



# Universidad de Oviedo

Facultad de Ciencias

Grado en Física

Trabajo de Fin de Grado

## Solución analítica del modelo tight-binding de cintas de grafeno

Autor: Sergio Rodríguez Fernández

---

Supervisado por:

Jaime Ferrer Rodríguez y Amador García Fuente

Curso 2023-2024 (Convocatoria Ordinaria)



# Índice general

<b>1. Introducción a los Ribbons de Grafeno</b>	<b>5</b>
1.1. Topología en la materia condensada	5
1.1.1. Repaso de la cadena dimerizada.	5
1.1.2. El modelo SSH.	6
1.2. El Grafeno	7
1.3. Ribbons de Grafeno	10
1.3.1. Incongruencias: Otros métodos y efectos a considerar	12
1.3.2. Resultados Experimentales	13
1.4. Nuestro problema a resolver: Cintas de Grafeno.	14
<b>2. La cadena SSH</b>	<b>17</b>
2.1. La cadena SSH: Descripción y Hamiltoniano	17
2.1.1. Correspondencia Bulk-Edge y simetría quirál del Hamiltoniano	21
2.2. Solución analítica del caso Closed-Cell	24
2.2.1. Estados de Bulk	24
2.2.2. Estados de borde	28
2.3. Solución analítica del caso Opened-Cell	32
2.3.1. Estados de Bulk	32

2.3.2.	Estados de borde . . . . .	34
2.4.	Robustez de los estados de borde: winding-number . . . . .	36
2.4.1.	Deformaciones adiabáticas del Hamiltoniano . . . . .	36
2.4.2.	Invariantes topológicos: winding number . . . . .	37
2.4.3.	Ruido en las integrales de salto . . . . .	39
2.4.4.	Variando las energías on-site . . . . .	40
<b>3.</b>	<b>Ribbons de Grafeno</b>	<b>43</b>
3.1.	Solución analítica del modelo Tight-Binding para las láminas de grafeno bidimensionales. . . . .	43
3.2.	Ribbons "infinitos" de Grafeno . . . . .	45
3.2.1.	Ribbons Armchair . . . . .	46
3.2.2.	Ribbons Zig-zag . . . . .	48
3.3.	Solución analítica del modelo Tight-Binding para Cintas de Grafeno . . . . .	51
3.3.1.	Planteamiento del problema y condiciones de contorno . . . . .	51
3.3.2.	Solución analítica: Estados de Bulk . . . . .	54
3.3.3.	Estados de Borde . . . . .	58
3.3.4.	Relaciones de dispersión y gaps de energía. . . . .	60
3.4.	Perturbación del Hamiltoniano de los rectángulos de grafeno . . . . .	63
3.4.1.	Hamiltoniano de las cintas de grafeno: resolución numérica . . . . .	63
3.5.	Cambio en las integrales de salto en los bordes . . . . .	66
3.6.	Perturbando las energías on-site . . . . .	66
<b>4.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>69</b>

# Capítulo 1

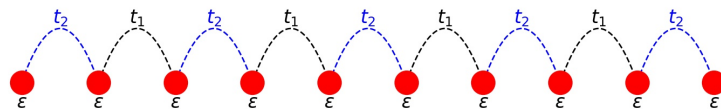
## Introducción a los Ribbons de Grafeno

### 1.1. Topología en la materia condensada

#### 1.1.1. Repaso de la cadena dimerizada.

En el curso de Física del Estado Sólido se introduce y se estudia el modelo Tight-Binding. En este se desarrolla un método de cálculo variacional que permite obtener aproximaciones de la estructura de bandas y funciones de onda electrónicas de sólidos.

Uno de los modelos más sencillos se trata de una cadena diatómica. Esta está descrita por cuatro parámetros:  $M$  que es el número de átomos que la componen,  $\varepsilon$  que es la energía del electrón (del orbital) en el átomo aislado (consideramos en este caso que es la misma para ambos átomos),  $t_1$  que es la integral de salto intercelular (entre átomos de distintas celda unidad) y  $t_2$ , la integral de salto intracelular (entre átomos de la misma celda).

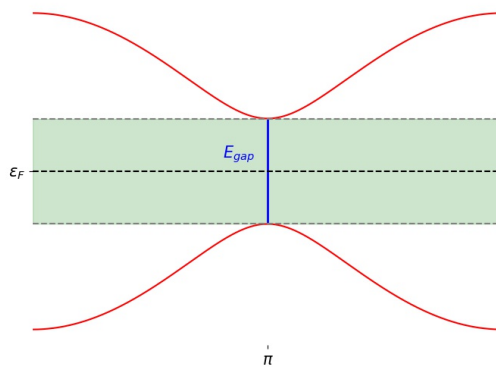


**Figura 1.1:** Cadena dimerizada finita de longitud  $M = 10$ .

Como ya se estudió en el curso, la función de onda de los electrones en una cadena Tight-Binding

es una combinación lineal de los orbitales de cada uno de los átomos que la forman, es decir, los electrones se dispersan por toda la cadena.

Si esta es lo suficientemente larga, la proporción de átomos en sus extremos es despreciable frente a los que están en el interior, en el *bulk*. Por ello podríamos ignorar que ocurre en los bordes y proponer unas condiciones de contorno periódicas, es decir, que el átomo a la izquierda de la cadena se conecta con el que se está a la derecha. Esta solución es tan solo correcta cuando  $M \rightarrow \infty$  (el límite termodinámico). Se obtiene la estructura de bandas que se observa en la Figura 1.2.



**Figura 1.2:** Estructura de bandas para una cadena dimerizada. Se marca el nivel de Fermi como  $\epsilon_F$ , así como el gap de Energía  $E_{gap}$  entre las dos bandas para  $k = \pi$ .

Resulta que existe un gap de energía de  $E_{gap} = 2|t_1 - t_2|$ . Es decir, siempre que  $t_1 \neq t_2$ , nuestro sistema es un aislante en el que no existe ningún estado al nivel de la energía de Fermi ni dentro del gap energético. Tenemos una familia de aislantes para distintos valores de  $t_1 \neq t_2$ .

### 1.1.2. El modelo SSH.

Cuando tenemos que la cadena 1.1 es finita, los átomos de los bordes no pueden considerarse equivalentes. Debemos imponer condiciones de contorno abiertas que dejen claro que la cadena *comienza y termina* en sitios distintos. Es decir, estamos tomando otra topología para la cadena. La solución a este problema viene dada por el modelo SSH.

Presentado por primera vez en 1979 por W. P. Su, J. R. Schrieffer y A. J. Heeger [1] al tratar de resolver la estructura de bandas electrónica de una cadena de poliacetileno, el modelo SSH daba

como solución una estructura de bandas de aislante.

Sin embargo, aparecen soluciones que la distinguen completamente del caso periódico. Se encuentran estados con energía cercana al nivel de Fermi: estados de conducción. Si nos fijamos en la Figura 1.2, esto quiere decir que se encuentran *dentro del gap de energía*. Además su función de onda se localiza en los bordes de la cadena. Es decir, son *estados de borde*.

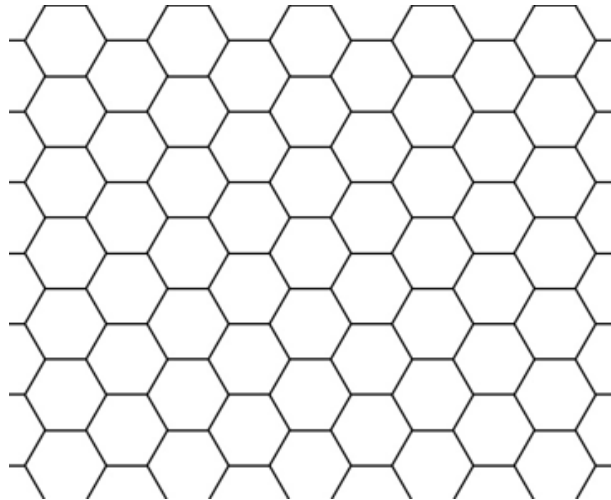
Estos se incluyen dentro de una categoría más amplia que se conocen como **estados topológicos**. Se tratan de estados que aparecen en las soluciones por la conservación de alguna simetría del sistema. Por ello, se dice que están *protegidos topológicamente*, ya que soportarán cualquier perturbación del sistema que no involucre una ruptura de estas simetrías.

En los años ochenta y décadas posteriores se siguieron descubriendo estados topológicos hasta conseguir una completa clasificación de este tipo de **aislantes topológicos**. Hoy en día se trata una de las áreas más estimulantes de la Materia Condensada Teórica, que ha dado lugar a discusiones en temas tan variados como materiales superconductores [2] o la existencia de fermiones de Majorana [3].

## 1.2. El Grafeno

En las dos últimas décadas el grafeno se ha vuelto una de las grandes estrellas de la divulgación científica. Esta forma alotrópica del carbón está compuesta exclusivamente por átomos de carbono que forman orbitales híbridos  $sp^2$ , cada uno de ellos enlazado a otros tres formando una red Honeycomb bidimensional 1.3. Se ha hablado mucho de sus propiedades magníficas tanto en términos de conducción eléctrica como de una dureza cuarenta veces mayor que el diamante, que lo convierten en, como muchos se atreven a decir, el material de futuro. Sin embargo, su historia se remonta más de siglo y medio atrás.

Nos situamos en la década de 1840, cuando científicos alemanes descubren el óxido de grafito. Ya entonces se daban cuenta de que este material, compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, se podría exfoliar dando lugar a láminas monomoleculares (que hoy en día conocemos como óxido de grafeno). Parecía ser que de lograr esta laminación, obtendríamos un material con propiedades eléctricas completamente excepcionales. Pero, si por ejemplo el diamante es un aislante, ¿por qué iba a ser el grafito, otro alótropo del carbono, conductor?



**Figura 1.3:** Estructura cristalina del Grafeno.

Demos un salto espacio-temporal a los Estados Unidos de América, tras la Segunda Guerra Mundial. Por aquel entonces, la mecánica cuántica se había erigido como el nuevo paradigma. La física de la materia condensada se había nutrido de estas nuevas filosofías y en 1928, se desarrolló una teoría de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO) para determinar los orbitales moleculares de los sólidos, sentando las bases del modelo Tight-Binding. Ya en 1947, el físico norteamericano P. R. Wallace publica en su artículo *The Band Theory of Graphite* [4] un completo estudio de las propiedades electrónicas del grafito utilizando el modelo Tight-Binding sobre una lámina monoatómica de este (aún sin acuñar el término grafeno). Pues bien, sus cálculos, que van desde el número de electrones libres hasta una primera especificación de las zonas de Brillouin del grafeno, llegan a dos conclusiones sobre la estructura de bandas del grafito.

1. La estructura de bandas de una lámina monoatómica se corresponde con un semiconductor con un gap de energía nulo: un semimetal. Es decir, las bandas de valencia y conducción se tocan en puntos adimensionales de la zona de Brillouin.
2. La conductividad eléctrica del grafito es aproximadamente 100 veces mayor en la dirección paralela los planos cristalinos que en la perpendicular.

Es más, Wallace incluso predijo una gran susceptibilidad diamagnética para los electrones de conducción.

Hoy en día nos damos cuenta de que Wallace había dado completamente en el clavo. En primer lugar, esos puntos de contacto son los puntos de Dirac, estados del espacio de momentos alrededor



de los cuales el electrón se comporta como un fermión sin masa, llegando a alcanzar velocidades de  $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Evidentemente la buena conductividad en la dirección de los planos cristalinos se corresponde con todo lo que hoy sabemos del grafeno, además que este es completamente diamagnético.

Con todo ello, científicos de todo el mundo comenzaron a interesarse en las láminas de grafito, que en 1987 ya se conocían como Grafeno. El siglo XX estuvo plagado de desarrollos teóricos sobre este hipotético material que cada vez vislumbraban más propiedades extraordinarias. También se empezó a hablar de posibles estructuras derivadas del grafeno, como los nanotubos o los Ribbons (que son el foco de este trabajo). Incluso se había conseguido la síntesis de algunos de estos derivados como los fullerenos o los nanotubos. Sin embargo, la obtención del grafeno puro continuaba siendo inalcanzable.

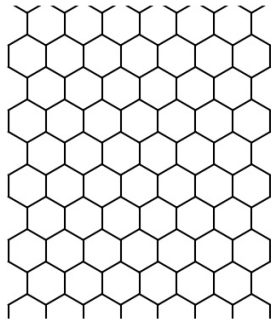
Llega el nuevo siglo y no parecía haber muchas esperanzas puestas en encontrarlo. Fue entonces cuando en 2004, Andre Geim (a quién por aquel entonces podrían conocer por haber ganado un Ig Nobel al hacer levitar una rana, demostrando que son diamagnéticas) acompañado de Konstantin Novoselov, fue capaz de sintetizar grafeno. ¿Cómo?, sencillo: rascando grafito con cinta adhesiva Scotch [5]. Este revolucionario descubrimiento le valió el Nobel de Física del año 2010.

Y con ello llegó la explosión mediática del Grafeno. Se viene hablando años de sus potenciales aplicaciones a la microelectrónica (como transistores de carbono, microchips...), a atrapar gases de la atmósfera o la construcción de contenedores más seguros en los que guardar residuos nucleares.

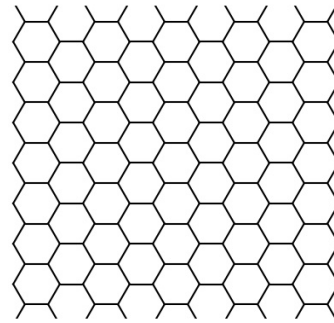
El rubor se fue apagando entre el público general según iban pasando los años y no se lograba encontrar una manera rentable de comercializarlo. Sin embargo, en el plano científico continúa siendo a día de hoy uno de los materiales que más interés suscitan entre los Físicos de la Materia Condensada. Descubrimientos recientes como los estados de superconducción en bicapas de grafeno rotado [6] demuestran que este alótropo del carbono seguirá dando que hablar en los años venideros.

### 1.3. Ribbons de Grafeno

Los Ribbons son las estructuras que surgen al cortar una lámina de grafeno de manera que obtenemos un ancho nanométrico. Estos materiales comenzaron a estudiarse por un grupo de científicos japoneses y por Dresselhaus, física estadounidense en 1996 [7]. En estos primeros papers ya se distinguen dos tipos de cintas según el eje por el que se corte la lámina de grafeno: *Armchair* y *Zigzag*. En una lámina común de grafeno consideramos escalas mucho mayores en las que encontramos una anchura proporcional al largo y, por lo tanto, el ratio de átomos en su borde con respecto al interior es ínfimo. En los ribbons, sin embargo, este ratio es mucho mayor por lo que sospechamos que podrían surgir nuevas soluciones con distintas propiedades.



**Figura 1.4:** Ribbons Armchair



**Figura 1.5:** Ribbons Zigzag

El corte axial difiere entre ambas 30 grados sexagesimales. En la literatura, se suele numerar la anchura de los ribbons de armchair mediante el número de líneas verticales que cortan a las parejas  $NA - NB$  de átomos de carbono (las llamamos líneas dímeras y se denotan por  $N_a$  y hablaremos de cintas  $N_a$ -AGNR). En el caso Zigzag, se cuenta el número de zigzags (se denotan por  $N_z$  y hablaremos de cintas  $N_z$ -ZGNR).

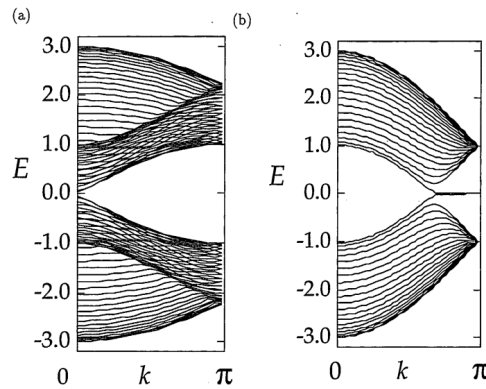
Una primera solución del modelo por **Tight-Binding** [7] resuelve las bandas de valencia y conducción de ambos tipos de cinta (la expresión analítica con una explicación de los cálculos se encuentra en [8]).

Para los AGNR se distinguen dos casos. Si  $N_a = 3M - 1$ , con  $M$  un número natural, entonces el modelo predice un sistema metálico, en el que las bandas centrales de conducción y valencia se tocan en el punto  $\Gamma$  ( $k \rightarrow 0$ ), con lo que tenemos un estado localizado en el nivel de Fermi. Para cualquier otro valor de  $N_a$  se encuentra un gap de energía en el mismo punto, es decir un

sistema semiconductor.

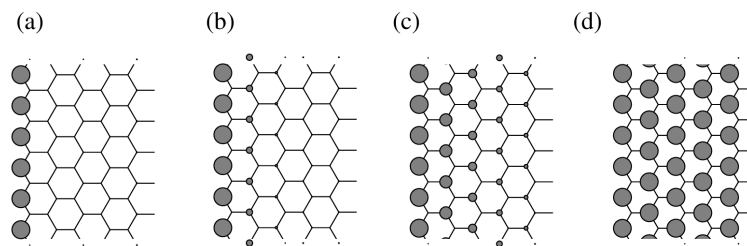
En los ZGNR el sistema es siempre metálico puesto que las bandas centrales se tocan en el punto  $k = \pi$  para cualquier valor de  $N_z$ . Es más, para  $|k| \in (2\pi/3, \pi]$  se encuentra una banda plana. Esto recuerda a la estructura de bandas de las láminas de grafeno, en las que se encuentran conos de Dirac localizados en los vértices de su primera zona de Brillouin (los conocidos como  $K$  y  $K'$  puntos).

Por lo tanto, existen diferencias elementales entre la estructura electrónica de bandas de una lámina de grafeno y las de las cintas. En la imagen 1.6 se observa la estructura de bandas de las cintas para  $N = 20$  (valor para el que los AGNR son metálicos).



**Figura 1.6:** Estructura de bandas de (a) AGNR y (b) ZGNR para  $N = 20$ . Extraído de [7].

En 1.6(b) notamos que para el nivel de Fermi tenemos estados muy localizados. Un análisis más riguroso proporciona un pico en la densidad de estados para el nivel de Fermi, lo que los identifica como **estados de borde** (o *edge states* en inglés).



**Figura 1.7:** Distribución de la densidad de carga para un ZGNR: (a)  $k = \pi$ , (b)  $k = 8\pi/9$ , (c)  $k = 7\pi/9$ , (d)  $k = 2\pi/3$ . Extraído de [8].

