  $|\ell, (e_1, e_2)\rangle$  y sus elementos son:

$$\begin{aligned} & [ |1, (0, 0)\rangle, |1, (1, 0)\rangle, |1, (0, 1)\rangle, |1, (1, 1)\rangle, |1, (-1, 1)\rangle, |1, (-1, 0)\rangle, \\ & |1, (-1, -1)\rangle, |1, (0, -1)\rangle, |1, (1, -1)\rangle, |2, (0, 0)\rangle, |2, (1, 0)\rangle, |2, (0, 1)\rangle, \\ & |2, (1, 1)\rangle, |2, (-1, 1)\rangle, |2, (-1, 0)\rangle, |2, (-1, -1)\rangle, |2, (0, -1)\rangle, |2, (1, -1)\rangle ]^\top \end{aligned} \quad (4.48)$$

Conforme aumenta el número de puntos  $\mathbf{K}_\ell$  considerados, el modelo es más acertado. En nuestro caso utilizamos 25 puntos  $\mathbf{K}_\ell$ , este Hamiltoniano se diagonalizó numéricamente utilizando un método de diagonalización directa con códigos propios escritos en Python [31]. Se

obtuvo la estructura de bandas en la trayectoria indicada en la Figura 4.2 y la densidad de estados para diferentes ángulos conmensurados:

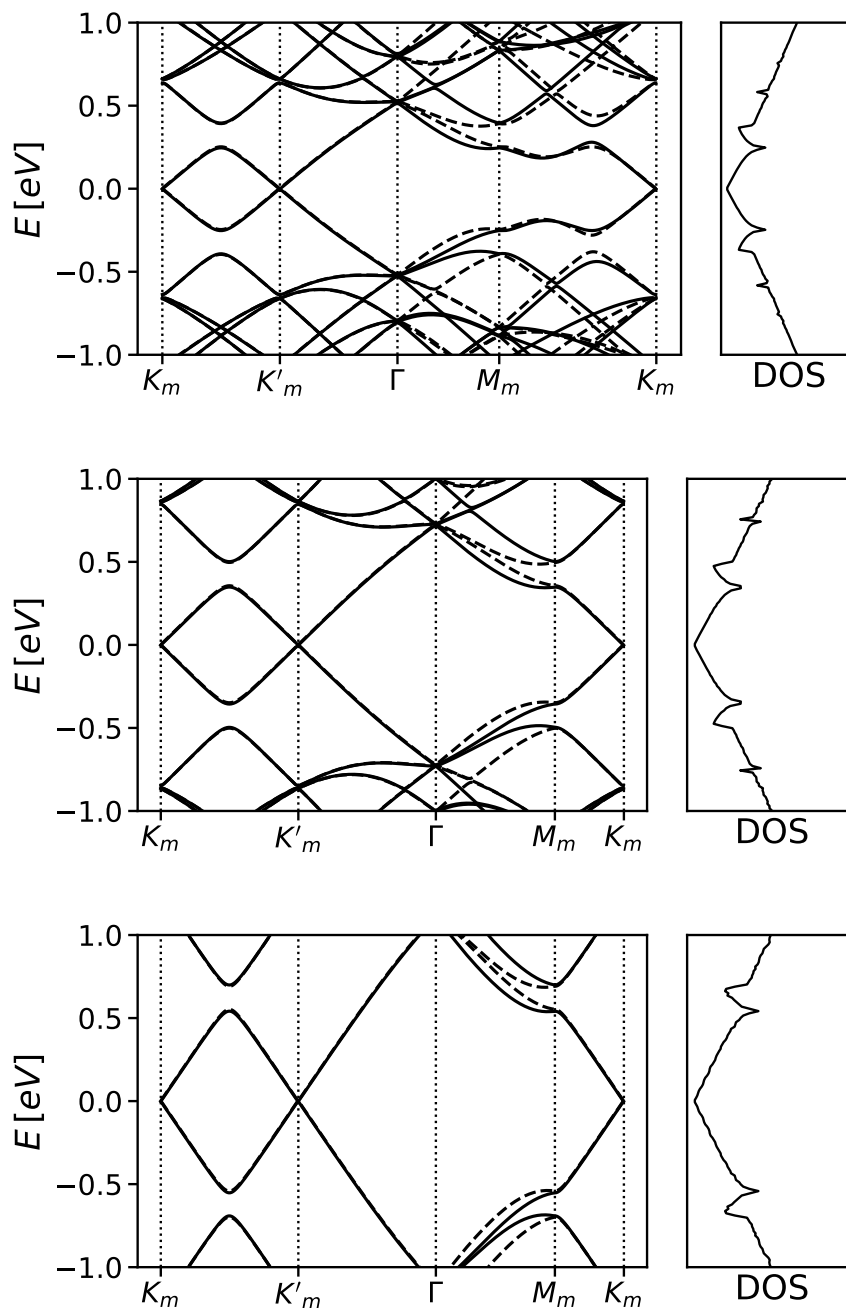


Figura 4.7: Estructura de bandas y densidad de estados para (arriba)  $\theta = 3.89^\circ$ , (centro)  $\theta = 5.08^\circ$  y (abajo)  $\theta = 7.34^\circ$ . Las líneas sólidas corresponden a la estructura de bandas de K y las líneas punteadas a K'.

En la estructura electrónica se puede observar que la dispersión lineal alrededor de los puntos

de Dirac se mantiene. Sin embargo, se modifica su pendiente, hecho que se puede asociar a una renormalización de la velocidad de Fermi (ver Figura 4.7). La simetría electrón-hueco se conserva y las singularidades de Van Hove emergen a energías mas bajas a comparación de la monocapa. En la Figura 4.7, las líneas sólidas corresponden a la estructura de bandas de K, mientras las líneas punteadas corresponden a la estructura de bandas de K'. Notamos que los eigenvalores para el caso de K' son el negativo de los eigenvalores de K.