La banda plana es una estructura que no se asemeja en nada a las relaciones de dispersión de

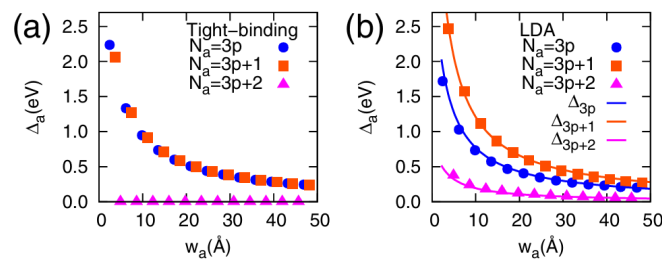
una lámina bidimensional de grafeno y que distingue a ambos tipos de Ribbons. Por ello resulta interesante estudiarla al variar las propiedades de la cinta ZGNR [9].

### 1.3.1. Incongruencias: Otros métodos y efectos a considerar

Años más tarde se encontró que la solución expuesta en 1996 [7] no reproducía correctamente la estructura electrónica de los Ribbons de grafeno.

En el artículo [10], a través de teoría del funcional de densidad (DFT), se predice que tanto los AGNR como los ZGNR tienen siempre un gap de energía en el nivel de Fermi que disminuye con la anchura. Se argumenta que los anteriores cálculos usando el modelo Tight Binding no tenían en cuenta ciertos aspectos que cambian considerablemente la estructura de bandas.

En el caso de los AGNR, quedan descartadas las opciones metálicas (Figura 1.8) y se explica que el confinamiento cuántico de los electrones en la cinta influye en la aparición del gap con una tendencia  $\Delta \propto N_a^{-1}$ . Por otra parte, se habían ignorado también los efectos de borde que existen al considerar que los carbonos del borde alteran la distancia entre las líneas dimeras de los bordes en un 3.5% cuando  $N_a$  ronda los 12,13,14. Esto causa un aumento del 12% en la integral de salto  $t$  entre los átomos de carbono.



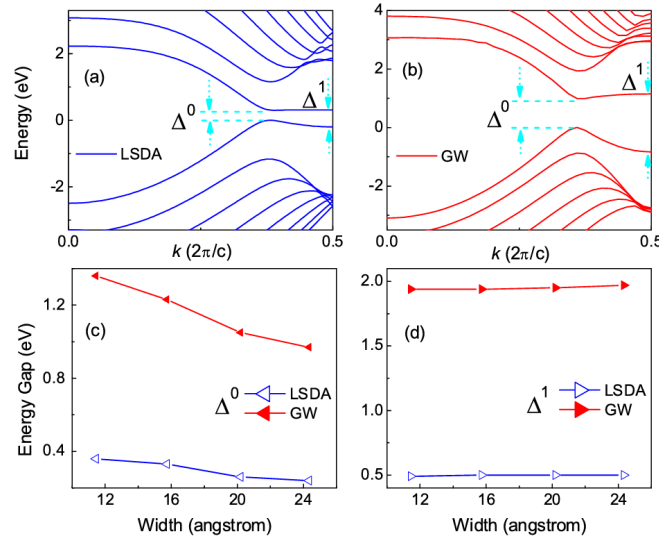
**Figura 1.8:** Comparación de la dependencia con la anchura de los gaps de energía para AGNR, predichos por (a) Tight-Binding y (b) DFT. Extraído de [10].

Para los ZGNR se encuentra que aparece un gap de energía al considerar el grado de libertad del spin. Resulta que al incluirlo aparece un estado fundamental antiferromagnético entre los bordes: cada borde presenta un momento magnético finito con orientaciones opuestas. Esto produce aumentos en la energía total por átomo, diferencias que disminuyen con el aumento de  $N_z$ . Este se considera el origen del gap de energía.

Posteriormente puede tenerse en cuenta el efecto de la interacción entre electrones, como en [11].

Para ello, se introduce en los cálculos un potencial de Coulomb que se trunca para distancias superiores a las que conforman la celda unidad y se utiliza la aproximación GW. Tanto en los AGNR como en los ZGNR se sufre un aumento del rango de  $0.5 - 3.0 \text{ eV}$  para anchuras de  $2.4 - 0.4 \text{ nm}$ .

Los cálculos en este caso muestran que el gap en el nivel de Fermi,  $\Delta_1$  en la Figura 1.9, no depende de la anchura de la cinta (no como el gap  $\Delta_0$ , que ya estaba presente en los primeros cálculos con el modelo TB). A medida que  $k$  se acerca a los límites de la zona de Brillouin, la densidad de carga se localiza más en los bordes de los Ribbons. Es decir, los electrones están más concentrados y por lo tanto la corrección a causa de esta interacción se incrementa. Los resultados reproducen este efecto: hay un aumento en la energía cuando  $k = \pi$  que ronda los  $1.4 \text{ eV}$ .



**Figura 1.9:** Estructura de bandas de los ZGNR calculada por DFT. El color azul indica cálculos en los que no se considera la interacción electrón y en rojo en los que sí. Extraído de [11].

### 1.3.2. Resultados Experimentales

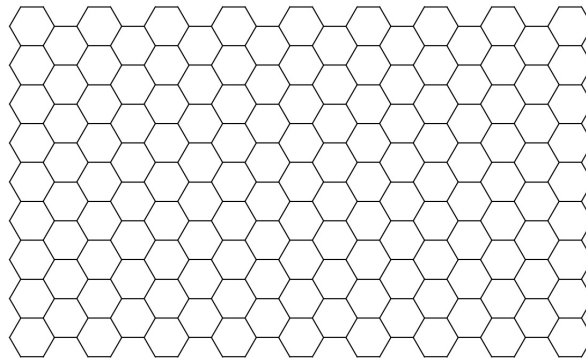
Años más tarde se pudo comenzar a sintetizar cintas de grafeno con precisión atómica gracias a técnicas Bottom-Up [12] (es decir, ensamblar los átomos de carbono).

Se encontró que efectivamente, las cintas nunca son metálicas. En concreto, para los AGNR se tiene que si  $N_a = 3M + 2$  (equivalentemente  $N_a = 3M - 1$ ) su estructura de bandas es

semiconductora pero con gaps de muy baja energía, del orden del  $0.1 \text{ eV}$ , convirtiéndolos en casi metálicos ( $N_a = 5$  [13];  $N_a = 8$  [14];  $N_a = 17$  [15]). Para el resto de valores de  $N_a$  se encuentran gaps mucho más anchos, del orden de los  $\text{eV}$  ( $N_a = 3M$  [16];  $N_a = 7$  [17]). Para cada uno de los tres casos ( $N_a = 3M - 1$ ,  $N_a = 3M$  y  $N_a = 3M + 1$ ) por separado se obtiene que el gap decrece con el aumento de  $N_a$ . En concreto, como se predecía con DFT [10] se cumple que para cada  $M$  la jerarquía es  $\Delta_{3M+1} > \Delta_{3M} > \Delta_{3M+2}$ .

Con respecto a los ZGNR, en [18] se consiguen sintetizar y comprobar mediante mediciones de STM la existencia de los estados de borde calculados por DFT y las correcciones de la interacción electrón-electrón ([10], [11]). Para un AGNR de  $N_z = 7$  se encuentra un gap de  $\Delta_1 = 1.9 \text{ eV}$ . Para un ancho de  $3.0$  a  $10 \text{ nm}$ , se comprueba que el gap  $\Delta_1$  es prácticamente invariante. En este mismo artículo, se comprueba la localización de los estados de borde en ZGNR con un ancho de  $1.5 \text{ nm}$ . Sin embargo, para un largo lo suficientemente grande de la cinta, parece que los estados de borde se solapan con los de bulk.

#### 1.4. Nuestro problema a resolver: Cintas de Grafeno.



**Figura 1.10:** Cinta de grafeno.

Si bien los Ribbons de Grafeno que acabamos de presentar obtuvieron una pronta solución analítica, resulta evidente que en la vida real no se obtendrá un ribbon con una dimensión que se extienda hasta el infinito. También podríamos plantearnos la posibilidad de que, simplemente, nos interesa para alguna posible aplicación obtener Ribbons de grafeno que tengan tanto un

ancho como un largo nanométrico, como la que se ve en la Figura 1.10 .

Nos referimos a estas estructuras, como se indica en el título como **cintas de grafeno** o en su defecto rectángulos de ribbons finitos. Una primera solución analítica de las funciones de onda y bandas de energía fue dada en 2023 en [19] por investigadores de esta misma facultad (dos de ellos son los tutores de este TFG). En este trabajo nos centramos en dar los cálculos explícitos que resultan en las soluciones del modelo Tight-Binding que se expone en este paper. Estudiaremos en detenimiento la conexión de las Cintas con el modelo SSH (al que dedicamos un capítulo entero) y mostramos como se relacionan sus soluciones con los Ribbons infinitos, que resolveremos numéricamente.

Por el camino tendremos la ocasión de discutir como simetrías del Hamiltoniano dan lugar a una protección topológica de los estados de borde, lo que nos llevará a comprobarlo introduciendo perturbaciones en el sistema.





## Capítulo 2

# La cadena SSH

### 2.1. La cadena SSH: Descripción y Hamiltoniano

Como ya se anticipó en la introducción, la cadena SSH es una cadena dimerizada finita. Es decir, esta compuesta de dos tipos de átomo,  $A$  y  $B$ , que forman una celda unidad que se repite a lo largo de un eje horizontal. En nuestro caso consideraremos tan solo interacciones con primeros vecinos.

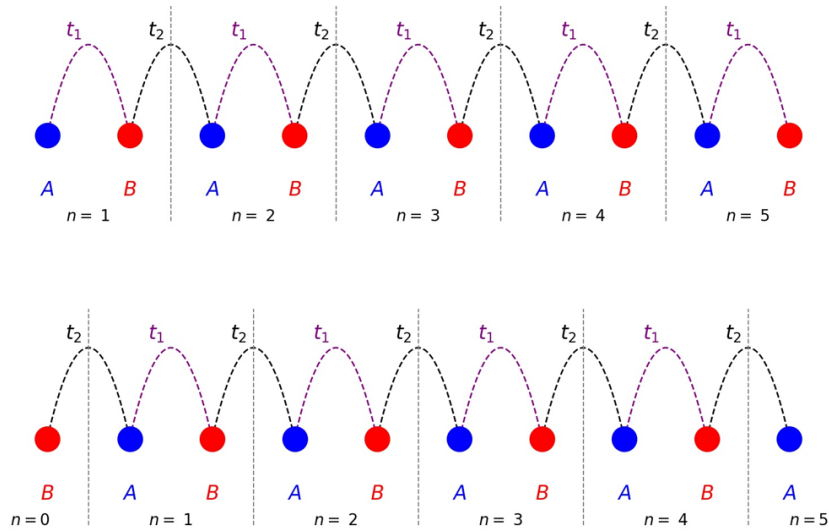
Los parámetros del sistema son

- $a$ , que es la constante de red y la distancia promedio entre los centros de las celdas unidad.
- $M$ , que es el número de celdas unidad.
- $t_1$ , que es la integral de salto entre los átomos  $A$  y  $B$  de la misma celda.
- $t_2$ , que es la integral de salto entre los átomos  $A$  y  $B$  de celdas contiguas.
- $\varepsilon_A$  y  $\varepsilon_B$  son las energías on-site de los átomos  $A$  y  $B$  respectivamente.

Si no decimos lo contrario, imponemos  $\varepsilon_A = \varepsilon_B = 0$ .

Ahora bien, podemos pensar en dos terminaciones posibles de la cadena. Si todas las  $M$  celdas están completas, es decir, la cadena comienza en un átomo  $A$  por la izquierda y acaba en un átomo  $B$  por la derecha, decimos que es una cadena SSH de Closed Cells o de Celdas Cerradas

(el número total de átomos en este caso sería igual a  $2M$ ). Si en la primera celda (celda  $n=0$ ) solo tenemos el átomo  $B$  y en la última (celda  $M$ ) solo el átomo  $A$ , entonces será de Opened Cells o Celdas Abiertas (el número total de átomos será de  $2M$ ). Notar que para el mismo número de átomos contamos una celda más para en el caso de Celda Abierta que en la Cerrada 2.1.



**Figura 2.1:** Cadenas SSH: Arriba el caso de Celda Cerrada y abajo el de Celda Abierta con  $M = 5$ .  $n$  es el número de la celda, que están separadas por las líneas verticales.

Nos proponemos encontrar los autoestados y sus autoenergías con un modelo Tight-Binding y para ello damos por conocidos los orbitales de cada uno de los átomos. Tomamos como estado de la celda  $n$ -ésima el producto cartesiano del orbital de su átomo  $A$  con el del átomo  $B$ , es decir:

$$|n\rangle = \begin{pmatrix} |n, A\rangle \\ |n, B\rangle \end{pmatrix}$$

y de esta manera, proponemos un candidato a autoestado que es combinación lineal de estas funciones de onda, es decir:

$$|\psi_z\rangle = \sum_{n=0}^M C_z^n |n\rangle \quad (2.1)$$

con

$$C_z^n = \begin{pmatrix} c_z^A(n) \\ c_z^B(n) \end{pmatrix}$$

vector de coeficientes de la celda  $n$ -ésima y  $z$  el pseudo-momento que etiqueta cada uno de los nuevos estados. Estos deben ser autoestados del Hamiltoniano del sistema, es decir:

$$\mathbf{H} |\psi_z\rangle = \varepsilon_z |\psi_z\rangle \quad (2.2)$$

donde

$$\mathbf{H} = t_1 \sum_{n=0}^M (|n, B\rangle\langle n, A| + h.c.) + t_2 \sum_{n=0}^{M-1} (|n+1, A\rangle\langle n, B| + h.c.). \quad (2.3)$$

( $h.c$  representa el hermético conjugado). En cualquiera de los dos casos podemos utilizar la simetría del problema para descomponer la matriz del Hamiltoniano como suma de productos de Kronecker. Para ello nos centramos en una celda  $n$  y calculamos la matriz que engloba las interacciones consigo misma:

$$H_0 = \begin{pmatrix} \langle n, A|n, A\rangle & \langle n, A|n, B\rangle \\ \langle n, B|n, A\rangle & \langle n, B|n, B\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & t_1 \\ t_1 & 0 \end{pmatrix}$$

la matriz que engloba sus interacciones con la celda a la izquierda

$$H_{-1} = \begin{pmatrix} \langle n, A|n-1, A\rangle & \langle n, A|n-1, B\rangle \\ \langle n, B|n-1, A\rangle & \langle n, B|n-1, B\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & t_2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

y la que engloba sus interacciones con las de la derecha

$$H_1 = \begin{pmatrix} \langle n, A|n+1, A\rangle & \langle n, A|n+1, B\rangle \\ \langle n, B|n+1, A\rangle & \langle n, B|n+1, B\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ t_2 & 0 \end{pmatrix}$$

El Hamiltoniano completo es entonces la matriz por cajas:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_0 & H_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & H_{-1} & H_0 & H_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & H_{-1} & H_0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

que puede ser expresada de la siguiente manera con el producto de Kronecker (si el número de celdas es  $M$ ):

$$\mathbf{H} = [\mathbb{D}_M^l \otimes H_{-1}] + [\mathbb{I}_M \otimes H_0] + [\mathbb{D}_M^u \otimes H_1] \quad (2.5)$$

donde  $\mathbb{I}_M$  es la identidad de dimensión  $M \times M$ , y las matrices  $\mathbb{D}_M^u$  y  $\mathbb{D}_M^l$  son las matrices  $M \times M$

$$\mathbb{D}_M^l = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

y  $\mathbb{D}_M^u$  su transpuesta.

De momento ignoremos los bordes de la cadena. Vamos a introducir un ansatz. Basándonos en que todas las celdas (excepto quizás, en los extremos) son iguales:

$$C_z^n = e^{izna} \begin{pmatrix} c_z^A(1) \\ c_z^B(1) \end{pmatrix} = e^{izna} C_z$$

donde  $z = k + iq$  es un número complejo aún por determinar. Si imponemos esto en nuestra ecuación de autovalores, podemos reescribir el problema para las celdas que no son ni están en

contacto directo con las de los extremos como:

$$(H_{-1}e^{-iza} + H_0 + H_1e^{iza})C_z = H(z)C_z = \varepsilon_z C_z. \quad (2.7)$$

$H(z)$ , que desde ahora llamaremos **el Hamiltoniano de bulk**, será

$$H(z) = \begin{pmatrix} 0 & t_1 + t_2e^{-iza} \\ t_1 + t_2e^{iza} & 0 \end{pmatrix} = t_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 + \Delta e^{-iza} \\ 1 + \Delta e^{iza} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Definimos también  $\Delta = t_2/t_1$ . Antes incluso de considerar las condiciones de contorno, podemos averiguar alguna característica del espectro.

### 2.1.1. Correspondencia Bulk-Edge y simetría quiral del Hamiltoniano

Supongamos ahora que  $M \rightarrow \infty$  y apliquemos condiciones de contorno periódicas. Como bien sabemos, el espectro en este caso viene dado al diagonalizar  $H(z)$  para los distintos valores de  $z$ , que podemos considerar una variable continua y que además, por la periodicidad del sistema:

$$C_z^n = e^{izna} = e^{iz(n+M)a} = C_z^{n+M} \implies z = k \in \mathbb{R} \ \& \ e^{ikMa} = 1 \implies k = 2\pi \frac{m}{Ma} \text{ con } m = 1, 2, \dots, M.$$

Por lo tanto  $H(z) = H(k)$  y si ahora definimos  $f(k) = 1 + \Delta e^{ika}$ , tenemos que  $|f(k)| = \sqrt{1 + \Delta^2 + 2\Delta \cos(ka)}$  y

$$f(k) = |f(k)| e^{i\theta_k} \text{ con } \tan(\theta_k) = \frac{\Delta \sin(ka)}{1 + \Delta \cos(ka)} \quad (2.9)$$

reescribiendo el Hamiltoniano de bulk como

$$H(k) = t_1 \begin{pmatrix} 0 & f^*(k) \\ f(k) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

(esta expresión nos será útil en la siguiente sección).

Pues bien, resulta que podemos descomponer  $H(k)$  en función de las matrices de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Estas matrices son hermíticas (son iguales a sus respectivos hermíticos conjugados) y unitarias (sus inversas son sus hermíticos conjugados). Es decir, son sus propias inversas. Introduciendo el vector columna  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)^T$ :

$$H(k) = \vec{d} \cdot \vec{\sigma} = d_x(k)\sigma_x + d_y(k)\sigma_y + d_z(k)\sigma_z$$

donde

$$d_x(k) = t_1(1 + \Delta \cos(ka)), \quad d_y(k) = t_1\Delta \sin(ka), \quad d_z(k) = 0.$$

Puesto que las matrices de Pauli cumplen la siguiente relación de conjugación

$$\sigma_i \sigma_j \sigma_i = -\sigma_k \text{ con } i, j, k = x, y, z$$

hemos encontrado que

$$\sigma_z H(k) \sigma_z = -H(k). \tag{2.11}$$

Este tipo de relación se conoce como **simetría quiral**.