En el caso del *ángulo mágico*, observamos la aparición de bandas planas, por lo que la velocidad de Fermi tiende a cero, a este ángulo se presentó experimentalmente el fenómeno de superconductividad [12] (ver Figura 4.8). Ya que el modelo utilizado no contempla relajaciones de la red que ocurren a ángulos  $\theta \leq 1.1^\circ$ , realizamos el ajuste necesario para visualizar las bandas planas.

La relajación de red es una modificación de la estructura del patrón de Moiré donde se favorece el predominio de zonas con apilamiento A/B y B/A, a expensas de las zonas con apilamiento A/A y B/B. De acuerdo con la literatura, la forma de introducir la relajación de la red en el modelo continuo de bajas energías es modificando los parámetros intercapa de las ecuaciones (4.29) [32]. Las nuevas expresiones resultan de la siguiente manera:

$$T_{\mathbf{q}_b} = \begin{pmatrix} 1 \cdot t_{AA} & 1 \cdot t_{AB} \\ 1 \cdot t_{BA} & 1 \cdot t_{BB} \end{pmatrix} \quad (4.49)$$

$$T_{\mathbf{q}_{tr}} = e^{-i\mathbf{g}_{1,2} \cdot \boldsymbol{\tau}_0} \begin{pmatrix} e^{i\phi} \cdot t_{AA} & 1 \cdot t_{AB} \\ e^{-i\phi} \cdot t_{BA} & e^{i\phi} \cdot t_{BB} \end{pmatrix} \quad (4.50)$$

$$T_{\mathbf{q}_{tl}} = e^{-i\mathbf{g}_{1,3} \cdot \boldsymbol{\tau}_0} \begin{pmatrix} e^{-i\phi} \cdot t_{AA} & 1 \cdot t_{AB} \\ e^{i\phi} \cdot t_{BA} & e^{-i\phi} \cdot t_{BB} \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

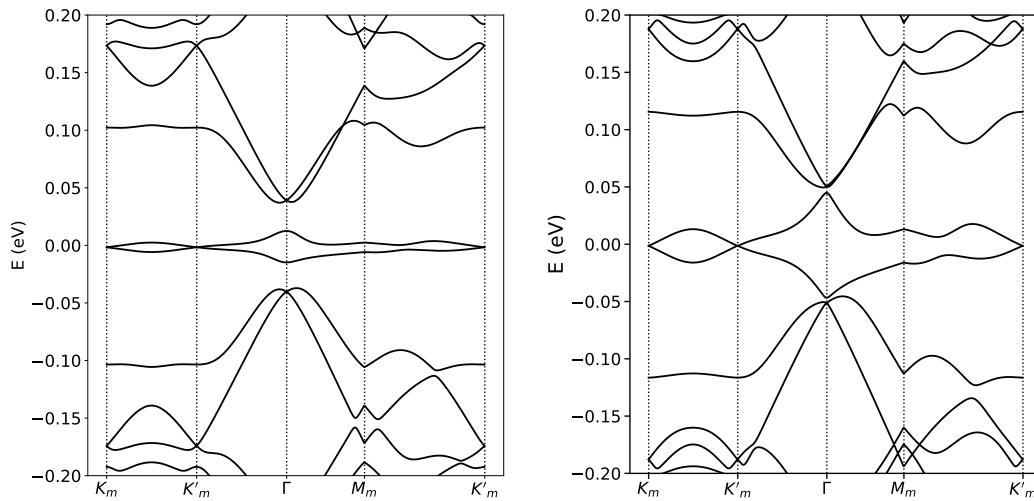


Figura 4.8: Estructura de bandas para el ángulo mágico,  $\theta = 1.1^\circ$ , considerando la relajación de la red (izquierda) y sin relajación de red (derecha).

El mero entendimiento de la construcción y aplicación del Hamiltoniano continuo de bajas energías para el tBLG representa un abanico diverso de aplicaciones. Entre ellas, podemos aludir a una reciente colaboración donde utilizando una construcción cinemática explicamos la desviación de la corriente eléctrica en dispositivos basados en tBLG [33].

#### 4.4. Hamiltoniano de Floquet para la bicapa rotada

El propósito de este apartado es resolver el problema del tBLG irradiado con luz láser de forma perpendicular, considerando una interacción no perturbativa y no adiabática (ver Figura 4.9).

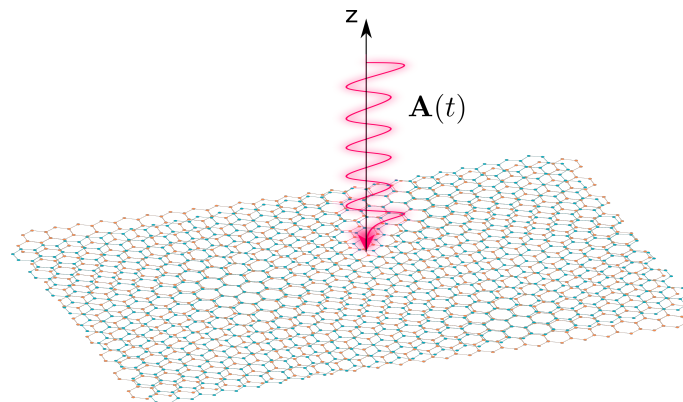


Figura 4.9: Representación esquemática de la bicapa de grafeno irradiada perpendicularmente con luz láser polarizada circularmente.