Se dice que un Hamiltoniano  $H$  tiene simetría quiral si existe un operador  $\Gamma$  unitario y hermítico que cumple

$$\Gamma H \Gamma^\dagger = -H.$$

Notamos que esta última relación puede reescribirse como

$$H\Gamma = -\Gamma H$$

Ahora, sea  $|k\rangle$  un autoestado de  $H$  de energía  $\varepsilon_k$ , vemos que  $\Gamma|k\rangle$  es otro autoestado de energía

$-\varepsilon_k$  pues:

$$H(\Gamma |k\rangle) = -\Gamma H |k\rangle = -\varepsilon_k(\Gamma |k\rangle). \quad (2.12)$$

Es decir cada autoestado  $|k\rangle$  de energía  $\varepsilon_k \neq 0$  de un Hamiltoniano  $H$  con simetría quirál tiene asignado otro autoestado  $\Gamma |k\rangle$  de energía opuesta.

Aún podemos averiguar más sobre estos autoestados. Centrémonos en nuestro caso particular, es decir  $H = H(k)$  y  $\Gamma = \sigma_z$ . Definimos los operadores lineales  $P_A$  y  $P_B$ :

$$P_A = \frac{1}{2}(\mathbb{I}_2 + \sigma_z) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad P_B = \frac{1}{2}(\mathbb{I}_2 - \sigma_z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Notamos que estos actúan como proyectores de los estados de la cadena sobre los átomos  $A$  y  $B$  respectivamente. Además,  $\Gamma = \sigma_z = P_A - P_B$ . Consideramos  $|k\rangle$  con  $\varepsilon_k \neq 0$ . Puesto que  $|k\rangle$  y  $\Gamma |k\rangle$  son autoestados distintos, son ortogonales. Vemos que:

$$0 = \langle k | \Gamma |k\rangle = \langle k | P_A |k\rangle - \langle k | P_B |k\rangle \implies \langle k | P_A |k\rangle = \langle k | P_B |k\rangle$$

Y tenemos que la distribución de probabilidad de encontrar al electrón se reparte equitativamente entre las dos proyecciones  $P_A |k\rangle$  y  $P_B |k\rangle$ . Decimos que el autoestado tiene *soporte* en ambas subredes.

¿Qué podemos decir de autoestados con energía nula? En tal caso veamos que  $|k\rangle = P_A |k\rangle$  o  $|k\rangle = P_B |k\rangle$ . Simplemente notamos que si  $H(k) |k\rangle = 0$ , tanto  $H(k)P_A |k\rangle$  como  $H(k)P_B |k\rangle$  son igual a cero sin más que aplicar la definición de los proyectores. Sin embargo, está claro que ambos autoestados son ortogonales y por lo tanto, para cada autovalor  $\varepsilon_k = 0$  tenemos una pareja de ellos, uno con soporte tan solo en  $A$  y otro en  $B$ .

Hemos derivado todas estas características del espectro de energías con tan solo ver que el Hamiltoniano tiene simetría quirál. Es importante recordar para las próximas secciones que esto se cumple gracias a que  $d_z(k) = 0$ , pues sino no se verificaría (2.11). Más tarde discutiremos las consecuencias de todos estos resultados.

## 2.2. Solución analítica del caso Closed-Cell

### 2.2.1. Estados de Bulk

En primer lugar debemos imponer las condiciones de contorno abiertas. Se procede de la siguiente manera. Tomamos la cadena Closed-Cell de la figura 2.1 y le añadimos una celda a la izquierda etiquetada como  $n = 0$  y otra a la derecha etiquetada como  $n = M + 1$ . Los átomos de estas son *falsos* y la función de onda debe anularse en ellos. Ahora el Hamiltoniano del sistema es

$$H = \begin{pmatrix} H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Y los coeficientes  $C_z^n$  toman valores  $n = 0, 1, 2, \dots, M + 1$ . Es decir, si atendemos al problema de autovalores (2.2), tenemos un sistema de  $2M$  ecuaciones para  $2M + 4$  variables. Las cuatro ecuaciones que faltan las incorporamos imponiendo las condiciones de contorno:

$$H_{-1}C_z^0 = 0, \quad H_1C_z^{M+1} = 0$$

de donde se obtiene

$$c_z^B(0) = 0, \quad c_z^A(M + 1) = 0. \quad (2.14)$$

Por otra parte, para  $n = 1, \dots, M$ , se cumple (2.7) con  $C_z^n = e^{ina}C_z$ .

Supondremos  $z = k$ . Si es así, podemos tomar  $f(k)$  como se encuentra definido en (2.9) y el Hamiltoniano de bulk (2.10) como en el caso de condiciones periódicas. Entonces, es sencillo ver que

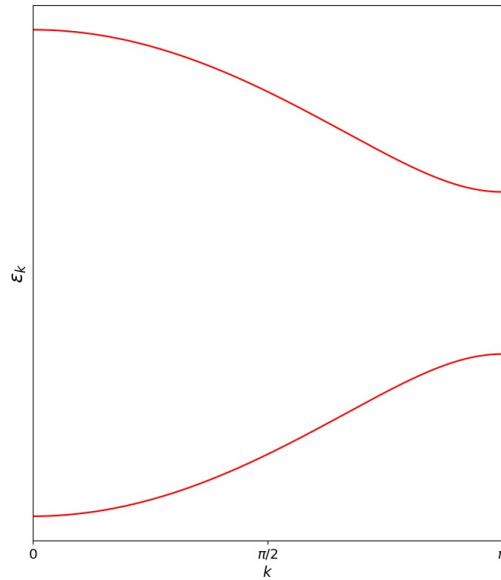
$$\det(H(k) - \varepsilon_k \mathbb{I}_2) = 0 \implies \varepsilon_{k,\pm} = \pm t_1 |f(k)|$$

con  $|f(k)| = \sqrt{1 + \Delta^2 + 2\Delta \cos(ka)}$ . Aquí notamos que tenemos dos bandas, una positiva ( $\varepsilon_{k,+}$ )



y otra negativa ( $\varepsilon_{k,-}$ ) y que siempre que  $\Delta \neq 1$ , existe un gap de energía en  $k = \pi/a$  de valor

$$E_g = 2t |1 - \Delta|.$$



**Figura 2.2:** Bandas de energía para una cadena SSH en el caso en el que  $M \rightarrow \infty$  y  $a = 1$ . Notar el gap de energía en  $k = \pi/a$

Ahora, si diagonalizamos la matriz para encontrar los  $C_k$ , es decir, resolvemos

$$(H(k) - \varepsilon_{k,\pm} \mathbb{I}_2) C_{k,\pm} = 0$$

Llegamos a

$$C_{k,\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \pm e^{-i\theta_k} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.15)$$

Sin embargo, este vector no cumple (2.14) (cosa que se comprueba por simple sustitución en  $C_{k,\pm}^0 = C_{k,\pm}$ ,  $C_{k,\pm}^{M+1} = e^{i(M+1)a} C_{k,\pm}$ ). Lo que haremos ahora será encontrar una combinación lineal de estos coeficientes que las cumpla. Puesto que buscamos autoestados del Hamiltoniano, los sumandos de la combinación deberían de tener la misma energía. Si prestamos atención a la

relación de dispersión, vemos que  $\varepsilon_k = \varepsilon_{-k}$ . Por lo tanto, tomamos

$$\begin{aligned}\hat{C}_{k,\pm}^m &= \begin{pmatrix} \hat{c}_A(n) \\ \hat{c}_B(n) \end{pmatrix} = A_+ e^{inka} C_{k,+} + A_- e^{-inka} C_{k,-} \\ &= \begin{pmatrix} \pm (A_+ e^{i(kna-\theta_k)} + A_- e^{-i(kna-\theta_k)}) \\ A_+ e^{ikna} + A_- e^{-ikna} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (2.16)$$

y le imponemos las condiciones:

$$\begin{aligned}\hat{c}_B(0) = 0 &\implies A_+ = -A_- \implies \hat{C}_{k,\pm}^m = A_+ \begin{pmatrix} \mp \sin(kna - \theta_k) \\ \sin(kna) \end{pmatrix} \\ \hat{c}_A(M+1) = 0 &\implies k(M+1)a - \theta_k = m\pi \text{ con } m = 1, 2, 3, \dots\end{aligned}$$

Finalmente, las funciones de onda de la cadena SSH de  $M$  celdas son:

$$|\phi_{k,m,\pm}\rangle = A_k \sum_{n=1}^M |n\rangle \begin{pmatrix} \mp (-1)^m \sin(k(M+1-n)a) \\ \sin(kna) \end{pmatrix}\quad (2.17)$$

donde, si normalizamos encontramos el valor de  $A_k$

$$\begin{aligned}|\langle \phi_{k,\pm} | \phi_{k,\pm} \rangle|^2 = 1 &\implies |A_k|^2 \sum_{n=1}^M [\sin^2(k(M+1-n)a) + \sin^2(kna)] = \\ &= 2 |A_k|^2 \sum_{n=1}^M \sin^2(kna) = 1 \implies A_k = \left( 2 \sum_{n=1}^M \sin^2(kna) \right)^{1/2}\end{aligned}$$

(tenemos en cuenta que la fase global no tiene sentido físico y entonces la podemos fijar  $A_k \in \mathbb{R}$ ).

Obtenemos además la condición de cuantización de las  $k$ :

$$k(M+1)a - \theta_k - m\pi = 0 \text{ con } m = 1, 2, 3, \dots\quad (2.18)$$

Notamos que los autoestados son  $2\pi/a$  periódicos y que deberíamos de encontrar  $2M$  de ellos.

Ahora utilizaremos (2.18) para obtener los  $k$ -estados. Definimos la variable adimensional  $\bar{k} = ka$

y la función  $g : (0, \pi) \rightarrow \mathbb{R}$

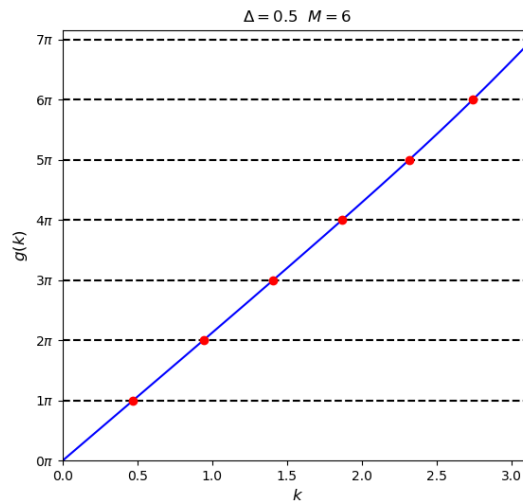
$$g(\bar{k}) = \bar{k}(M + 1) - \theta_{\bar{k}}$$

recordando que  $\theta_k$  viene dado por

$$\theta_k = \tan^{-1} \frac{\Delta \sin(\bar{k})}{1 + \Delta \cos(\bar{k})}. \quad (2.19)$$

Pues bien, las  $\bar{k}$  permitidas serán aquellos valores  $\bar{k}_m$  para los que  $g(\bar{k}_m) = m\pi$  con  $m \in \mathbb{N}$ . Estos los calculamos con un programa de Python. Distinguimos dos casos.

En primer lugar si  $\Delta < 1$  notamos que  $g(\pi) = \pi(M + 1)$  y  $g(0) = 0$ . Por la continuidad de  $g$ , en  $(0, \pi)$  se obtienen  $M$  valores de  $\bar{k}_m$  en los que  $g(\bar{k}_m) = m\pi$  ( $m = 1, \dots, M$ ). Es lo que se ilustra en la figura 2.3.



**Figura 2.3:** Los puntos rojos representan las  $\bar{k}$  permitidas en una cadena SSH con  $\Delta = 0.5$  Y  $M = 6$ .

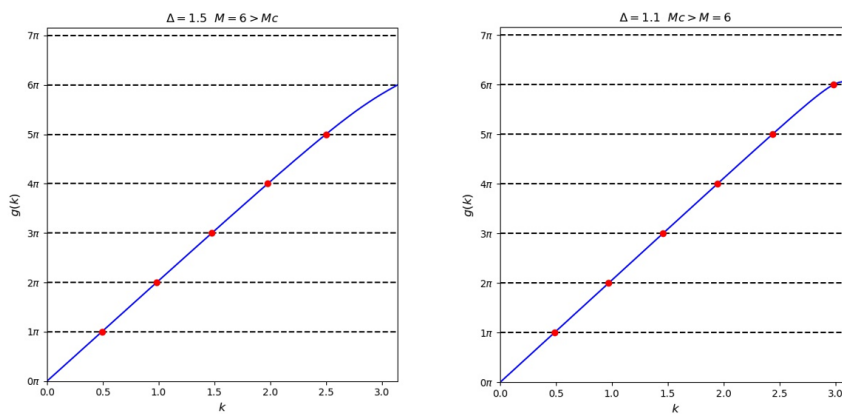
Por otra parte, si  $\Delta > 1$  tenemos que  $\theta_{\bar{k}}(\pi) = \pi$  por lo que  $g(\pi) = \pi M$  y solo hay garantizados  $M - 1$  cruces de  $g(\bar{k}_m)$  con  $m\pi$  ( $m = 1, \dots, M - 1$ ). ¿En que condiciones encontramos  $M$  estados? El valor que falta debería de ser un  $\bar{k} = \bar{k}_M < \pi$  tal que  $g(\bar{k}_M) = \pi M$ . Por lo tanto, entre  $\bar{k}_M$  y  $\pi$  debería de existir un máximo relativo de  $g$ . Una condición necesaria y suficiente para ello es  $g'(\pi) < 0$ . Entonces:

$$g'(\pi) = (M + 1) - \frac{\Delta \cdot (\cos(\pi) + \Delta)}{\Delta \cdot (2 \cos(\pi) + \Delta) + 1} = M + 1 - \frac{\Delta}{\Delta - 1} < 0 \Rightarrow M < \frac{1}{\Delta - 1}.$$

Es decir, si la cadena es lo suficientemente corta, habremos encontrado el número de estados con  $z = k \in \mathbb{R}$  que se esperaba. Definimos el valor crítico de  $M$  para  $\Delta > 1$  como  $M_c = \frac{1}{\Delta-1}$ .

Resumiendo:

- Si  $\Delta < 1$ , o  $\Delta > 1$  y  $M < M_c$ , existen  $2M$  estados con  $z = k \in \mathbb{R}$ , como se espera.
- Si  $\Delta > 1$  y  $M > M_c$  encontramos dos  $2(M - 1)$  de ellos con  $z = k \in \mathbb{R}$  y por lo tanto nos faltan dos estados.

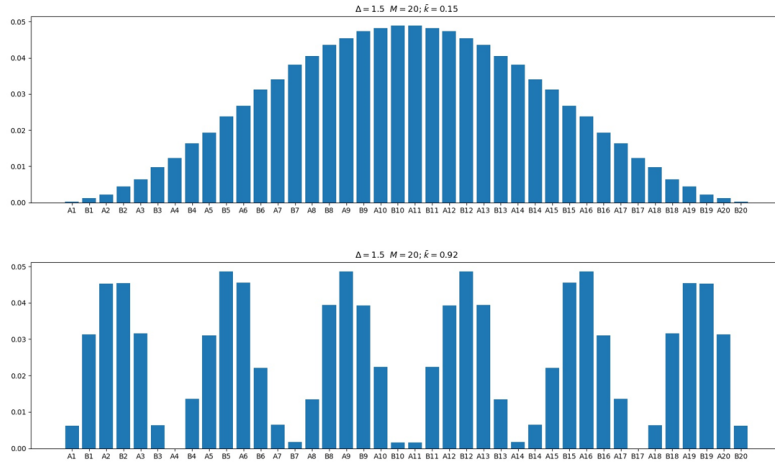


**Figura 2.4:** Los puntos rojos representan las  $\bar{k}$  permitidas. Se muestra para el mismo tamaño de la cadena un caso en el que se encuentran  $M$  estados de bulk (a la derecha) y otro en el que solo hay  $M - 1$ .

A estos estados, es decir, los que se corresponden con  $z \in \mathbb{R}$  los llamamos estados de bulk (o de volumen). La razón es que, como se ve en la figura 2.5, la función de probabilidad de encontrar al electrón (osea, el módulo cuadrado de las funciones de onda) se distribuye por toda la longitud de la cadena. La pregunta ahora es ¿Cómo encontramos el estado que falta?

### 2.2.2. Estados de borde

Nos situamos en el caso en el que  $\Delta > 1$  y  $M > M_c$ . Recordando el planteamiento del problema, lo que vamos a hacer es buscar los estados que faltan permitiendo que  $z \in \mathbb{C}$ . En concreto, si nos fijamos en la figura a la izquierda en 2.4, notamos que este se pierde en torno a  $k = \pi$ . Por ello tomamos  $z = \pi + iq$  y procedemos como antes. Ahora el Hamiltoniano de bulk es (2.8).



**Figura 2.5:** Las distribuciones de probabilidad para dos estados de bulk de la cadena SSH de celdas cerradas. En el eje horizontal tenemos las etiquetas de los átomos que la forman (los valores del eje y son entonces la probabilidad de encontrar al electrón en cada uno de ellos).

Introduciendo la variable unitaria  $\bar{z} = za$  ( $\bar{q} = qa$ ):

$$\begin{aligned} \det(H(\bar{z}) - \varepsilon \mathbb{I}_2) = 0 &\implies \varepsilon^2 = t_1^2 \left(1 + \Delta e^{-i(\pi+i\bar{q})}\right) \left(1 + \Delta e^{i(\pi+i\bar{q})}\right) \\ &= t_1^2 [1 + \Delta^2 + 2\Delta \cos(\pi - i\bar{q})] \\ &= t_1^2 [1 + \Delta^2 - 2\Delta \cosh(\bar{q})] \end{aligned}$$

donde en el último paso hemos utilizado que  $\cos(a - b) = \cos(a)\cos(b) + \sin(a)\sin(b)$  y que  $\cosh(a) = \cos(ia)$ . A continuación, podemos definir  $f(q) = \sqrt{t_1^2 (1 + \Delta e^{-i(\pi+i\bar{q})}) (1 + \Delta e^{i(\pi+i\bar{q})})}$  y

$$e^{\theta_q} = \left( \frac{1 + \Delta e^{-i(\pi+i\bar{q})}}{1 + \Delta e^{i(\pi+i\bar{q})}} \right)^{1/2} = \left( \frac{1 - \Delta e^{\bar{q}}}{1 - \Delta e^{-\bar{q}}} \right)^{1/2}.$$

Imponemos que  $|q| < \log(\Delta)$ , que es la condición necesaria para que  $e^{\theta_q}$  sea real (es decir, que el radicando sea positivo). En tal caso, podemos reescribir  $H(z)$  de la siguiente manera:

$$H(z) = H(\bar{q}) = f(\bar{q}) \begin{pmatrix} 0 & e^{\theta_{\bar{q}}} \\ e^{-\theta_{\bar{q}}} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

esta expresión facilita el cálculo de los autovectores. Sabiendo que  $\varepsilon_{\bar{q},\pm} = \pm f(\bar{q})$ , obtenemos los

coeficientes  $C_{q,\pm}$  como

$$(H(\bar{q} - \varepsilon_{\bar{q},\pm} \mathbb{I}_2)C_{\bar{q},\pm} = 0 \implies C_{\bar{q},\pm} = B \begin{pmatrix} \pm e^{\theta_{\bar{q}}} \\ 1 \end{pmatrix}$$

donde escogemos  $B = 1$  (podríamos normalizarlo, pero no es necesario).

De nuevo, escogemos el Ansatz

$$\hat{C}_{\bar{q},\pm}^n = \begin{pmatrix} \hat{c}_A(n) \\ \hat{c}_B(n) \end{pmatrix} = A_+ e^{-n\bar{q}} C_{\bar{q},+} + A_- e^{n\bar{q}} C_{\bar{q},-} \quad (2.21)$$

e imponiéndole las mismas condiciones de contorno (2.14) que en los estados de bulk, llegamos a

$$|\psi_{q,\pm}\rangle = A_q \sum_{n=1}^M |n\rangle (-1)^n \begin{pmatrix} \mp \sinh(q(M+1-n)a) \\ \sinh(qna) \end{pmatrix} \text{ con } A_q = \left( 2 \sum_{n=1}^M \sinh^2(kna) \right)^{1/2}. \quad (2.22)$$

Se encuentra además que  $\theta_{\bar{q}} = \bar{q}(M+1)$ . Debemos calcular el valor de  $\bar{q}$ . Recordando la definición de  $\theta_{\bar{q}}$ :

$$\begin{aligned} \theta_{\bar{q}} = \bar{q}(M+1) &= \frac{1}{2} \log \left( \frac{1 - \Delta e^{\bar{q}}}{1 - \Delta e^{-\bar{q}}} \right) \implies \bar{q}M = \frac{1}{2} \left[ \log \left( \frac{1 - \Delta e^{\bar{q}}}{1 - \Delta e^{-\bar{q}}} \right) - \log(e^{2\bar{q}}) \right] \\ &= \frac{1}{2} \log \left( \frac{1 - \Delta e^{\bar{q}}}{e^{2\bar{q}} - \Delta e^{\bar{q}}} \right) \end{aligned}$$

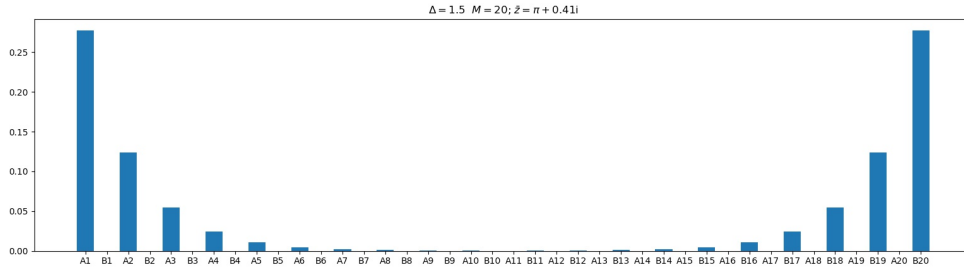
y ahora buscamos  $x$  tal que

$$\begin{aligned} \frac{1+x}{1-x} = \frac{1 - \Delta e^{\bar{q}}}{e^{2\bar{q}} - \Delta e^{\bar{q}}} &\implies x = \frac{1 - e^{2\bar{q}}}{1 + e^{2\bar{q}} - 2\Delta e^{\bar{q}}} \\ &= \frac{e^{\bar{q}}(-2 \sinh(\bar{q}))}{e^{\bar{q}}(2 \cosh(\bar{q}) - 2\Delta)} \\ &= \frac{\sinh(\bar{q})}{\Delta - \cosh(\bar{q})}. \end{aligned}$$

Sabiendo que  $2 \arctan(x) = \log[(1+x)(1-x)^{-1}]$ , llegamos a

$$\tanh(\bar{q}M) = \frac{\sinh(\bar{q})}{\cosh(\bar{q}) - \Delta}. \quad (2.23)$$

Se puede comprobar que que  $M > M_c$  es condición suficiente para que exista un par de puntos  $\bar{q}$  y  $-\bar{q}$  que cumplan esta ecuación. Los calculamos numéricamente en el programa de Python *AutoestadoskSSHCellaCerrada.py*.

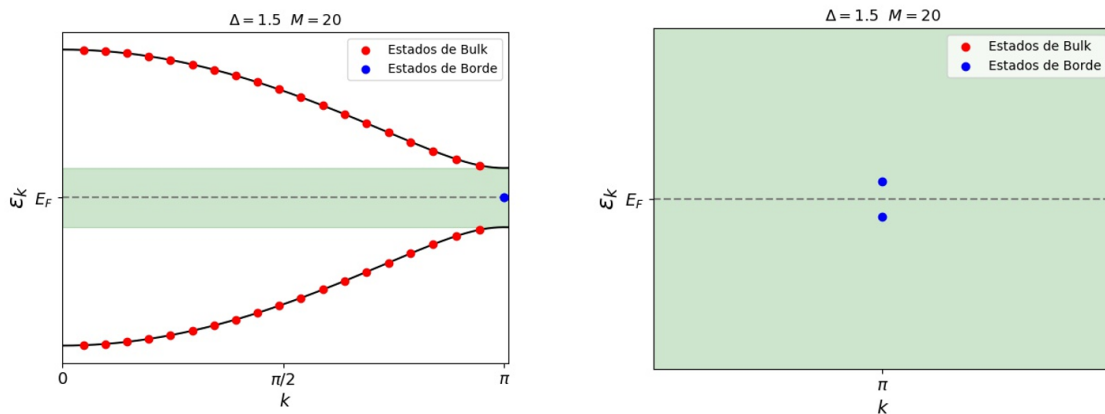


**Figura 2.6:** La distribución de probabilidad de un estado de borde de una cadena SSH. En el eje horizontal tenemos las etiquetas de los átomos que la forman (los valores del eje y son entonces la probabilidad de encontrar al electrón en cada uno de ellos).

En el mismo programa también pintamos la función de probabilidad, como se ve en la imagen 2.6. Esta toma valores mucho mayores en los extremos de la cadena que en su centro. Es por ello que a este tipo de estados los llamamos **estados de borde**. De hecho, se puede comprobar que el decaimiento desde cualquiera de los dos bordes hacia el centro de la función de onda es exponencial.

Si finalmente pintamos la estructura de bandas, obtenemos la figura 2.7. En primer lugar notamos que los estados de bulk tienen energías que coinciden con las bandas de una cadena infinita. Sin embargo, nuestros estados de borde se sitúan cercanos a la energía de Fermi (sin llegar a alcanzarla en ningún caso), dentro del gap de Energía.

Volvamos a los últimos párrafos del apartado 2.1.1. En estos se comentaba que si existían autoestados de energía igual a cero (es decir, en el nivel de Fermi), aparecerían en parejas de manera que uno tendría tan solo soporte en los átomos  $A$  y el otro en los  $B$ . En nuestro caso no obtenemos energías nulas, pero sí lo suficientemente cercanas a cero (de hecho a medida que aumentamos la longitud de la cadena, se puede ver como la energía de los estados de borde se va acercando asintóticamente al nivel de Fermi). Fijémonos ahora en la distribución de probabilidad 2.6. Del centro de la cadena hacia la izquierda tan solo tenemos autoestados de probabilidad no nula en los átomos  $A$ ; del centro a la derecha, tan solo tiene soporte en los  $B$ . No expondremos la imagen, pero el otro autoestado con  $\bar{z} = \pi - i\bar{q}$ , muestra la misma distribución de probabilidad (algo que



**Figura 2.7:** Estructura de bandas de una cadena SSH. En negro se pintan las bandas del caso en el que  $M \rightarrow \infty$  y se utilizan condiciones de contorno periódicas. La zona verde representa el gap de energía. La figura de la derecha es tan solo un zoom para apreciar mejor los estados de borde.

resulta evidente teniendo en cuenta que la función de onda es impar en  $q$ ).

¿Porqué no obtenemos los estados de borde que nos indica la correspondencia Bulk-Edge? Utilizando los operadores de proyección  $P_A$  y  $P_B$ , se puede comprobar que, efectivamente, la pareja de estados de borde puede escribirse como

$$\begin{aligned} |\psi_{q,+}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (P_B |\psi_{q,+}\rangle + P_A |\psi_{q,+}\rangle) \\ |\psi_{q,-}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (P_B |\psi_{q,+}\rangle - P_A |\psi_{q,+}\rangle). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Es decir, nuestros autoestados de borde son una pareja de combinaciones ortonormales de los estados de borde  $P_{A/B} |\psi_{q,+}\rangle$  que sí que tienen soporte único en cada tipo de átomo de la cadena. Es esta interacción entre los estados de borde la que provoca que su energía no sea nula.

## 2.3. Solución analítica del caso Opened-Cell

### 2.3.1. Estados de Bulk

Ahora pasamos a la cadena SSH de celda abierta. En este caso, en vez de anexar una celda a la derecha y otra a la izquierda, indexamos la celda de la izquierda como  $n = 0$ . En esta no está presente el átomo  $A$ , pero nosotros lo incluiremos como *átomo falso* para imponer las condiciones



de contorno. Lo mismo con el átomo  $B$  de la celda  $n = M$ , la última por la derecha (como ilustra la figura 2.1).

El procedimiento es exactamente igual que en el caso anterior, con la salvedad de las condiciones de contorno, que son

$$c_z^A(0) = 0, \quad c_z^B(M) = 0. \quad (2.25)$$

De esta manera, las funciones de onda quedan como

$$|\phi_{k,m,\pm}\rangle = A_k \sum_{n=0}^M |n\rangle \begin{pmatrix} \mp(-1)^m \sin(ka) \\ \sin(k(M-n)a) \end{pmatrix} \text{ con } A_k = \left( 2 \sum_{n=1}^M \sin^2(kna) \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

y con  $\bar{k} = ka$  cumpliendo la condición de cuantización

$$g(\bar{k}) = \bar{k}M + \theta_{\bar{k}} = m\pi \text{ con } m = 1, 2, \dots, M \quad (2.27)$$

donde

$$\tan(\theta_{\bar{k}}) = -\frac{\Delta \sin(\bar{k})}{1 + \Delta \cos(\bar{k})}. \quad (2.28)$$

De nuevo se espera un total de  $M$  estados (de  $\bar{k} = 0$  a  $\bar{k} = \pi$ ). Haciendo el mismo análisis que antes, se encuentra el siguiente valor crítico  $M_c$  de  $M$  (en este caso para  $\Delta < 1$ )

$$M_c = \frac{\Delta}{1 - \Delta} \quad (2.29)$$

y la siguiente casuística:

- Si  $\Delta > 1$ , o  $\Delta < 1$  y  $M < M_c$ , existen  $2M$  estados de bulk (con  $z = k \in \mathbb{R}$ ), como se espera.
- Si  $\Delta < 1$  y  $M > M_c$  tan solo existen  $2(M - 1)$  estados de bulk y por lo tanto nos faltan dos (que serán de borde).

La energía de estos estados tiene la misma expresión que en el caso de la celda cerrada:

$$\varepsilon_{k,\pm} = \pm t_1 \sqrt{1 + \Delta^2 + 2\Delta \cos(ka)}. \quad (2.30)$$

### 2.3.2. Estados de borde

Ahora nos situamos en el caso en el que  $\Delta < 1$  y  $M_c > M$ . Para calcular los estados de borde se procede exactamente como en el caso anterior. Las funciones de onda de los estados de borde en una cadena Opened-Cell son entonces:

$$|\psi_{q,\pm}\rangle = A_q \sum_{n=0}^M |n\rangle (-1)^n \begin{pmatrix} \mp \sinh(qa) \\ \sinh(q(M-n)a) \end{pmatrix} \text{ con } A_q = \left( 2 \sum_{n=1}^M \sinh^2(qna) \right)^{1/2}. \quad (2.31)$$

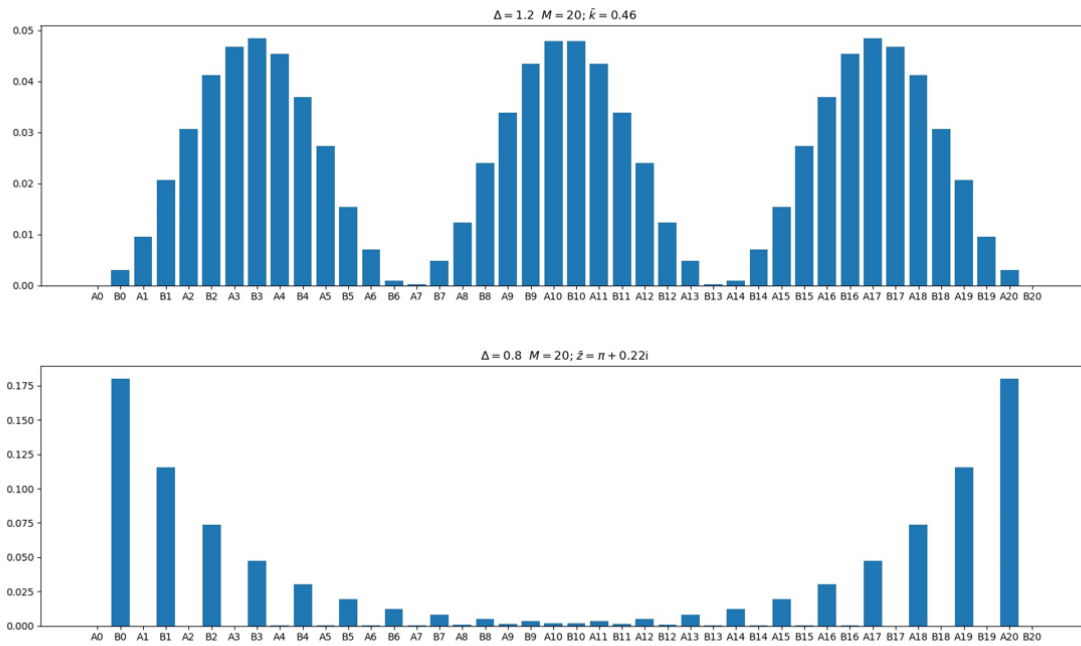
donde ahora se halla  $\bar{q} = qa$  como la solución de la ecuación (tras aplicar la restricción  $|\bar{q}| < -\log(\Delta)$ )

$$\tanh(\bar{q}M) = \frac{\sinh(\bar{q})}{\Delta - \cosh(\bar{q})}. \quad (2.32)$$

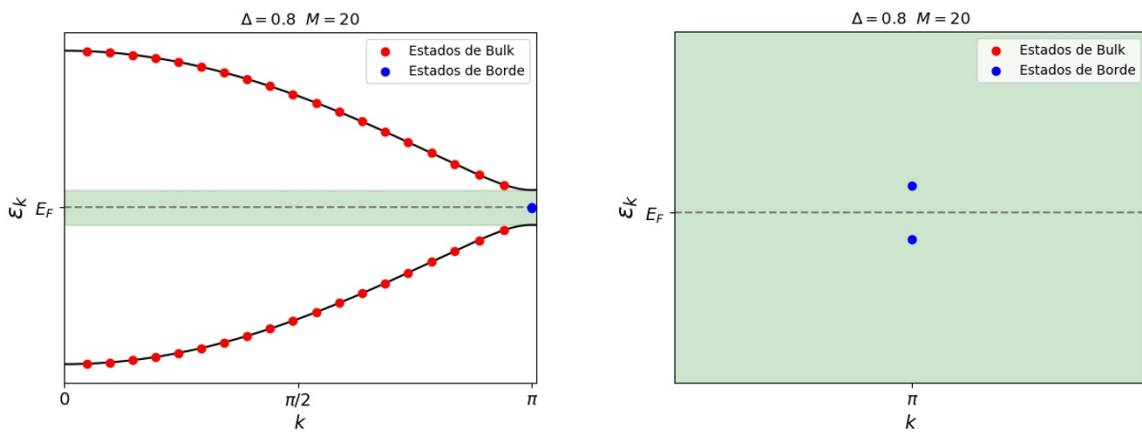
y la energía es:

$$\varepsilon_{q,\pm} = t_1 \sqrt{1 + \Delta^2 - 2\Delta \cosh(\bar{q})} \quad (2.33)$$

Podemos pintar las funciones de distribución de probabilidad 2.8 y la banda de energía 2.9.



**Figura 2.8:** Arriba la distribución de probabilidad de un estado de bulk y abajo de uno de borde de una cadena SSH de celdas abiertas con  $M = 20$ . En el eje horizontal tenemos las etiquetas de los átomos que la forman (los valores del eje y son entonces la probabilidad de encontrar al electrón en cada uno de ellos).



**Figura 2.9:** Estructura de bandas de una cadena SSH de Celdas Abiertas. En negro se pintan las bandas del caso en el que  $M \rightarrow \infty$  y se utilizan condiciones de contorno periódicas. La zona verde representa el gap de energía.

## 2.4. Robustez de los estados de borde: winding-number

Hasta el momento hemos tratado con una cadena SSH ideal, sin defectos. Sin embargo, estas condiciones son prácticamente irreproducibles en un laboratorio. El sistema se encontrará muy probablemente en contacto con algún medio o simplemente, podemos pensar que tiene algún defecto puntual: algún hueco o algún átomo que se ha intercambiado con los de la cadena. En todo este meollo, quizás las buenas propiedades de la cadena que hemos encontrado se echen a perder. Mismamente ¿seguirán existiendo los estados de borde?

Por como está planteado nuestro problema, vamos a tratar de acercarnos a una respuesta perturbando nuestro Hamiltoniano. Es decir, fijados unos valores previos de  $M$ ,  $t_1$  y  $t_2$ , vamos a introducir un ruido en las interacciones entre distintos átomos de la red (que siempre serán entre primeros vecinos) y en las energías on-site (que hasta ahora habíamos mantenido en  $\varepsilon_A = \varepsilon_B = 0$ ).

A partir de aquí, vamos a considerar tan solo la cadena SSH de celdas cerradas. Como hemos visto, las soluciones de la celda abierta son equivalentes a los de la celda cerrada, así que el análisis para este otro caso sería análogo. Además, podemos pasar de un caso a otro con tan solo intercambiar los valores de  $t_1$  y  $t_2$ .

### 2.4.1. Deformaciones adiabáticas del Hamiltoniano

En primer lugar vamos a definir **las deformaciones adiabáticas del Hamiltoniano** como aquellas que introducen cambios en sus parámetros tales que:

1. Son transformaciones continuas.
2. Las simetrías importantes del Hamiltoniano no se pierden (por ejemplo, la simetría quiral).
3. No se cierra el gap de energía.