Realizaremos una aproximación semiclásica, donde el potencial vector (láser) se incluye en el Hamiltoniano de nuestro sistema considerando únicamente un acoplamiento mínimo en el término intracapa, de la forma:

$$\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} - \frac{e}{\hbar} \mathbf{A}(t) \quad (4.52)$$

siendo  $e$  la carga elemental del electrón y  $\mathbf{A}(t)$  el potencial vector. Este último lo expresamos como:

$$\mathbf{A}(t) = \text{Re}\{\mathbf{A}_0 e^{i\Omega t}\} \quad (4.53)$$

$$\mathbf{A}_0 = A_0(1, e^{i\varphi}) \quad (4.54)$$

donde  $A_0$  corresponde a la intensidad del láser y  $\varphi$  a la polarización del láser. Se ha reportado que la monocapa de grafeno forzada con luz láser polarizada circularmente presenta brechas energéticas en su estructura de bandas [34]. Para los propósitos de este trabajo, consideramos una polarización circular en el potencial vector que corresponde a:

$$\varphi = \frac{\pi}{2} \quad (4.55)$$

Realizamos la inserción del potencial periódico en el tBLG sustituyendo la expresión (4.52) en los términos intracapa del Hamiltoniano del sistema (ecuación (4.47)):

$$H_\ell^{+K}(K_\ell + \mathbf{q} + \delta_{\ell,2}\mathbf{q}_b + e_1\mathbf{b}_1^m + e_2\mathbf{b}_2^m) \rightarrow H_\ell^{+K}(K_\ell + (\mathbf{q} - \frac{e}{\hbar}\mathbf{A}(t)) + \delta_{\ell,2}\mathbf{q}_b + e_1\mathbf{b}_1^m + e_2\mathbf{b}_2^m) \quad (4.56)$$

Por simplicidad, reescribimos la expresión (4.56):

$$H_\ell^{+K}(\tilde{\mathbf{q}}^{e_1 e_2} - \frac{e}{\hbar}\mathbf{A}(t)) = H_\ell^{e_1 e_2}(t) \quad (4.57)$$

Por consiguiente, el Hamiltoniano completo dependiente del tiempo para el tBLG resulta:

$$H_{tBLC,9}^{+K}(\tilde{\mathbf{q}}, t) = \begin{pmatrix}
 H_1^{00}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & H_1^{10}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & H_1^{01}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & H_1^{11}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & H_1^{-10}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_1^{-10}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_1^{-11}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & T_{\mathbf{q}_b} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_1^{0-1}(t) & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & T_{\mathbf{q}_b} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_1^{1-1}(t) & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tl}} & T_{\mathbf{q}_b} \\
 T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tl}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & H_2^{00}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & H_2^{00}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tl}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{01}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{11}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 T_{\mathbf{q}_{tl}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{11}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{-10}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{-1-1}(t) & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{0-1}(t) & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{\mathbf{q}_b}^\dagger & T_{\mathbf{q}_{tr}}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_2^{-1-1}(t) & 0
 \end{pmatrix} \quad (4.58)$$

Para resolver la ecuación (4.58), empleamos la teoría Floquet introducida en la sección 3.3. El Hamiltoniano dependiente del tiempo se introduce en la expresión (3.46), de la siguiente forma:

$$[H_F]_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}^{n,m} = \int_0^T \frac{dt}{T} e^{i(m-n)\Omega t} \langle \mathbf{q} | H_{tBLC,9}^{+K}(\mathbf{q}, t) | \mathbf{q}' \rangle + n\hbar\Omega \delta_{\tilde{\mathbf{q}},\tilde{\mathbf{q}}} \delta_{n,m} \quad (4.59)$$

El primer término de la ecuación anterior corresponde a una integral que efectuamos en los elementos de la diagonal de la matriz,  $H_\ell^{e_1 e_2}(t)$  (aportación intracapa).

$$\begin{aligned}
 & \int_0^T \frac{dt}{T} e^{i(m-n)\Omega t} H_\ell^{e_1 e_2}(t) = \\
 & = \begin{pmatrix} 0 & \hbar v_F \int_0^T \frac{dt}{T} e^{i(m-n)\Omega t} (\tilde{\mathbf{q}}_x - i\tilde{\mathbf{q}}_y - e^{i(-\theta/2)} \frac{A_0 e}{\hbar}) \\ \hbar v_F \int_0^T \frac{dt}{T} e^{i(m-n)\Omega t} (\tilde{\mathbf{q}}_x + i\tilde{\mathbf{q}}_y - e^{-i(-\theta/2)} \frac{A_0 e}{\hbar}) & 0 \end{pmatrix} \\
 & = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & (\tilde{\mathbf{q}}_x - i\tilde{\mathbf{q}}_y) \delta_{m,n} - e^{i(-\theta/2)} \frac{A_0 e}{\hbar} \delta_{m,n+1} \\ (\tilde{\mathbf{q}}_x + i\tilde{\mathbf{q}}_y) \delta_{m,n} - e^{-i(-\theta/2)} \frac{A_0 e}{\hbar} \delta_{m,n-1} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.60)
 \end{aligned}$$

Además, el segundo término de la ecuación (4.59) suma el elemento  $n\hbar\Omega$  en la diagonal de la matriz  $H_{tBLC,9}^{+K}(\mathbf{q})$ . El Hamiltoniano de Floquet  $[H_F]_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}^{n,m}$  resulta en una matriz infinita de  $m \times n$  elementos. Para calcular los estados electrónicos de nuestro sistema, consideramos nuevamente 25 puntos  $K$  de cada capa ( $H_{tBLC,25}^{+K}(\tilde{\mathbf{q}})$ ) y 5 replicas en el tiempo ( $m = n = 5$ ) para

asegurar la convergencia del cálculo. En consecuencia, obtuvimos una matriz  $[H_F]_{\tilde{\mathbf{q}}, \tilde{\mathbf{q}}'}^{n,m}$  con dimensiones  $1100 \times 1100$  que se resolvió con códigos propios en Python (ver Figura 4.10).