La idea tras esto es agrupar Hamiltonianos en clases de equivalencia. Dos de ellos en la misma clase se supone que no darán lugar a soluciones cualitativamente distintas.

Podemos anticipar dos transformaciones en nuestro hamiltoniano de la cadena SSH que no son deformaciones adiabáticas. Por lo pronto, variar continuamente  $\Delta$  atravesando el umbral  $\Delta = 1$  significa haber abierto y cerrado el gap de energía (recordemos que en una cadena SSH existe

un gap de  $E_g = 2t_1 |1 - \Delta|$ ). Esto nos resulta familiar, pues sabemos que en el caso de celdas cerradas, mientras que si  $\Delta < 1$  no podemos encontrar estados de borde, valores de  $\Delta > 1$  hacen posible su existencia (condiciones sobre  $M$  aparte). Aquí encontramos una primera partición de los Hamiltonianos en dos clases de equivalencia.

Por otra parte, como se indicaba en el Apartado 2.1.1, introducir términos en el Hamiltoniano de bulk proporcionales a

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

implica romper su simetría quiral. Esto se traduce en introducir diferencias entre las energías on-site  $\varepsilon_A$  y  $\varepsilon_B$ .

### 2.4.2. Invariantes topológicos: winding number

Un invariante topológico es un número que permanece constante bajo deformaciones adiabáticas del Hamiltoniano, es decir, es el mismo para todos los Hamiltonianos pertenecientes a la misma clase de equivalencia. Como cualquier cantidad conservada en física se corresponde con una simetría del Hamiltoniano.

En este caso, no entraremos en detalle de como se encuentra que es el adecuado, pero el invariante topológico a considerar será el **winding number**  $\nu$  de  $d(k)$ .

Lo introducimos mediante un conocido resultado de variable compleja, del que omitimos la demostración. Sea  $C = \{z(t) \in \mathbb{C} / t \in [a, b] \subset \mathbb{R}\}$  una curva cerrada, es decir, cumpliendo que  $z(a) = z(b)$ . Entonces, el winding number de  $C$  es el número de vueltas que da alrededor del origen y viene dado por la integral de línea:

$$\nu = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{dz}{z}.$$

Pasamos a nuestro caso de interés. En primer lugar notamos que  $d(k) \in \mathbb{R}^3$  con  $k \in [-\pi, \pi]$  y componentes cartesianas

$$d_x(k) = t_1(1 + \Delta \cos(ka)), \quad d_y(k) = t_1 \Delta \sin(ka), \quad d_z(k) = 0.$$

Afortunadamente,  $d_z(k) = 0$  y podemos quedarnos con la proyección de  $d(k)$  al plano XY. Esto es importante, pues si no el winding number no está bien definido. Es decir, cuando el Hamiltoniano de bulk tiene términos proporcionales a  $\sigma_z$ , el valor de  $\nu$  no se puede determinar.

Queremos encontrar entonces las vueltas que da  $d(k)$  al origen cuando  $k$  varía en  $(-\pi, \pi)$ . Ya que  $\mathbb{C}$  es isomorfo a  $\mathbb{R}^2$ , podemos tomar  $\hat{d}(k) = d_x(k) - id_y(k)$  y este es igual a

$$\hat{d}(k) = t_1(1 + \Delta e^{-ika}) = t_1 f(k).$$

Además,  $f(k) = |f(k)| e^{-i\theta_k}$  donde

$$\tan(\theta_k) = \frac{\Delta \sin(ka)}{1 + \Delta \cos(ka)}.$$

Por lo tanto, estamos tratando con la curva

$$k = \{z \in \mathbb{C} / z = |f(k)| e^{i\theta_k} \text{ con } k \in [-\pi, \pi]\}$$

que sabemos que es cerrada ( $f(-\pi) = f(\pi)$ ). Aplicamos entonces el resultado:

$$\nu = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_k} \frac{dz}{z} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{f'(k)}{f(k)} dk = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} \left[ \frac{|f'(k)|}{|f(k)|} + i\theta'(k) \right] dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \theta'(k) dk$$

donde en la última igualdad hemos usado que  $|f(\pi)| = |f(-\pi)|$ . Por lo tanto, el winding number de  $d(k)$  viene dado por:

$$\nu = \frac{\theta_k(\bar{k} = \pi) - \theta_k(\bar{k} = -\pi)}{2\pi}.$$

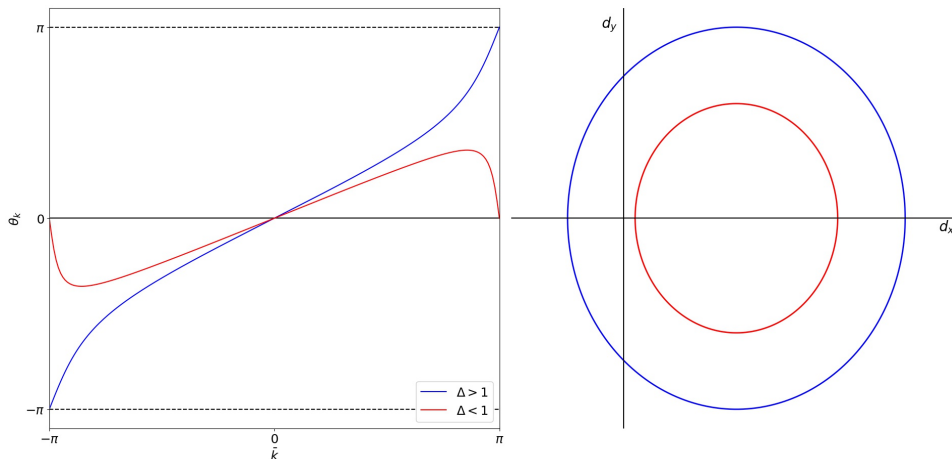
Atendiendo a la gráfica 2.10, tenemos que  $\nu$  toma dos posibles valores:

1.  $\nu = 1$  si  $\Delta > 1$ , cuando es posible la existencia de estados de borde (en cadenas de celdas cerradas).
2.  $\nu = 0$  si  $\Delta < 1$  y la existencia de estados de borde está prohibida (en cadenas de celdas cerradas).

De hecho, para  $M$  lo suficientemente grandes, tenemos garantizado que cuando  $\nu = 1$ , existen estados de borde. De esta manera, predecimos que si introducimos perturbaciones en el Hamiltoniano tal que  $\nu$  sigue valiendo 1 conservaremos los estados de borde. Ya podemos anticipar que

estas serán las variaciones (no demasiada bruscas) de las integrales de salto.

Sin embargo, cualquier perturbación que ponga en riesgo el valor de  $\nu = 1$ , o que impida su correcta definición, podrá llevarnos a soluciones sin estados de borde. Estas serán, por ejemplo, los cambios en las energías on-site.



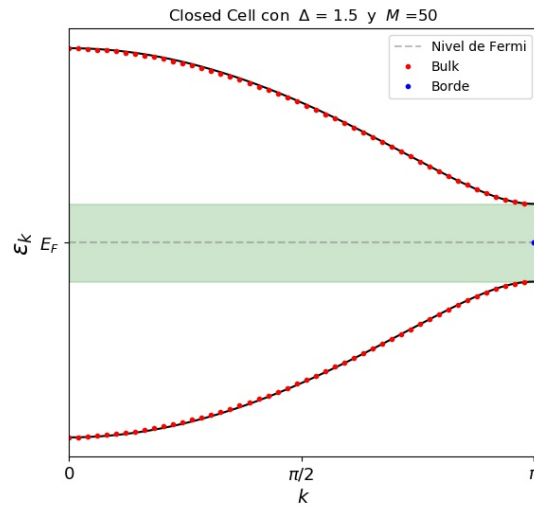
**Figura 2.10:** Gráfica de  $\theta_k$  para un valor de  $\Delta > 1$  y otro de  $\Delta < 1$ . A la derecha se representa para cada caso  $\vec{d}$ , se puede comprobar que el winding number coincide con lo esperado.

### 2.4.3. Ruido en las integrales de salto

En esta sección y la que sigue vamos a perturbar el Hamiltoniano de la cadena SSH de celdas cerradas que se mostró en la Sección 2.2 y encontraremos las energías resolviendo el problema de autovalores numéricamente. Esto se hace en el programa de Python *Perturbaciones SSH CeldaCerrada.py*.

Comenzamos fijando un valor de  $\Delta > 1$  y de  $M > M_c$  para asegurarnos la existencia de estados de borde en el caso en el que no perturbamos la cadena. Escogemos  $\Delta = 1.5$  y  $M = 50$ . En la figura 2.11 se muestra la estructura de bandas calculada numéricamente para este caso, que será nuestro punto de partida para estas dos secciones.

A continuación, vamos a introducir un ruido en las integrales de salto. Ahora vamos a considerar el Hamiltoniano



**Figura 2.11:** Estructura de bandas para una cadena SSH Closed Cell de  $\Delta = 1.5$  y  $M = 50$ . Se ha calculado numericamente.

$$H = \sum_{n=0}^M t_1^n (|n, B\rangle\langle n, A| + h.c.) + \sum_{n=1}^{M-1} t_2^n (|n+1, A\rangle\langle n, B| + h.c.). \quad (2.34)$$

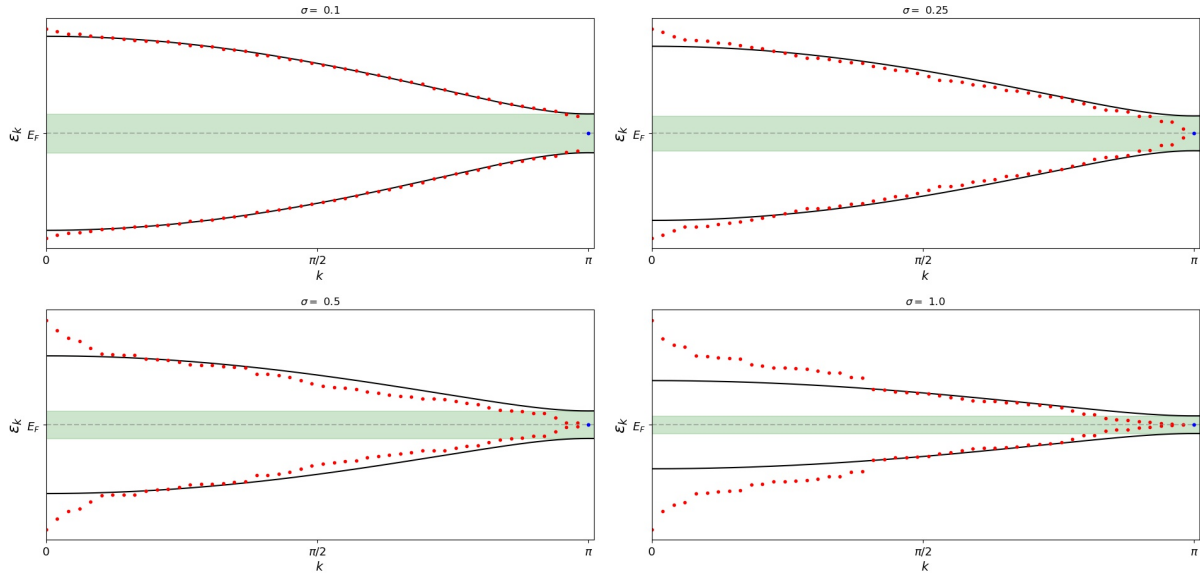
donde cada uno de los valores  $t_i^n$  ( $i = 1, 2$  y  $n = 1, 2, \dots, M$ ) será un valor distinto que extraeremos de una distribución normal de media  $t_i$ . La desviación estándar  $\sigma$  la vamos a ajustar nosotros a nuestro antojo. Claramente, si  $\sigma = 0$ , la distribución normal es degenerada en  $t_i$  y recuperamos el caso de partida.

En la figura 2.12 se muestran los resultados para cuatro valores distintos de la desvaición estándar. Si bien la estructura de bandas cambia según aumentamos  $\sigma$  (lo que resulta bastante intuitivo), vemos que los estados de borde originales (marcados con puntos azules) permanecen en su lugar, como habíamos anticipado: tienen protección topológica al no haberse violado la condición de  $\nu = 1$ .

#### 2.4.4. Variando las energías on-site

A continuación vamos a introducir también un ruido que sigue una distribución normal, pero en las energías on-site. Ahora el Hamiltoniano será



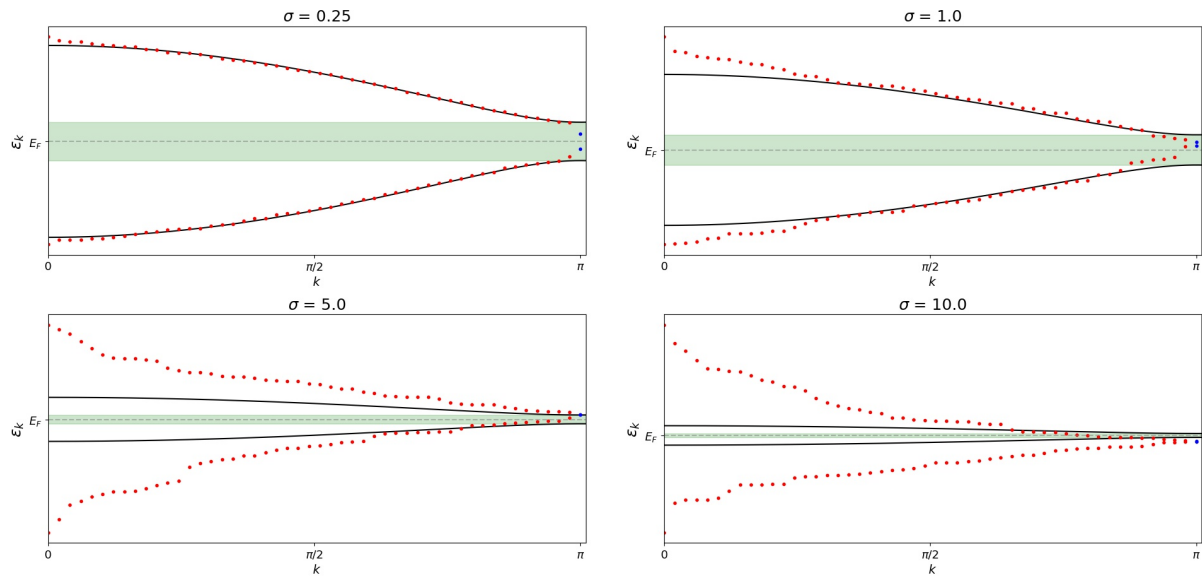


**Figura 2.12:** Estructura de bandas para una cadena SSH Closed Cell de  $\Delta = 1.5$  y  $M = 50$  donde se ha introducido un ruido normal en las integrales de salto.  $\sigma$  representa la desviación estándar.

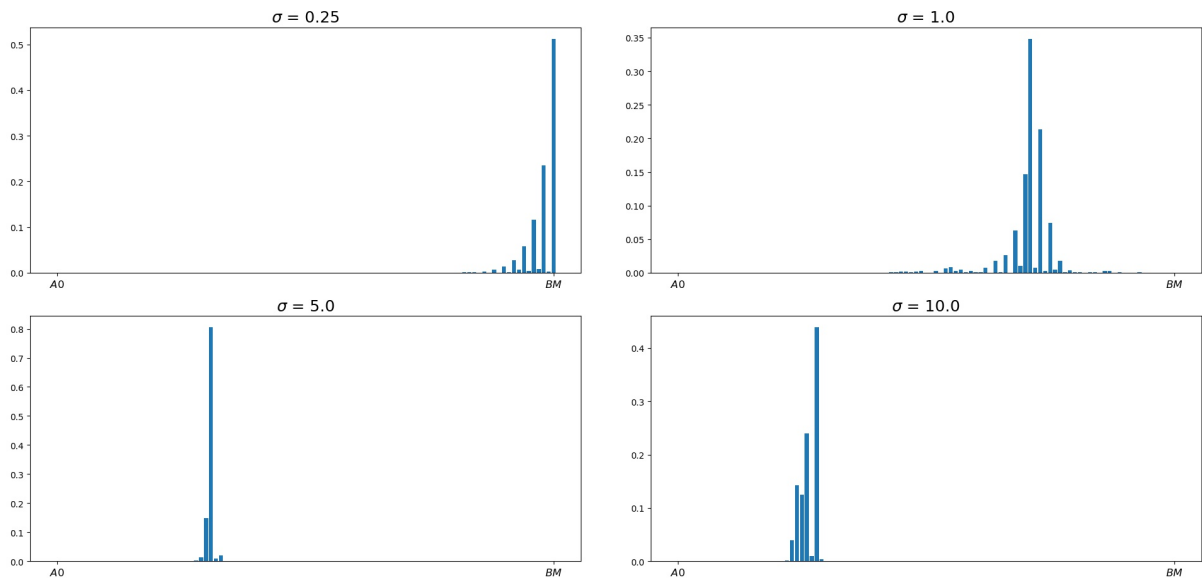
$$H = \sum_{n=0}^M (\varepsilon_A^n |n, A\rangle \langle n, A| + \varepsilon_B^n |n, B\rangle \langle n, B|) + t_1 \sum_{n=0}^M (|n, B\rangle \langle n, A| + h.c.) + t_2 \sum_{n=1}^{M-1} (|n+1, A\rangle \langle n, B| + h.c.). \quad (2.35)$$

Donde, tanto  $\varepsilon_A^n$  como  $\varepsilon_B^n$  toman valores de una distribución normal de media 0 y desviación estándar  $\sigma$ . En la figura 2.13 se muestran cuatro resultados para distintos valores de la desviación estándar. Se puede apreciar como, sobre todo al aumentar la desviación estándar, los estados de borde se desplazan de la energía de Fermi y llegan a salirse del gap de energía.

Es decir: dejan de ser estados de borde. En la figura 2.14 hacemos un plot de la distribución de probabilidad de estos mismos autoestados donde podemos ver como su distribución de probabilidad ya no se concentra en los extremos de la cadena.



**Figura 2.13:** Estructura de bandas para una cadena SSH Closed Cell de  $\Delta = 1.5$  y  $M = 50$  donde se ha introducido un ruido normal en las energías on-site.  $\sigma$  representa la desviación estándar.



**Figura 2.14:** Distribución de probabilidad de los antiguos estados de borde que en la figura 2.13 se marcan de color azul. En el eje horizontal tenemos las etiquetas de los átomos que la forman (los valores del eje y son entonces la probabilidad de encontrar al electrón en cada uno de ellos).

## Capítulo 3

# Ribbons de Grafeno

El objetivo de este capítulo es llegar a la solución analítica del espectro de las cintas de grafeno, como se hace en el paper que motiva este TFG [19]. Antes de meternos de lleno en el problema, se exponen las soluciones analíticas del modelo Tight-Binding para una lámina bidimensional de grafeno y las numéricas de los Ribbons infinitos, tanto Zig-zag como Armchair. Estos cálculos previos son necesarios para poder entender los resultados del caso finito. Por último, basándonos en lo que descubrimos en la cadena SSH, perturbaremos el Hamiltoniano de las cintas para comprobar la robustez de los estados de borde.

### 3.1. Solución analítica del modelo Tight-Binding para las láminas de grafeno bidimensionales.

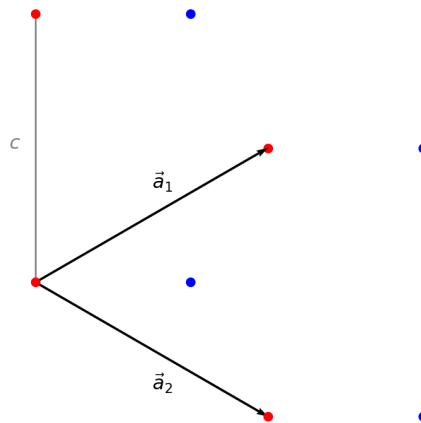
En primer lugar exponemos los autoestados y el espectro de una lámina de grafeno bidimensional, es decir, que se expande hacia el infinito en  $\mathbb{R}^2$ . Este caso se soluciona imponiendo condiciones de contorno periódicas vertical y horizontalmente. Consideraremos tan solo interacciones a primeros vecinos con un valor de la integral de salto  $t$ , que típicamente toma el valor de  $2.7 \text{ eV}$ .

Partiendo desde el principio, si  $a$  es la distancia entre primeros vecinos, entonces se toma  $c = 2a \sin(\pi/3)$  como constante de red y se define una red de Bravais generada por los vectores

primitivos

$$\vec{a}_1 = c \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = c \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ -1/2 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

y dos átomos de carbono  $A$  y  $B$  en el motivo, que en la celda que situamos en el origen se encuentran en  $r_A = 0$  y  $r_B = a\hat{u}_x$ .



**Figura 3.1:** Red cristalina del grafeno. Los átomos rojos son los que hemos etiquetado como  $A$  y los azules como  $B$ .

Por lo tanto, si se definen los vectores  $\vec{R}_{n_1, n_2} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$  con  $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$  (que son los vectores que van desde la celda del origen hacia el resto), podemos tomar como ansatz las funciones de onda

$$|\psi\rangle = \sum_R (|R, A\rangle, |R, B\rangle) \begin{pmatrix} c_A(R) \\ c_B(R) \end{pmatrix} = \sum_R (|R, A\rangle, |R, B\rangle) C_R \quad (3.2)$$

Donde se entiende que  $R$  recorre los valores de  $\vec{R}_{n_1, n_2}$  y por lo tanto  $|\vec{R}_{n_1, n_2}, A\rangle$  y  $|\vec{R}_{n_1, n_2}, B\rangle$  son los orbitales de los átomos de carbono en el motivo de la celda etiquetada con  $n_1$  y  $n_2$ . Se introduce el ansatz

$$C_R = e^{zR} C_0$$

con  $z = k + iq \in \mathbb{C}^2$  como ya es habitual en este tipo de problemas. Por la periodicidad del sistema en ambas direcciones, resulta que  $q = 0$ . No vamos a entrar en detalles del Hamiltoniano ni de la

resolución, pues será planteado para los casos de interés en las siguientes secciones. En cualquier caso, se toma el vector de onda  $k = (k_x, k_y) \in \mathbb{R}^2$  y se define el parámetro  $\Delta_{k_y} = 2 \cos(k_y c/2)$ .

Los coeficientes toman la expresión:

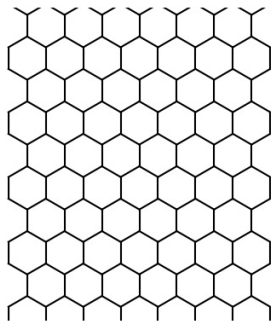
$$C_0^\pm = \begin{pmatrix} c_A(0) \\ c_B(0) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \pm e^{-\theta_k} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{con} \quad \tan(\theta_k) = \frac{\Delta_{k_y} \sin\left(\frac{\sqrt{3}k_x c}{2}\right)}{1 + \Delta_{k_y} \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x c}{2}\right)} \quad (3.3)$$

y las bandas de energía

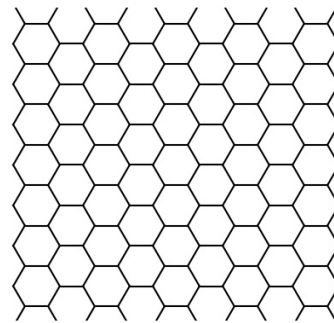
$$\varepsilon_\pm(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + \Delta_{k_y}^2 + 2\Delta_{k_y} \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x c}{2}\right)}. \quad (3.4)$$

### 3.2. Ribbons "infinitos" de Grafeno

Con ribbons infinitos de Grafeno nos referimos a las estructuras de grafeno que surgen al *recortar* las láminas bidimensionales de manera que quedan un ancho nanométrico pero un largo indefinidamente extenso. Típicamente se consideran dos tipos de ribbons según el eje del corte: Armchair y Zig-Zag.



**Figura 3.2:** Ribbons Armchair

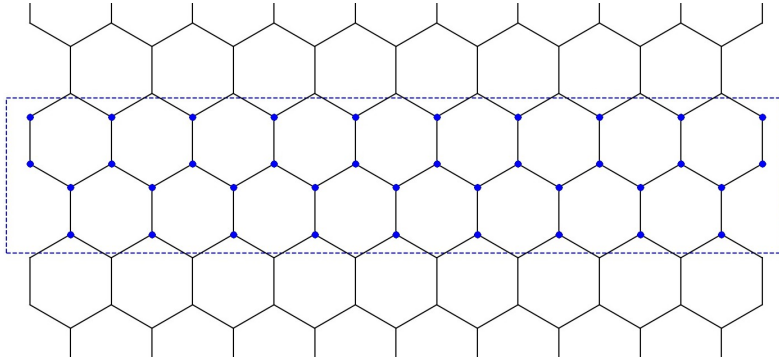


**Figura 3.3:** Ribbons Zig-Zag

En esta sección se resuelve numéricamente los modelos Tight-Binding de ambos.

### 3.2.1. Ribbons Armchair

Como se puede observar en la Figura 3.2, tenemos una estructura cristalina que se repite periódicamente en el eje vertical hasta el infinito. En primer lugar identificamos la celda unidad como la que se ve en la Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Celda unidad de un ribbon Armchair.

Como es típico en la literatura, definimos la anchura de los ribbons Armchair como el número de líneas dimeras, es decir, el número de rectas verticales que atraviesan a parejas de carbono. En la Figura 3.4 tenemos  $N_a = 19$  de estas y por lo tanto estaríamos tratando con un 19-AGNR (notar que este siempre debe ser impar). Etiquetamos los átomos dentro de esta celda de arriba a abajo y de izquierda a la derecha, empezando por el átomo superior sobre la primera línea dímica, que sera el átomo  $n = 1$  y acabando por el átomo inferior sobre la última,  $n = 2N_a$ .

Planteamos las ecuaciones del modelo Tight-Binding. Imponemos condiciones de contorno periódicas, de manera que escogemos una celda unidad arbitraria y la etiquetamos como la central ( $m = 0$ ) y construimos el Hamiltoniano de Bulk:

$$H(k) = H_{-1}e^{-ikd} + H_0 + H_1e^{ikd}$$

Donde  $d$  es la distancia entre celdas,  $k \in \mathbb{R}$  es el vector de onda y  $H_0$ ,  $H_1$  y  $H_{-1}$  son matrices  $2N_a \times 2N_a$  que contienen las interacciones entre átomos de una misma celda, las de los átomos de la celda central con los de la inferior y con los de la superior respectivamente.

Obtendremos  $2N_a$  bandas de energía  $\varepsilon(k)$  para cada distinto valor de  $k$ .

Pasamos a calcular las matrices  $H_i$ . En primer lugar notamos que podemos agrupar los átomos dentro de la celda unidad en  $\frac{N_a+1}{2} - 1$  sub-celdas de 4 átomos y una sub-celda a la derecha del

todo de tan solo 2 átomos. Esta observación resulta conveniente ya que nos permite escribir de estas matrices como productos tensoriales. Definimos el número  $M_a = \frac{N_a+1}{2}$ .

Determinemos  $H_0$ . Si nos fijamos primero en las primeras  $M_a - 1$  sub-celdas, es fácil ver que

$$H_{0,M_a-1} = \mathbb{I}_{M_a-1} \otimes \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 \\ t & 0 & t & 0 \\ 0 & t & 0 & t \\ 0 & 0 & t & 0 \end{pmatrix} + \mathbb{D}_{M_a-1}^l \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathbb{D}_{M_a-1}^u \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^\top$$

donde usamos las definiciones de  $\mathbb{D}_{M_a-1}^{l/u}$  que dimos en (2.5). A esta matriz faltan anexarle los dos átomos de la última subcelda, tras lo que obtendríamos:

$$H_0 = \left[ \begin{array}{c|c} H_{0,M_a-1} & Z \\ \hline R & S \end{array} \right] \quad \text{con} \quad Z = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ 0 & t \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad R = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ t & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}^\top \quad \text{y} \quad S = \begin{pmatrix} 0 & t \\ t & 0 \end{pmatrix}$$

(con  $Z$  y  $R^\top$  matrices  $(M_a - 1) \times 2$ ).

Siguiendo la misma estrategia, definimos

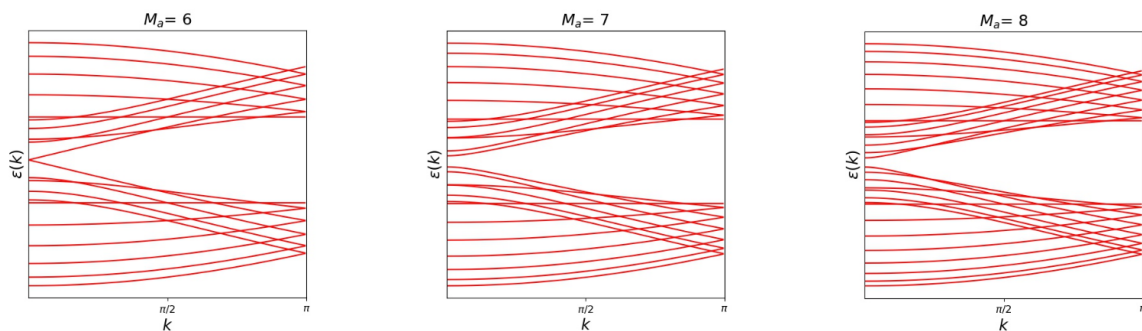
$$H_{1,M_a-1} = (\mathbb{I}_{M_a-1} + \mathbb{D}_{M_a-1}^l) \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

de manera que

$$H_1 = \left[ \begin{array}{c|c} H_{1,M_a-1} & K \\ \hline 0 & 0 \end{array} \right] \quad \text{con} \quad K = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ 0 & 0 \\ t & 0 \end{pmatrix}$$

Por otra parte, por la simetría del problema,  $H_{-1} = H_1^\top$ . Con esto, podemos diagonalizar el  $H(k)$  y obtener las bandas de energía. Esto lo hacemos en el programa de Python *Energia Ribbons Armchair.py* donde hacemos un malla de un número considerable de puntos en  $k$  para simular que es una variable continua.

Como se comentaba en la introducción, se encuentran tres casos. Sea  $p \in \mathbb{N}$ , si  $M_a = 3p$ , entonces existe un punto de contacto entre una de las bandas positivas con una de las negativas y el ribbon es metálico. Si  $M_a = 3p + 1$  o  $3p + 2$ , existe un gap de energía y el ribbon es aislante o semiconductor. Las bandas pueden observarse en las Figuras 3.5 .



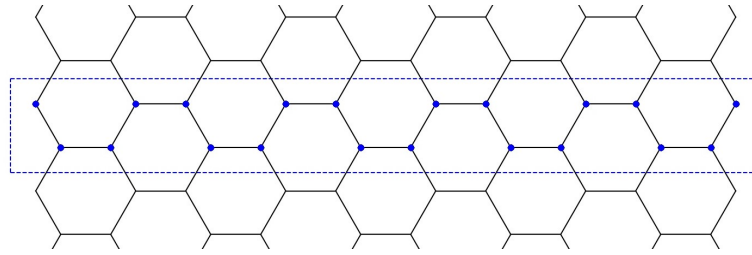
**Figura 3.5:** Bandas de energía de un tres ribbons armchair, de izquierda a derecha cumpliendo  $M_a = 3p, 3p + 1$  y  $3p + 2$ .

### 3.2.2. Ribbons Zig-zag

Para los ribbons Zig-Zag utilizamos la misma estrategia que con los ribbons armchair. En primer lugar tomamos la celda unidad que se ve en la Figura 3.6 .

Si nos fijamos, la celda unidad es de hecho una cadena monoatómica finita. Definimos la anchura del ribbon por  $M$ , el número de hexágonos que contamos horizontalmente, con lo que habrá un





**Figura 3.6:** Celda unidad de un ribbon Zig-Zag.

total de  $4M$  átomos en la celda unidad de un  $M$ -ZGNR. Cada uno de estos hexágonos representa una nueva sub-celda. Aprovechamos esto para definir nuestras matrices

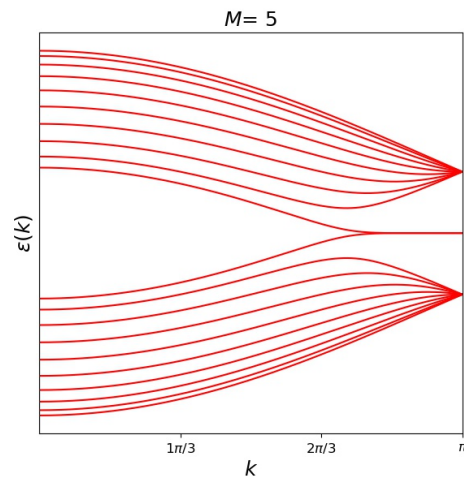
$$H_0 = \mathbb{I}_M \otimes \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 \\ t & 0 & t & 0 \\ 0 & t & 0 & t \\ 0 & 0 & t & 0 \end{pmatrix} + \mathbb{D}_M^u \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathbb{D}_M^l \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$H_1 = \mathbb{I}_M \otimes \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 \end{pmatrix} = H_{-1}^\top.$$

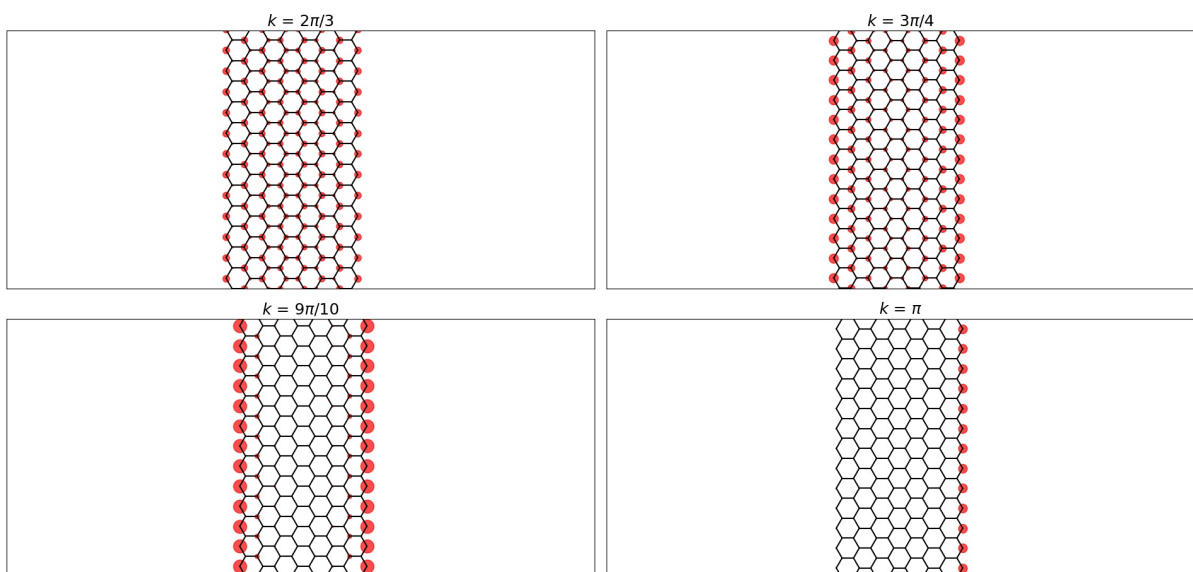
Construimos  $H(k)$  como en la sección anterior y diagonalizamos en el programa de Python *Energias Ribbons Zigzag.py*, de manera que obtenemos la estructura de bandas como se ve en la Figura 3.7. Aquí notamos que las bandas centrales se tocan y forman una banda plana que aparece a partir de aproximadamente  $k = 2\pi/3$ .

Ahora pintamos la probabilidad de encontrar al electrón en los distintos orbitales del ribbon. En concreto escogemos estados que se encuentran sobre la banda central. El resultado es la Figura 3.8. Como se puede observar, a medida que aumentamos  $k$  y penetramos en la banda plana (es decir según los estados se van acercando a la energía de Fermi), los electrones tienden a tener una mayor densidad de probabilidad en los extremos, dando lugar a estados de bordes. Cuando finalmente llegamos a  $k = \pi$ , nos encontramos con que el electrón está completamente localizado

en uno de los bordes (existe otro estado con  $k = \pi$  de la banda negativa en el que este estaría localizado en el extremo opuesto). .



**Figura 3.7:** Estructura de Bandas de un ribbon Zig-Zag.



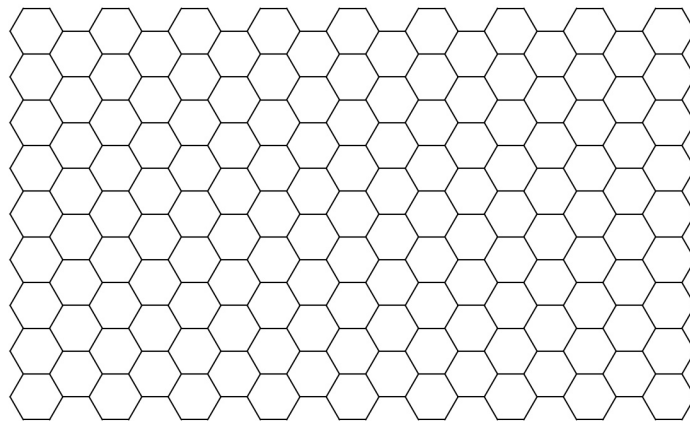
**Figura 3.8:** Distribución de probabilidad de la función de onda para varios valores de  $k$  en un ribbon Zig-Zag.