$$[H_F]_{\tilde{\mathbf{q}}, \tilde{\mathbf{q}}'}^{n,m} = \begin{pmatrix} \hat{H} - 5\hbar\Omega & A^- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A^+ & \hat{H} - 4\hbar\Omega & A^- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A^+ & \hat{H} - 3\hbar\Omega & A^- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A^+ & \hat{H} - 2\hbar\Omega & A^- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A^+ & \hat{H} - \hbar\Omega & A^- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A^+ & \hat{H} & A^- & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A^+ & \hat{H} + \hbar\Omega & A^- & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A^+ & \hat{H} + 2\hbar\Omega & A^- & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A^+ & \hat{H} + 3\hbar\Omega & A^- & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A^+ & \hat{H} + 4\hbar\Omega & A^- & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A^+ & \hat{H} + 5\hbar\Omega & A^- \end{pmatrix} \quad (4.61)$$

donde  $\hat{H} = H_{tBLG,25}^K(\tilde{\mathbf{q}})$  y

$$A^+ = I \otimes \begin{pmatrix} 0 & -e^{i(-\theta/2)} \frac{A_0 e}{\hbar} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad A^- = I \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -e^{-i(-\theta/2)} \frac{A_0 e}{\hbar} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.62)$$

siendo  $I$  una matriz identidad de  $50 \times 50$ .

Con la finalidad de medir el acoplamiento entre la irradiación y el tBLG incluimos el parámetro adimensional  $\beta$ :

$$\beta = \frac{ev_F A_0}{\hbar\Omega} \quad (4.63)$$

el cual toma valores  $0 \ll \beta \ll 1$ . Conforme aumenta  $\beta$ , la interacción entre el láser y el tBLG es más intensa.

Realizamos una extensa exploración de la interacción del tBLG con la luz láser polarizada

circularmente donde identificamos brechas energéticas en el punto de Dirac y en  $\pm\hbar\Omega/2$ , cuya aparición había sido ya predicha teóricamente [15, 34] y reportada experimentalmente [18] para la monocapa de grafeno irradiada (Figura 4.10).

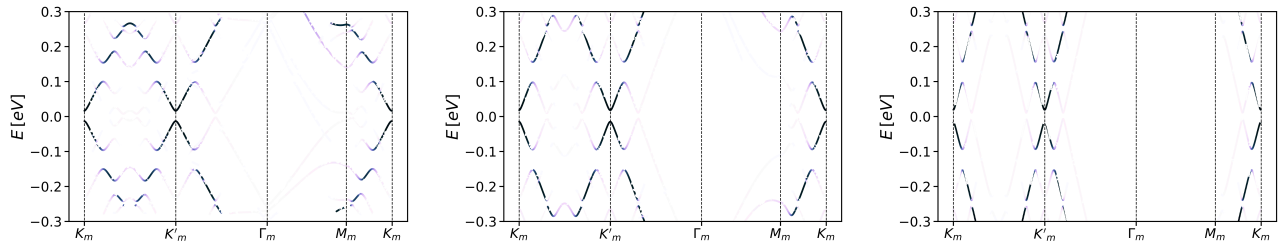


Figura 4.10: Estructura de bandas del tBLG irradiado con  $\beta = 0.1$  y  $\hbar\Omega = 0.25$  eV para (arriba)  $\theta = 3.98^\circ$ , (centro)  $\theta = 5.08^\circ$  y (abajo)  $\theta = 7.32^\circ$ . El color de las bandas representa el promedio temporal de los estados, es decir el peso en la replica cero.

Estas brechas dinámicas aparecen en la estructura de bandas por el cruce evitado (*avoided crossing*) de los estados. El cruce de los estados que difieren de un fotón recae en  $\pm\hbar\Omega/2$  y al añadir el campo ac ( $\mathbf{E}(t) = -\partial\mathbf{A}/\partial t$ ), la degeneración se evita y se producen las brechas energéticas.

Cuando mantenemos  $\beta = \text{cte.}$  y modificamos la frecuencia de irradiación  $\hbar\Omega$  (ver Figura 4.11), podemos observar el desplazamiento de las brechas dinámicas (rojo) a la energía  $\pm\hbar\Omega/2$  para tres diferentes frecuencias del láser.

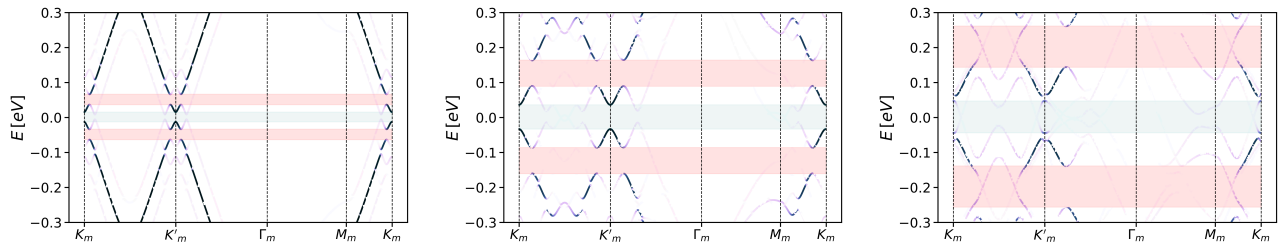


Figura 4.11: Estructura de bandas para tBLG ( $\theta = 5.08^\circ$ ) irradiado con  $\beta = 0.3$  y (izquierda)  $\hbar\Omega = 0.1$  eV, (centro)  $\hbar\Omega = 0.25$  eV y (derecha)  $\hbar\Omega = 0.4$  eV. El área azul corresponde a la brecha energética en los puntos de Dirac ( $K_m$  y  $K'_m$ ) y el área roja corresponde a la brecha energética dinámica en  $\pm\hbar\Omega/2$ .