### 3.3. Solución analítica del modelo Tight-Biding para Cintas de Grafeno

#### 3.3.1. Planteamiento del problema y condiciones de contorno

A continuación pasamos a resolver analíticamente el problema central de este TFG: el modelo Tight-Binding para cintas de grafeno (Ribbons finitos de grafeno). Tomamos tan solo interacciones con primeros vecinos de integral de salto  $t$ .

Consideramos una cinta de grafeno como la que aparece en la Figura 3.9. Notamos que en este caso tenemos bordes horizontales de Armchair y verticales de Zig-Zag. Por lo tanto deberán de imponerse condiciones de contorno abiertas que además serán distintas en cada uno de los extremos.



**Figura 3.9:** Cinta de grafeno.

El ansatz que utilizaremos será 3.2, como el de una lámina de grafeno. Sin embargo, al tener condiciones de contorno abiertas y al introducir

$$C_R = e^{zR} C_0$$

nosotros deberemos de considerar que si  $z = k + iq$ , puede ocurrir  $q \neq 0$ . De todos modos,

vamos a proceder como en el capítulo de la cadena SSH, de manera que comenzaremos tomando  $z = k \in \mathbb{R}^2$ .

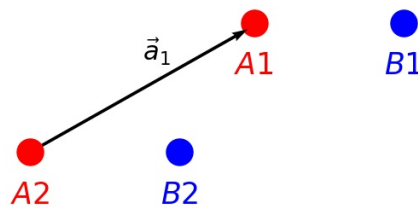
En primer lugar vamos a definir nuestra celda unidad. En este caso vamos a escoger una con 4 átomos en el motivo. Los vectores primitivos serán

$$\vec{v}_1 = c \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_2 = c \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

La celda contiene dos parejas de átomos  $A$  y  $B$  con las siguientes coordenadas

$$\begin{aligned} r_{A1} &= 0, & r_{B1} &= a\hat{u}_x \\ r_{A2} &= -(\vec{v}_1 + \vec{v}_2)/2, & r_{B2} &= -(\vec{v}_1 + \vec{v}_2)/2 + a\hat{u}_x \end{aligned}$$

Esto lo vemos ilustrado en la Figura 3.10 .

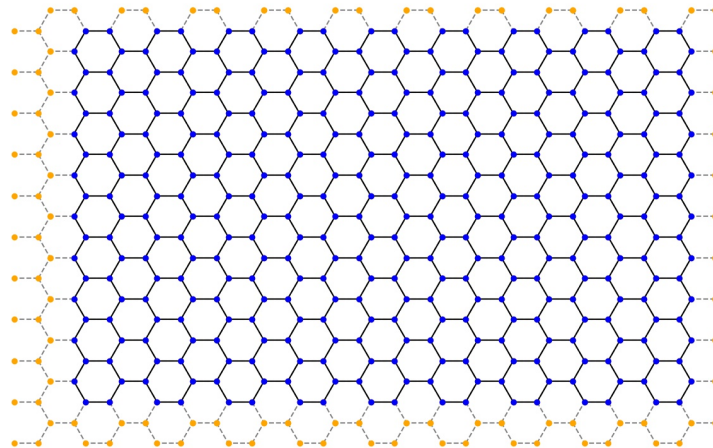


**Figura 3.10:** Celda unidad para las cintas finitas de grafeno

Sin embargo, notamos que con esta celda unidad y red de Bravais no podemos reproducir una cinta como la de la Figura 3.9. Por ello, introducimos, como en la cadena SSH, átomos *falsos*.

Definimos el número de celdas que contamos en sentido horizontal como  $M_x$  y en sentido vertical como  $M_y$ . En la Figura 3.9 tenemos un ribbon con  $M_x = 9$  y  $M_y = 10$ , lo que ocurre es que algunas de estas están incompletas. En la Figura 3.11 se muestran todos los átomos (*falsos* y *verdaderos*) de una cinta con el mismo número de celdas.

Fijémonos en esta imagen. En primer lugar notamos que en verdad tenemos  $M_x + 1$  celdas horizontales y  $M_y + 1$  verticales. Por lo tanto, podemos etiquetar las celdas con dos números



**Figura 3.11:** Cinta de grafeno con  $M_x = 9$  y  $M_y = 10$ . Los puntos amarillos representan átomos falsos y los azules los que verdaderamente pertenecen a la cinta.

$n_x = 0, 1, 2, \dots, M_x$  y  $n_y = 0, 1, 2, \dots, M_y$ . Así, los siguientes átomos son falsos:

- Todos los átomos en las celdas etiquetadas con  $n_y = 0$ .
- Los átomos  $A1$  y  $B1$  de las celdas etiquetadas con  $n_y = M_y$ .
- Los átomos  $A2, B2$  y  $A1$  etiquetados con  $n_x = 0$ .
- Los átomos  $B1$  etiquetados con  $n_x = M_x$ .

En estos puntos las funciones de onda de los electrones se debe anular. Esas son nuestras condiciones de contorno. Las incorporaremos una vez presentemos el ansatz en la siguiente sección. Por otra parte notar que con esto tendremos un total de  $2M_x(2M_y - 1)$  átomos de carbono en una cinta de grafeno.

Notamos que los vectores de onda van a sufrir reflexiones en los bordes de la cintas. A nosotros nos interesa diagonalizar el Hamiltoniano y obtener los autoestados de energías, por ello, unos párrafos más abajo propondremos un nuevo ansatz en el que cada uno de estos autoestados será una combinación lineal de los autoestados del problema de condiciones periódicas que con distintos  $k$ , tienen la misma energía. Para reducir el número de sumandos, vamos a hacer dos suposiciones

1. Las reflexiones de  $k$  con cualquiera de los cuatro bordes son colisiones elásticas. Por lo tanto, si  $k_i$  es el vector de onda incidente y  $k_i^{\parallel}$  y  $k_i^{\perp}$  son las componentes paralelas y perpendicular al borde, entonces el vector reflejado  $k_r$  cumplirá  $k_r^{\perp} = \pm k_i^{\perp}$  y  $k_r^{\parallel} = k_i^{\parallel}$  según el borde en el que rebote.
2. Los bordes se comportan como si formaran un rectángulo: las componentes perpendiculares y paralelas a estos serán las cartesianas  $x$  e  $y$  o viceversa.

Todo esto nos lleva a que por cada autoestado tan solo tendremos 4 sumandos en el ansatz. Es decir, si partimos de  $k = (k_x, k_y)$  tendremos una combinación lineal que involucrará a los estados correspondientes a  $k_{\pm, \pm} = (\pm k_x, \pm k_y)$ .

### 3.3.2. Solución analítica: Estados de Bulk

Pasamos a resolver el problema. El ansatz que propondremos será una combinación lineal de los autoestados de la lámina de grafeno al que le imponemos las condiciones de contorno abiertas.

En primer lugar, definimos los vectores

$$\vec{R}_j^{n_x, n_y} = c \begin{pmatrix} \sqrt{3}n_x \\ n_y \end{pmatrix} + \vec{d}_j, \text{ con } j = 1, 2.$$

donde  $\vec{d}_1 = 0$  y  $\vec{d}_2 = -(\vec{v}_1 + \vec{v}_2)/2$ . De esta manera,  $\vec{R}_j^{n_x, n_y}$  indica la posición de la pareja de átomos  $A_j$  y  $B_j$  en la celda determinada por los índices  $n_x$  y  $n_y$  (que recorren los naturales de 0 a  $M_x$  y de 0 a  $M_y$  respectivamente). Por lo tanto, separamos la suma de los autoestados de la lámina (3.2) en dos:

$$|\psi_{k, \tau}\rangle = \sum_R (|R, A\rangle, |R, B\rangle) C_R^{k, \tau} = \sum_{R_1} (|R_1, A\rangle, |R_1, B\rangle) C_{R_1}^{k, \tau} + \sum_{R_2} (|R_2, A\rangle, |R_2, B\rangle) C_{R_2}^{k, \tau} \quad (3.6)$$

donde se entiende que ahora  $R_j$  recorre todos los posibles valores de  $\vec{R}_j^{n_x, n_y}$  y  $\tau \in \{+1, -1\}$ .

Reescribimos los coeficientes  $C_R$  como

$$C_{R_j}^{k,\tau} = C_{R_j}^{k,\tau} = e^{ikR_j c} C_{k,\tau} = \frac{e^{ikR_j c}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \tau e^{-i\theta_k} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{con} \quad \tan(\theta_k) = \frac{\Delta_{k_y} \sin\left(\frac{\sqrt{3}k_x c}{2}\right)}{1 + \Delta_{k_y} \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x c}{2}\right)}.$$

Puesto que estos no cumplen nuestras condiciones de contorno abiertas, tomamos una combinación lineal de ellos. Como comentábamos antes, deben de haber contribuciones de los cuatro vectores  $k_{\sigma,\sigma'} = (\sigma k_x, \sigma' k_y)$  (donde  $\sigma, \sigma' \in \{+1, -1\}$ ). Consecuentemente, debemos tomar combinaciones de  $C_{R_j}^{k_{\sigma,\sigma'},\tau}$ :

$$\hat{C}_{R_j}^\tau = \sum_{\sigma,\sigma'} A_{\sigma,\sigma'} C_{R_j}^{k_{\sigma,\sigma'},\tau} = \sum_{\sigma,\sigma'} A_{\sigma,\sigma'} \frac{e^{ik_{\sigma,\sigma'} R_j c}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \tau e^{-i\theta_{k_{\sigma,\sigma'}}} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Vamos a simplificar estos coeficientes. Notamos que por la definición de  $\Delta_{k_y}$ , tenemos que  $\Delta_{\sigma' k_y} = \Delta_{-\sigma' k_y}$ . Por lo tanto, por como tenemos definido  $\tan(\theta_k)$ , tenemos que el valor de  $\theta_{k_{\sigma,\sigma'}}$  no depende de  $\sigma'$  y es fácil ver que, ya que  $\tan(\theta_{k_{\sigma,\sigma'}}) = -\tan(\theta_{k_{-\sigma,\sigma'}})$  y que la arcotangente es impar,  $\theta_{k_{+,\sigma'}} = \theta_{+k} = -\theta_{-k} = -\theta_{k_{-,\sigma'}}$ . Definimos el vector  $c_{\tau,\sigma}$  para aligerar la notación

$$c_{\tau,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \tau e^{-\sigma i\theta_k} \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Por otra parte la separación de variables nos garantiza que podemos definir el siguiente cambio  $A_{\pm,\pm} = A_{\pm x} A_{\pm y}$ . Si introducimos todo esto en (3.7):

$$\begin{aligned} \hat{C}_{R_j}^\tau &= C_{j,n_x,n_y}^\tau = \sum_{\sigma,\sigma'} A_{\sigma x} A_{\sigma' y} e^{ik_{\sigma,\sigma'} R_j c} c_{\tau,\sigma} \\ &= A_x A_y e^{ik_x(R_j \hat{u}_x)} e^{ik_y(R_j \hat{u}_y)} c_{\tau,+} + A_x A_{-y} e^{ik_x(R_j \hat{u}_x)} e^{-ik_y(R_j \hat{u}_y)} c_{\tau,+} \\ &\quad + A_{-x} A_y e^{-ik_x(R_j \hat{u}_x)} e^{ik_y(R_j \hat{u}_y)} c_{\tau,-} + A_{-x} A_{-y} e^{-ik_x(R_j \hat{u}_x)} e^{-ik_y(R_j \hat{u}_y)} c_{\tau,-} \\ &= \left( A_x e^{ik_x R_j, n_x} c_{\tau,+} + A_{-x} e^{-ik_x R_j, n_x} c_{\tau,-} \right) \cdot \left( A_y e^{ik_y R_j, n_y} + A_{-y} e^{-ik_y R_j, n_y} \right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde  $R_j \hat{u}_k = \vec{R}_j^{n_x, n_y} \hat{u}_k = R_{j, n_k}$  con  $k = x, y$ . Tomando las variables unitarias  $\bar{k}_x = \sqrt{3}k_x c$  y

$\bar{k}_y = k_y c$  hemos llegado a

$$C_{j,n_x,n_y}^\tau = C_{j,n_x}^\tau C_{j,n_y} \quad \text{con} \quad \begin{cases} C_{j,n_x}^\tau = A_x e^{in_x \bar{k}_x} e^{ik_x (\vec{d}_j \hat{u}_x)} c_{\tau,+} + A_{-x} e^{-in_x \bar{k}_x} c_{\tau,-} e^{-ik_x (\vec{d}_j \hat{u}_x)} \\ C_{j,n_y} = A_y e^{in_y \bar{k}_y} e^{ik_y (\vec{d}_j \hat{u}_y)} + A_{-y} e^{-in_y \bar{k}_y} e^{-ik_y (\vec{d}_j \hat{u}_y)} \end{cases} \quad (3.9)$$

Las funciones de onda serán

$$|\Psi_{k,\tau}\rangle = \sum_{j=1}^2 \left[ \sum_{n_x=0}^{M_x} \sum_{n_y=0}^{M_y} (|\vec{R}_j^{n_x,n_y}, A\rangle, |\vec{R}_j^{n_x,n_y}, B\rangle) C_{j,n_x}^\tau C_{j,n_y} \right]. \quad (3.10)$$

Ahora debemos imponer las condiciones de contorno para que nuestra función de onda se anule en los átomos falsos y con ello cuantizaremos  $k$  en ambas direcciones.

Comenzamos con la vertical:

$$\begin{aligned} C_{j=1,n_x,n_y=0}^\tau = 0 &\implies A_y = -A_{-y} \\ C_{j=1,n_y=M_y} = 2iA_y \sin(M_y \bar{k}_y) = 0 &\implies \bar{k}_y = \bar{k}_m = \frac{m\pi}{M_y} \quad \text{con } m = 1, 2, \dots, 2M_y - 1 \end{aligned}$$

Y tenemos  $2M_y - 1$  valores de  $k_y$ . Más tarde veremos que podemos quedarnos tan solo con los  $M_y$  primeros. Renombrando  $A_y \rightarrow 2iA_y$

$$C_{j,n_y} = \begin{cases} A_y \sin(\bar{k}_y n_y) & \text{si } j = 1 \\ A_y \sin(\bar{k}_y (n_y - 1/2)) & \text{si } j = 2 \end{cases}$$

hemos obtenido de regalo  $C_{j=2,n_y=M_y} = 0$ , que era otra condición necesaria

Pasamos a imponer las condiciones de contorno en el eje  $x$ . Notamos que  $C_{j,n_x}^\tau$  es un vector de componentes  $c_{j,n_x}^\tau(A)$  y  $c_{j,n_x}^\tau(B)$  que son los coeficientes correspondiente a los átomo  $A_j$  y  $B_j$  de esa celda. Pues bien, deben de cumplirse las condiciones de contorno

$$c_{j=1,n_x=0}^\tau(A) = c_{j=1,n_x=M_x}^\tau(B) = 0.$$

Estas junto a la expresión de  $C_{n_x}^\tau$  dada en (3.9) son las mismas que para una cadena SSH con



$2M_x$  celdas unidad. De hecho los resultados son, en cierto sentido, equivalentes:

$$c_{j=1, n_x=0}^\tau(A) = 0 \implies A_x = -A_{-x} e^{2i\theta_k}$$

$$c_{j=1, n_x=M_x}^\tau = \tau i \sqrt{2} A_x e^{-i\theta_k} \sin(\bar{k}_x M_x + \theta_k) = 0 \implies \bar{k}_x M_x + \theta_k = \alpha \pi \quad \text{con } \alpha = 1, 2, \dots, 2M_x$$

Por lo tanto tenemos que

$$C_{j, n_x}^\tau = \begin{cases} A \begin{pmatrix} -\tau \sin(\bar{k}_x n_x) \\ (-1)^\alpha \sin(\bar{k}_x (M_x - n_x)) \end{pmatrix} & \text{si } j = 1 \\ A \begin{pmatrix} -\tau \sin(\bar{k}_x (n_x - 1/2)) \\ (-1)^\alpha \sin(\bar{k}_x (M_x - (n_x - 1/2))) \end{pmatrix} & \text{si } j = 2 \end{cases} \quad (3.11)$$

Notar que también debe cumplirse que  $C_{j=2, n_x=0}^\tau = 0$  (si sustituimos estos valores en (3.11) se ve claramente que no se anula). Lo tenemos en cuenta al escribir el autoestado:

$$|\Psi_{k, \alpha, \tau}\rangle = A \sum_{n_x=0}^{M_x} \sum_{n_y=0}^{M_y} (|\vec{R}_1^{n_x, n_y}, A\rangle, |\vec{R}_1^{n_x, n_y}, B\rangle) \begin{pmatrix} -\tau \sin \bar{k}_x n_x \\ (-1)^\alpha \sin \bar{k}_x (M_x - n_x) \end{pmatrix} \sin(\bar{k}_y n_y)$$

$$+ A \sum_{n_x=1}^{M_x} \sum_{n_y=1}^{M_y} (|\vec{R}_2^{n_x, n_y}, A\rangle, |\vec{R}_2^{n_x, n_y}, B\rangle) \begin{pmatrix} -\tau \sin \bar{k}_x (n_x - 1/2) \\ (-1)^\alpha \sin \bar{k}_x (M_x - (n_x - 1/2)) \end{pmatrix} \sin(\bar{k}_y (n_y - 1/2)) \quad (3.12)$$

donde  $A$  es la constante de normalización

$$A = \left[ 2 \sum_{n_x=1}^{M_x} \sin^2 \bar{k}_x n_x \sum_{n_y=1}^{M_y} \sin^2 \bar{k}_y n_y + \sum_{n_x=1}^{M_x} \sin^2 \bar{k}_x (n_x - 1/2) \sum_{n_y=1}^{M_y} \sin^2 \bar{k}_y (n_y - 1/2) \right]^{1/2}.$$

Aquí nos damos cuenta de que la función de onda cumple  $|\Psi_{(\pi+\bar{k}_x, \pi+\bar{k}_y), \tau}\rangle = |\Psi_{(\pi-\bar{k}_x, \pi-\bar{k}_y), \tau}\rangle$  (una simple sustitución y un poco de *gimnasia trigonométrica* bastaría para demostrarlo). Es por ello, que si bien la zona de Brillouin es, en principio, de  $(\bar{k}_x, \bar{k}_y) \in (0, 2\pi] \times (0, 2\pi]$  y encierra los  $2M_x(2M_y - 1)$ , podemos aprovechar esta simetría para reducirla a  $(0, 2\pi] \times (0, \pi]$ , donde tan solo esperamos encontrar  $M_x(2M_y - 1)$  estados.