Otra manera de manipular el sistema es modificando la interacción entre el tBLG y el potencial periódico a través de  $\beta$ , manteniendo  $\hbar\Omega = \text{cte.}$  Con este cambio, estamos modificando de manera proporcional la amplitud del láser irradiado. En la estructura de bandas, el efecto de este

cambio se da en el tamaño de las brechas energéticas en los puntos de Dirac y las dinámicas. Tres casos representativos de este efecto en la estructura de bandas se presentan en la Figura 4.12.

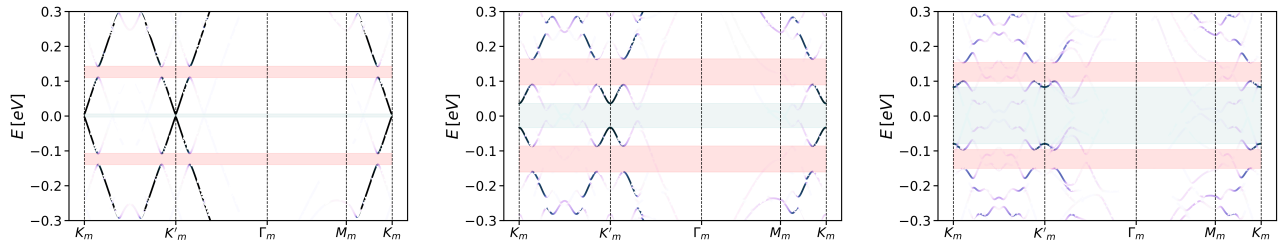


Figura 4.12: Estructura de bandas para tBLG ( $\theta = 5.08^\circ$ ) irradiado con frecuencia  $\hbar\Omega = 0.25$  eV y (izquierda)  $\beta=0.1$ , (centro)  $\beta=0.3$  y (derecha)  $\beta=0.5$ . El área azul corresponde a la brecha energética en los puntos de Dirac ( $K_m$  y  $K'_m$ ) y el área roja corresponde a la brecha energética dinámica en  $\pm\hbar\Omega/2$ .

Calculamos el tamaño de las brechas energéticas ( $\Delta E$ ) para los ángulos  $\theta = 3.98^\circ, 5.08^\circ$  y  $7.34^\circ$  y valores de  $\beta$  diferentes. A continuación, se presentan los gráficos de los resultados:

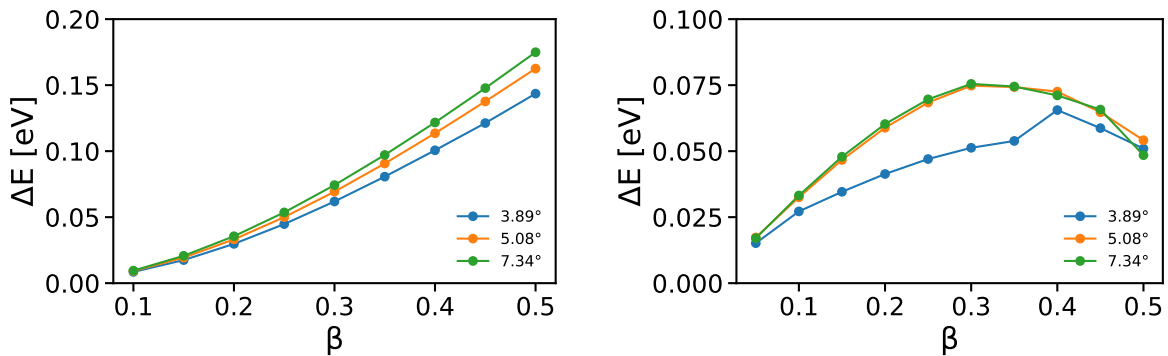


Figura 4.13: Tamaño de la brecha energética (izquierda) en los puntos de Dirac y (derecha) dinámica para  $\theta = 3.98^\circ, 5.08^\circ$  y  $7.34^\circ$ .

El tamaño de la brecha energética en los puntos de Dirac aumenta de manera lineal conforme aumenta  $\beta$ . Además, estas brechas se van diferenciando, siendo más grandes para ángulos mayores. Las brechas energéticas en los puntos de Dirac no se presentan con  $\beta = 0.5$ . Ahora bien, en el caso de la brecha energética dinámica, su tamaño se modifica de forma cuadrática al aumentar  $\beta$ . Además, para ángulos grandes,  $\Delta E$  cambia de manera uniforme y es independiente del ángulo elegido.

## 5 Conclusiones

En este trabajo presentamos la sintonización de nuevas fases electrónicas en la bicapa de grafeno. Mediante el cambio de la rotación relativa de las capas se identificó la manipulación directa de la  $v_F$  en el material. Además, al incluir el forzamiento del sistema con la irradiación láser polarizada circularmente, aparecieron brechas energéticas cuyo tamaño y posición pueden ajustarse por medio de los parámetros del láser. El orden de magnitud de la brecha en el cero es de centenas de milielectronvolts ( $\sim 100$  meV), mientras el orden de las brechas dinámicas es de decenas de milielectronvolts ( $\sim 10$  meV).

Este modelo es adecuado para estudiar ángulos de rotación pequeños y estados electrónicos a bajas energías. Por otra parte, la deducción analítica del modelo de la bicapa rotada y la implementación de la teoría Floquet son herramientas útiles que abren una gama de posibilidades en cuanto aplicaciones teóricas y experimentales, pues la investigación en torno a nuevos materiales cuánticos es un área de crecimiento exponencial.

# 6 Apéndice A

En las presentes anotaciones se encuentra el desarrollo del Hamiltoniano de amarre fuerte de la monocapa de grafeno en el formalismo de segunda cuantización.

## 6.1. Hamiltoniano general

Comenzamos con la expresión del Hamiltoniano general de un sólido,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{nu}} + \mathcal{V}_{\text{nu,nu}} + \mathcal{H}_{\text{el}} + \mathcal{V}_{\text{nu,el}} + \mathcal{V}_{\text{el,el}} \quad (6.1)$$

donde

- $\mathcal{H}_{\text{nu}}$  : Energía cinética de los núcleos.
- $\mathcal{V}_{\text{nu,nu}}$  : Energía potencial de interacción entre los núcleos.
- $\mathcal{H}_{\text{el}}$  : Energía cinética de los electrones.
- $\mathcal{V}_{\text{nu,el}}$  : Energía potencial de interacción entre los núcleos y los electrones.
- $\mathcal{V}_{\text{el,el}}$  : Energía potencial de interacción entre los electrones.

En primera instancia, consideramos la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación dice que las escalas temporales de movimiento de los núcleos y los electrones son de diferente orden debido a la gran diferencia entre sus masas. De modo que, para realizar una descripción de los electrones, los núcleos se pueden considerar como estáticos:

$$\mathcal{H}_{\text{BO}} = \mathcal{V}_{\text{nu,nu}} + \mathcal{H}_{\text{el}} + \mathcal{V}_{\text{nu,el}} + \mathcal{V}_{\text{el,el}} \quad (6.2)$$

donde  $\mathcal{V}_{\text{nu,nu}}$  es independiente de las coordenadas de los electrones, por lo que es un valor constante dada la posición fija de los núcleos. Definimos el Hamiltoniano que depende única-

mente de las coordenadas electrónicas,

$$\mathcal{H}_{\text{el}} \equiv \mathcal{H}_{\text{el}} + \mathcal{V}_{\text{nu,el}} + \mathcal{V}_{\text{el,el}}. \quad (6.3)$$

Buscamos resolver,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{BO}}\Psi_{\text{el}} &= U\Psi_{\text{el}} \\ (\mathcal{H}_{\text{el}} + \mathcal{V}_{\text{nu,nu}})\Psi_{\text{el}} &= U\Psi_{\text{el}} \\ \mathcal{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}} &= (U - \mathcal{V}_{\text{nu,nu}})\Psi_{\text{el}} \\ \mathcal{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}} &= \mathcal{E}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}} \end{aligned} \quad (6.4)$$

donde hemos definido  $\mathcal{E}_{\text{el}} \equiv U - \mathcal{V}_{\text{nu,nu}}$ , el cual representa la energía puramente electrónica y  $U$  es la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear.

Introducimos una nueva aproximación, en la que despreciamos la interacción entre electrones; es decir,  $\mathcal{V}_{\text{el,el}} \approx 0$ . Por lo que,

$$\mathcal{H}_{\text{el}} \approx \mathcal{H}_{\text{el}} + \mathcal{V}_{\text{nu,el}} \quad (6.5)$$

el cual es un Hamiltoniano separable para cada electrón; es decir,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{el}} &= \sum_{\text{electrones}} \mathcal{H}_{\text{un electrón}} \\ &= \sum_{\text{electrones}} \left( \mathcal{H}_{\text{un electrón}} + \sum_{\text{nucleos}} \mathcal{V}_{\text{nu,un electrón}} \right) \end{aligned} \quad (6.6)$$

De forma explícita, el Hamiltoniano de un solo electrón es,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{1e} \equiv \mathcal{H}_{\text{un electrón}} &= \mathcal{H}_{\text{un electrón}} + \sum_{\text{nucleos}} \mathcal{V}_{\text{nu,un electrón}} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\text{nucleos}} \frac{Z_{\text{nu}} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{nu}}|} \end{aligned} \quad (6.7)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck reducida,  $m$  es la masa del electrón,  $Z_{\text{nu}}$  es el número atómico y  $e$  es la carga elemental. Notamos que, en el caso de un cristal, la energía potencial



entre los núcleos y un electrón tiene la periodicidad dada por la red; es decir,

$$\mathcal{V}_{\text{nu,un electrón}}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}_{\text{nu,un electrón}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (6.8)$$

donde  $\mathbf{R}$  son los puntos de la red en el espacio real.

## 6.2. Hamiltoniano de amarre fuerte.

Con el fin de determinar el espectro del Hamiltoniano de un electrón ( $\mathcal{H}_{1e}$ ) escribimos el Hamiltoniano en una base de funciones ortogonales localizadas en los átomos (funciones de Wannier) para los diferentes orbitales,

$$w_{\alpha,\text{orb}}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha,\text{orb}}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{R}, \alpha \rangle \quad (6.9)$$

donde  $\alpha$  es el índice de los diferentes átomos en la celda unitaria y orb es el índice de cada orbital. En nuestro caso consideramos sólo un orbital por átomo, por lo que no escribiremos el índice orb.

El uso de una base nos lleva a reescribir la ecuación de Schrödinger a un sistema de ecuaciones de la forma,

$$\mathcal{H}_{1e} \Psi = E \mathcal{S} \Psi \quad (6.10)$$

donde las matrices  $\mathcal{H}_{1e}$  y  $\mathcal{S}$  son la matriz Hamiltoniana y la matriz de traslape, respectivamente y  $\Psi$  es un vector.

Los elementos de matriz del Hamiltoniano están dados por,

$$h_{\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}_{\alpha}, \mathbf{R}'+\boldsymbol{\tau}_{\beta}}^{\alpha, \beta} = \int d^3\mathbf{r} w_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha}) \mathcal{H}_{1e} w_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}' - \boldsymbol{\tau}_{\beta}) \quad (6.11)$$

Escribimos  $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \boldsymbol{\delta}$ , donde  $\boldsymbol{\delta}$  es un vector de la red en el espacio real. Por lo que podemos

reescribir los elementos de matriz por

$$h_{\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}_\alpha, \mathbf{R}+\boldsymbol{\delta}+\boldsymbol{\tau}_\beta}^{\alpha, \beta} = \int d^3\mathbf{r} w_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_\alpha) \mathcal{H}_{1e} w_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\delta} - \boldsymbol{\tau}_\beta) \quad (6.12)$$

Dado que tenemos una periodicidad en el espacio real los elementos de matriz son independientes del valor de  $\mathbf{R}$ , entonces

$$h_{\boldsymbol{\tau}_\alpha, \boldsymbol{\delta}+\boldsymbol{\tau}_\beta}^{\alpha, \beta} = \int d^3\mathbf{r} w_\alpha^*(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\alpha) \mathcal{H}_{1e} w_\beta(\mathbf{r} - \boldsymbol{\delta} - \boldsymbol{\tau}_\beta) \quad (6.13)$$

aún más, la referencia al índice  $\alpha$  y  $\beta$  está en el superíndice por lo que ya no es necesario mencionarlo en el subíndice,

$$h_\delta^{\alpha, \beta} = \int d^3\mathbf{r} w_\alpha^*(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\alpha) \mathcal{H}_{1e} w_\beta(\mathbf{r} - \boldsymbol{\delta} - \boldsymbol{\tau}_\beta) = \langle \mathbf{R}, \alpha | \mathcal{H}_{1e} | \mathbf{R}, \beta \rangle \quad (6.14)$$

En la aproximación de amarre fuerte sólo consideramos que  $h_\delta^{\alpha, \beta}$  es distinta de cero si  $\delta$  corresponde a algún vector de una celda unitaria vecina.

Los elementos de la matriz de traslape están dados por,

$$s_{\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}_\alpha, \mathbf{R}'+\boldsymbol{\tau}_\beta}^{\alpha, \beta} = \int d^3\mathbf{r} w_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_\alpha) w_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}' - \boldsymbol{\tau}_\beta) = \langle \mathbf{R}, \alpha | \mathbf{R}, \beta \rangle \quad (6.15)$$

dado que la base es ortogonal, sólo serán diferentes de cero los elementos que corresponden al mismo átomo en la misma posición. Además, consideraremos que las funciones base están normalizadas, por lo que  $\mathcal{S}$  es la matriz identidad.

Por lo tanto, el sistema de ecuaciones (6.10) se escribe como

$$[h_\delta^{\alpha, \beta}] \Psi = E \Psi \quad (6.16)$$

donde  $\Psi$  es un vector en la base de  $|\mathbf{R}, \alpha\rangle$ . Recalcamos que  $\mathbf{R}$  representa los puntos de la red de Bravais y  $\alpha$  es el índice de cada átomo de la celda unitaria.

### 6.3. Segunda cuantización

El formalismo de segunda cuantización provee una manera compacta de representar problemas de varias partículas. En segunda cuantización escribimos cuántas partículas hay en cada estado en lugar de describir en qué estado está cada partícula. En el caso de grafeno, el Hamiltoniano describe fermiones, por lo que la ocupación de los estados sólo puede ser 0 o 1. Tomando esto en cuenta, el ket

$$|\mathbf{R}, \alpha\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_{i-1}, 1_i, 0_{i+1}, \dots\rangle \quad (6.17)$$

se trata del  $i$ -ésimo estado ocupado. Introducimos los operadores de aniquilación,

$$c_\alpha(\mathbf{R})|\mathbf{R}, \alpha\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_{i-1}, 0_i, 0_{i+1}, \dots\rangle = |\mathbf{0}\rangle \quad (6.18)$$

y creación de estados,

$$c_\alpha^\dagger(\mathbf{R})|\mathbf{0}\rangle = |\mathbf{R}, \alpha\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_{i-1}, 1_i, 0_{i+1}, \dots\rangle \quad (6.19)$$

Entre las propiedades de estos operadores, tenemos que:

$$(c_\alpha^\dagger(\mathbf{R}))^\dagger = c_\alpha(\mathbf{R}). \quad (6.20)$$

donde  $\dagger$  denota la adjunta (la transpuesta conjugada). La adjunta es igual a la inversa si la matriz tiene determinante igual a la unidad.

Para modificar la representación de una partícula ( $\mathcal{H}_{1e}$ ) a  $n$  partículas en un operador, este se puede expresar en términos de una base en la que es diagonal junto con los operadores de creación y aniquilación (ver ecuación (2.11) en [35]).

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{R}, \delta, \alpha, \beta} \langle \mathbf{R}, \alpha | \mathcal{H}_{1e} | \mathbf{R}, \beta \rangle c_\alpha^\dagger(\mathbf{R}) c_\beta(\mathbf{R}) \quad (6.21)$$

Finalmente, podemos escribir la matriz Hamiltoniana de amarre fuerte como:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{R}, \delta, \alpha, \beta} c_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{R}) h_{\delta}^{\alpha\beta} c_{\beta}(\mathbf{R} + \delta). \quad (6.22)$$

# Bibliografía

- [1] “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science* **321**, 385 (2008).
- [3] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, “Room-temperature quantum hall effect in graphene,” *Science* **315**, 1379 (2007).
- [4] F. Pulizzi, O. Bubnova, S. Milana, D. Schilter, D. Abergel, and A. Moscatelli, “Graphene in the making,” *Nature Nanotechnology* **14**, 914 (2019).
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, and A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene,” *Nature* **438**, 197 (2005).
- [6] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, “Experimental observation of the quantum hall effect and berry’s phase in graphene,” *Nature* **438**, 201 (2005).
- [7] M. Katsnelson, K. Novoselov, and A. Geim, “Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene,” *Nature physics* **2**, 620 (2006).
- [8] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, “The structure of suspended graphene sheets,” *Nature* **446**, 60 (2007).
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene,” *Nature* **438**, 197 (2005).
- [10] G. Li, A. Luican, J. M. B. Lopes dos Santos, A. H. Castro Neto, A. Reina, J. Kong, and E. Y. Andrei, “Observation of van hove singularities in twisted graphene layers,” *Nat. Phys.* **6**, 109 (2009).

- [11] I. Brihuega, P. Mallet, H. González-Herrero, G. Trambly de Laissardière, M. M. Ugeda, L. Magaud, J. M. Gómez-Rodríguez, F. Ynduráin, and J.-Y. Veullen, “Unraveling the intrinsic and robust nature of van hove singularities in twisted bilayer graphene by scanning tunneling microscopy and theoretical analysis,” *Phys. Rev. Lett.* **109**, 196802 (2012).
- [12] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, “Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices,” *Nature* **556**, 43 (2018).
- [13] E. Stolyarova, K. T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen, and G. W. Flynn, “High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface,” *Proceedings of the National Academy of Sciences* **104**, 9209 (2007).
- [14] I. Brihuega, P. Mallet, H. González-Herrero, G. Trambly de Laissardière, M. M. Ugeda, L. Magaud, J. M. Gómez-Rodríguez, F. Ynduráin, and J.-Y. Veullen, “Unraveling the intrinsic and robust nature of van hove singularities in twisted bilayer graphene by scanning tunneling microscopy and theoretical analysis,” *Phys. Rev. Lett.* **109**, 196802 (2012).
- [15] T. Oka and H. Aoki, “Photovoltaic hall effect in graphene,” *Phys. Rev. B* **79**, 081406 (2009).
- [16] G. Usaj, P. M. Perez-Piskunow, L. E. F. Foa Torres, and C. A. Balseiro, “Irradiated graphene as a tunable floquet topological insulator,” *Phys. Rev. B* **90**, 115423 (2014).
- [17] L. E. F. Foa Torres, P. M. Perez-Piskunow, C. A. Balseiro, and G. Usaj, “Multiterminal conductance of a floquet topological insulator,” *Phys. Rev. Lett.* **113**, 266801 (2014).
- [18] J. W. McIver, B. Schulte, F. U. Stein, T. Matsuyama, G. Jotzu, G. Meier, and A. Cavalleri, “Light-induced anomalous hall effect in graphene,” *Nature Physics* **16**, 38 (2020).
- [19] Y. H. Wang, H. Steinberg, P. Jarillo-Herrero, and N. Gedik, “Observation of floquet-bloch states on the surface of a topological insulator,” *Science* **342**, 453 (2013).
- [20] F. Mahmood, C.-K. Chan, Z. Alpichshev, D. Gardner, Y. Lee, P. A. Lee, and N. Gedik, “Selective scattering between floquet–bloch and volkov states in a topological insulator,” *Nature Physics* **12**, 306 (2016).

- [21] Y. Li, H. A. Fertig, and B. Seradjeh, “Floquet-engineered topological flat bands in irradiated twisted bilayer graphene,” *Phys. Rev. Research* **2**, 043275 (2020).
- [22] O. Katz, G. Refael, and N. H. Lindner, “Optically induced flat bands in twisted bilayer graphene,” *Phys. Rev. B* **102**, 155123 (2020).
- [23] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón, “Tight-binding description of graphene,” *Phys. Rev. B* **66**, 035412 (2002).
- [24] E. N. Economou, *Green’s functions in quantum physics*, Vol. 7 (Springer Science & Business Media, 2006).
- [25] G. Usaj, P. M. Perez-Piskunow, L. E. F. Foa Torres, and C. A. Balseiro, “Irradiated graphene as a tunable floquet topological insulator,” *Phys. Rev. B* **90**, 115423 (2014).
- [26] H. L. Calvo, J. E. B. Vargas, and L. E. F. F. Torres, “Floquet boundary states in *ab*-stacked graphite,” *Phys. Rev. B* **101**, 075424 (2020).
- [27] M. Grifoni and P. Hänggi, “Driven quantum tunneling,” *Physics Reports* **304**, 229 (1998).
- [28] T. Oka and S. Kitamura, “Floquet engineering of quantum materials,” *Annual Review of Condensed Matter Physics* **10**, 387 (2019).
- [29] G. Catarina, B. Amorim, E. V. Castro, J. M. V. P. Lopes, and N. Peres, *Twisted Bilayer Graphene: Low-Energy Physics, Electronic and Optical Properties* (John Wiley & Sons, Ltd, 2019) Chap. 6, pp. 177–231.
- [30] A. C. Gadelha, D. A. A. Ohlberg, C. Rabelo, E. G. S. Neto, T. L. Vasconcelos, J. L. Campos, J. S. Lemos, V. Ornelas, D. Miranda, R. Nadas, F. C. Santana, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. van Troeye, M. Lamparski, V. Meunier, V.-H. Nguyen, D. Paszko, J.-C. Charlier, L. C. Campos, L. G. Cançado, G. Medeiros-Ribeiro, and A. Jorio, “Localization of lattice dynamics in low-angle twisted bilayer graphene,” *Nature* **590**, 405 (2021).
- [31] Navarro-Espino, M., “Estudio electrónico de la monocapa y bicapa de grafeno.” (2020), <https://monx-ne.github.io/graf-ge/docs/index.html>.

- [32] C. Ma, Q. Wang, S. Mills, X. Chen, B. Deng, S. Yuan, C. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi, X. Du, *et al.*, “Moiré band topology in twisted bilayer graphene,” [Nano letters](#) **20**, 6076 (2020).
- [33] J. A. Sánchez-Sánchez, M. Navarro-Espino, Y. Betancur-Ocampo, J. E. Barrios-Vargas, and T. Stegmann, “Steering the current flow in twisted bilayer graphene,” (2021), [arXiv:2106.06514](#) .
- [34] H. L. Calvo, H. M. Pastawski, S. Roche, and L. E. F. F. Torres, “Tuning laser-induced band gaps in graphene,” [Applied Physics Letters](#) **98**, 232103 (2011).
- [35] A. Altland and B. D. Simons, [Condensed Matter Field Theory](#), 2nd ed. (Cambridge University Press, 2010).