Para encontrarlos, definimos  $g(\bar{k}_x) = \bar{k}_x M_x + \theta_k$ , con lo que tiene que cumplirse que

$$g(\bar{k}_x) = \bar{k}_x M_x + \theta_k = \alpha\pi \quad \text{con} \quad \alpha = 1, 2, \dots, 2M_x \quad \text{y} \quad \tan(\theta_k) = \frac{\Delta_{k_y} \sin\left(\frac{\bar{k}_x}{2}\right)}{1 + \Delta_{k_y} \cos\left(\frac{\bar{k}_x}{2}\right)} \quad (3.13)$$

De esta manera, para cada uno de los  $M_y$  valores de  $k_y$ , podemos fijar  $\Delta = \Delta_{k_y}$  y haciendo los cambios de variable  $k = \bar{k}_x/2$  y  $M = 2M_x$ , habremos recuperado las condiciones de cuantización en  $k$  de  $M_y$  cadenas SSH de celdas abiertas (habría que darse cuenta también que para los puntos cumpliendo (3.13),  $\tan(\theta_k) = \tan(\alpha\pi - kM) = -\tan(kM)$ ).

Se sigue entonces la misma estrategia que en la cadena SSH de celdas abiertas. Para cada uno de los valores de  $\bar{k}_y = \bar{k}_m = m\pi/M_y$  con  $M = 1, 2, \dots, M_y - 1$  se toma el valor crítico de  $M_x$  como

$$M_c = \left\lceil \frac{\Delta_{\bar{k}_m}}{2(1 - \Delta_{\bar{k}_m})} \right\rceil.$$

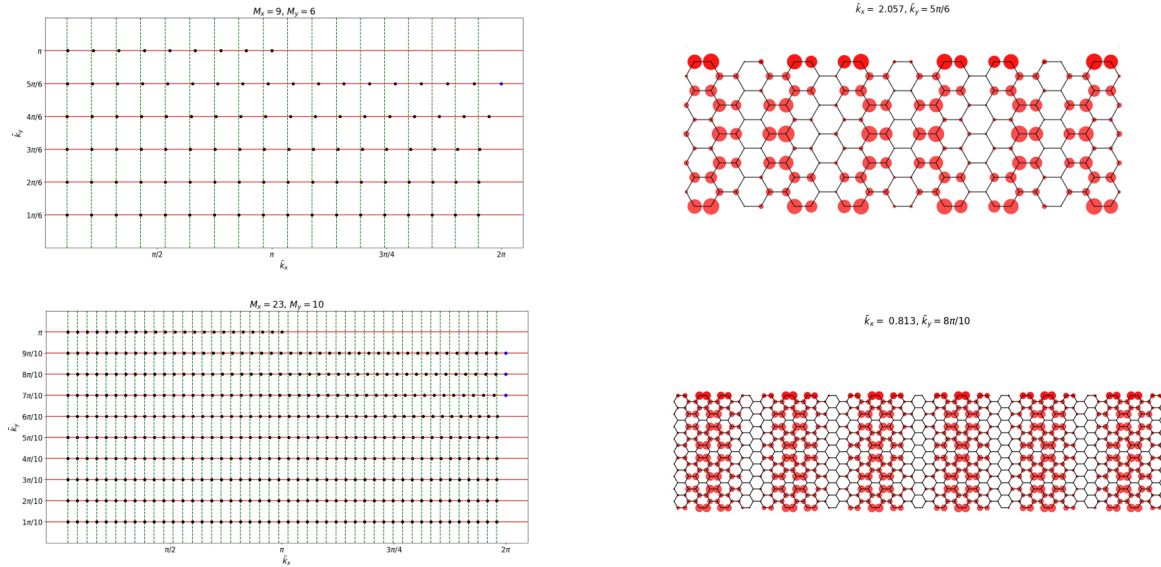
y para cada uno de estos valores deberían de encontrarse  $2M_x$  valores de  $\bar{k}_x = \bar{k}_m^\alpha$  cumpliendo (3.13). La casuística es la siguiente:

- Si  $\Delta_{\bar{k}_y} > 1$ , o  $\Delta_{\bar{k}_y} < 1$  y  $M_x < M_c$ , existen  $2M_x$  valores reales de  $\bar{k}_m^\alpha$  con  $\alpha = 1, \dots, 2M_x$  que forman los estados de Bulk  $(\bar{k}_m^\alpha, \bar{k}_m)$ .
- Si  $\Delta_{\bar{k}_y} < 1$  y  $M_x > M_c$  tan solo existen  $2M_x - 1$  estados de Bulk  $(\bar{k}_m^\alpha, \bar{k}_m)$  y por lo tanto nos falta un estado (dos en verdad).

Como en la cadena SSH, los estados que faltan serán los estados de borde que localizaremos en  $\bar{k}_x = 2\pi + iq$ . Por otra parte, cuando  $\bar{k}_y = \pi$  tan solo tenemos los valores de  $\bar{k}_x = n\pi/M_x$  con  $n = 1, \dots, M_x$  por haber recortado la primera zona de Brillouin. En la Figura 3.12 se representa la situación. Como vemos, nuestros estados de bulk se propagan por toda la longitud de la cinta.

### 3.3.3. Estados de Borde

Nos situamos ahora en el caso en el que  $\bar{k}_y = \bar{k}_m$  tal que  $\Delta_{\bar{k}_y} < 1$  y  $M_x > M_c$ , Es decir, existe un estado de borde. El procedimiento es idéntico al de una cadena SSH de celdas abiertas: tomamos



**Figura 3.12:** A la izquierda todos los estados  $\bar{k}$  de dos cintas distintas (del tamaño indicado). Los estados negros son estados de Bulk y los azules de borde y las líneas y rojas son tan solo una ayuda visual. A la derecha, para cada uno de los ribbons se representa el módulo cuadrado de la función de onda para un estado de borde de cada uno de los Ribbons (el diámetro de los círculos es proporcional al valor de dicho módulo en cada átomo).

$\bar{k}_x = 2\pi + iq_m$  y sustituimos en los coeficientes (3.9). Lo que se obtiene son las funciones de onda

$$\begin{aligned}
|\Phi_{m,\tau}\rangle = & A_q \sum_{n_x=0}^{M_x} \sum_{n_y=0}^{M_y} (|\vec{R}_1^{n_x, n_y}, A\rangle, |\vec{R}_1^{n_x, n_y}, B\rangle) \begin{pmatrix} -\tau \sinh q_m n_x \\ \sinh q_m (M_x - n_x) \end{pmatrix} \sin(\bar{k}_m n_y) \\
& + A \sum_{n_x=1}^{M_x} \sum_{n_y=1}^{M_y} (|\vec{R}_2^{n_x, n_y}, A\rangle, |\vec{R}_2^{n_x, n_y}, B\rangle) \begin{pmatrix} -\tau \sinh q_m (n_x - 1/2) \\ \sinh q_m (M_x - (n_x - 1/2)) \end{pmatrix} \sin(\bar{k}_m (n_y - 1/2))
\end{aligned} \tag{3.14}$$

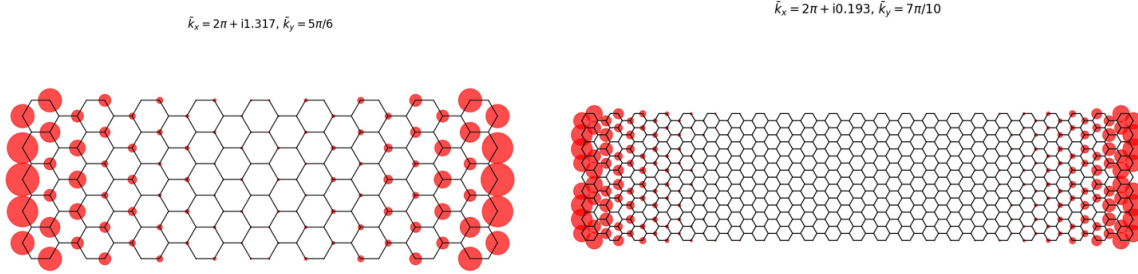
donde  $A_q$  es la constante de normalización

$$A_q = \left[ 2 \sum_{n_x=1}^{M_x} \sinh^2 q_m n_x \sum_{n_y=1}^{M_y} \sinh^2 \bar{k}_m n_y + \sum_{n_x=1}^{M_x} \sinh^2 q_m (n_x - 1/2) \sum_{n_y=1}^{M_y} \sinh^2 \bar{k}_m (n_y - 1/2) \right]^{1/2}.$$

en este caso debe cumplirse que  $|q_m| < 2 \log(1/\Delta_{\bar{k}_m})$  y su valor se obtiene de encontrar la raíz de la ecuación:

$$\tan(q_m M_x) = \frac{\Delta_{\bar{k}_m} \sin\left(\frac{q_m}{2}\right)}{1 + \Delta_{\bar{k}_m} \cos\left(\frac{q_m}{2}\right)}$$

Esta ecuación la resolvemos numéricamente. En la Figura 3.13 se muestran para dos cintas distintas, uno de estos estados donde podemos ver que, como en la cadena SSH, la distribución de probabilidad se concentra sobre los bordes laterales de la cinta.



**Figura 3.13:** Estados de borde de cintas de grafeno de  $M_x = 9$ ,  $M_y = 6$  (a la izquierda) y de  $M_x = 23$ ,  $M_y = 10$ , que se corresponden con los que se muestran en 3.12.

Para los ribbons de tamaño  $M_x = 23$  y  $M_y = 10$  se ve que existen un total de 3 estados de borde (son en realidad 6 como se comento anteriormente).

### 3.3.4. Relaciones de dispersión y gaps de energía.

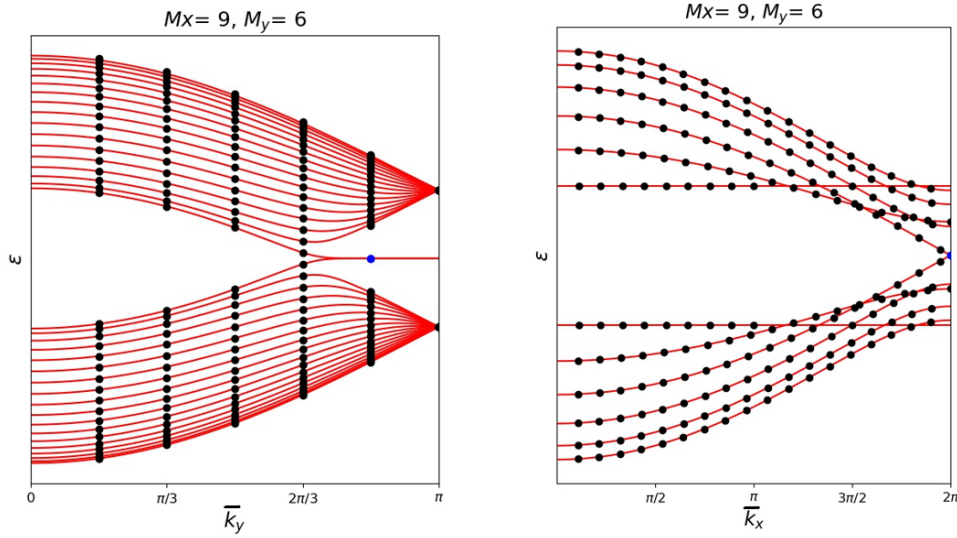
A continuación pasamos a discutir las relaciones de dispersión. Los estados de Bulk tienen la misma expresión para la energía que la lámina bidimensional de grafeno, es decir:

$$\varepsilon_\tau(\bar{k}_x, \bar{k}_y) = \tau t \sqrt{1 + \Delta_{\bar{k}_y}^2 + 2\Delta_{\bar{k}_y} \cos\left(\frac{\bar{k}_x}{2}\right)}. \quad (3.15)$$

Por otra parte, los estados de borde tienen energía

$$\varepsilon_\tau(\bar{q}_m, \bar{k}_m) = \tau t \sqrt{1 + \Delta_{\bar{k}_m}^2 - 2\Delta_{\bar{k}_m} \cosh\left(\frac{\bar{q}_m}{2}\right)}. \quad (3.16)$$

Evidentemente estas expresiones dan lugar a superficies de energía. Nosotros fijaremos una de las dos variables y dejaremos variar la otra. Puesto que los bordes verticales de la cinta son de tipo Zig-Zag, esperamos que al dejar fija  $k_x$  obtengamos energías que se sitúen sobre ribbons infinitos Zig-Zag de anchura  $M = M_x$  mientras que al mantener fijo  $k_y$  tengamos los puntos sobre las bandas de un ribbon Armchair de  $M_a = M_y$ . Es lo que se observa en las Figuras 3.14 .



**Figura 3.14:** Energía de los estados encontrados para una cinta de grafeno de  $M_x = 9$ ,  $M_y = 6$ , que se corresponden con los que se marcan en 3.12. En negro los estados de Bulk, en azul los de borde y en rojo las bandas de energía de los ribbons infinitos correspondientes.

Si recordamos el Apartado 3.2.1, para los ribbons Armchair existía un gap en  $k = \pi$  según el valor de su anchura (de  $M_a$  módulo 3). Viendo las bandas de energía, cabe preguntarse cuando obtendremos un gap de energía en  $\bar{k}_x = 2\pi$ .

Por ello, tomamos la expresión (3.15) y fijamos  $\bar{k}_x = 2\pi$ . El gap de energía será entonces la diferencia de energía  $E_g(\bar{k}_y) = |\varepsilon_+(2\pi, \bar{k}_y) - \varepsilon_-(2\pi, \bar{k}_y)|$ , que si se calcula es

$$E_g = 2t \left| 1 - \Delta_{\bar{k}_y} \right|.$$

De esta expresión deducimos que  $E_g = 0$  si y solo si

$$E_g(\bar{k}_y) = 0 \iff \Delta_{\bar{k}_y} = 1 \iff \cos(\bar{k}_y) = \frac{1}{2} \iff \frac{\bar{k}_y}{2} = \frac{\pi}{3}.$$

Recordando que  $\bar{k}_y = \bar{k}_m = m\pi/M_y$  con  $m \in \mathbb{Z}$ , tenemos que el gap de energía se cierra cuando

$$M_y = \frac{3}{2}m.$$

De lo que obtenemos dos conclusiones

1. Tenemos que las bandas positiva y negativa entran en contacto en el punto de la primera zona de Brillouin  $(\bar{k}_x, \bar{k}_y) = (2\pi, 2\pi/3)$ . En la lámina bidimensional de grafeno este es uno de los puntos donde sus bandas también se tocan: los **puntos de Dirac**.
2. Puesto que  $M_y \in \mathbb{N}$ , debemos de escoger un  $m \in 2\mathbb{Z}$ . Así que si  $M_y = 3p$  para  $p \in \mathbb{N}$ , no existe un gap de energía. Esta condición es la misma que con la anchura  $M_a$  de los ribbons Armchair.

En la Figura 3.14 se puede observar el caso en el que  $M_y = 3p$ .

Motivados por este resultado, calculamos los gaps de energía cuando  $M_y = 3p + 1$  y  $M_y = 3p + 2$ . Lo haremos minimizando  $E_g$ , es decir, buscando los valores de  $\bar{k}_m$  que más se aproximen a  $2\pi/3$ . Inspeccionando cada caso en particular tenemos que:

- Si  $M_y = 3p + 1$ , esto ocurre cuando

$$m = \frac{2(M_y - 1)}{3} \iff \bar{k}_m = \frac{2(M_y - 1)}{3M_y} \pi$$

y por lo tanto el gap de energía será de

$$E_g = 2t \left| 1 - 2 \cos \frac{\pi(M_y - 1)}{3M_y} \right|.$$

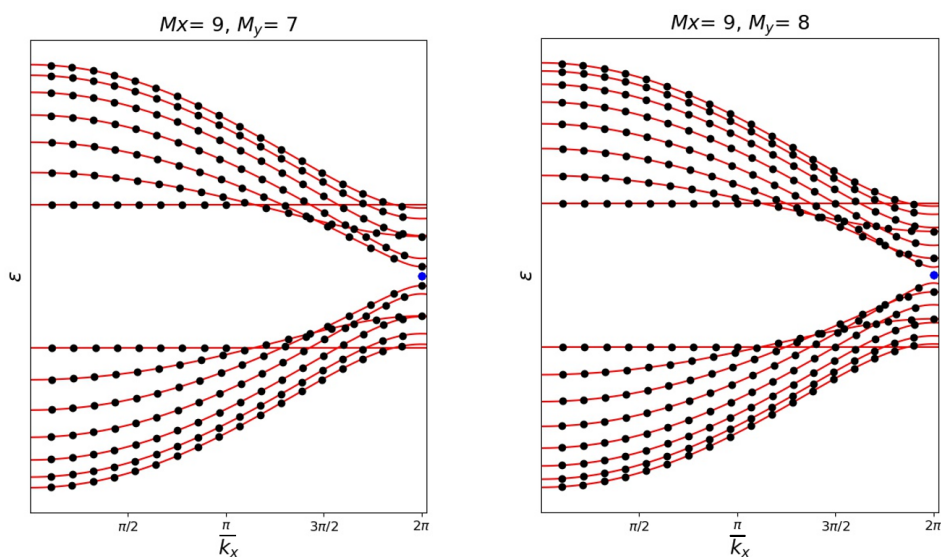
- Si  $M_y = 3p + 2$ , será cuando

$$m = \frac{2M_y - 1}{3} \iff \bar{k}_m = \frac{(2M_y - 1)}{3M_y} \pi$$

y entonces

$$E_g = 2t \left| 1 - 2 \cos \frac{\pi(2M_y - 1)}{6M_y} \right|.$$

En la Figura 3.15 se aprecia el gap de estos dos casos.



**Figura 3.15:** Bandas de energía en la dirección  $k_x$  del espacio recíproco de dos ribbons con  $M_y = 3p + 1$  y  $M_y = 3p + 2$ . En  $\bar{k}_x = 2\pi$  se aprecia el gap de energía y como el estado de borde (de color azul) se sitúa en su interior.

### 3.4. Perturbación del Hamiltoniano de los rectángulos de grafeno

En la Sección 2.4 fuimos capaces de introducir diferentes formas de ruido en el Hamiltoniano de la cadena SSH, clasificando gracias al winding number cuando estas perturbaciones ponían en peligro la existencia de los estados de borde. Para cerrar el trabajo trataremos de reproducir un estudio similar con las cintas de grafeno.

#### 3.4.1. Hamiltoniano de las cintas de grafeno: resolución numérica

En primer lugar es necesario dar con una expresión del Hamiltoniano. Primero reproducimos la cinta de grafeno a partir de una celda unidad. Se procede de la siguiente manera

1. Tomaremos la celda unidad que utilizamos cuando calculamos numéricamente el espectro de los ribbons Zig-Zag, representada en la Figura 3.6. La anchura será  $M = M_x$ .
2. Concatenaremos verticalmente  $M_y$  celdas unidad.
3. Para obtener la cinta, habrá que modificar la última de las celdas. En cada celda unidad, los átomos se sitúan sobre dos líneas horizontales imaginarias. Los de la superior de la última serán falsos.

Así planteado el problema, el Hamiltoniano será de dimensión  $4M_xM_y \times 4M_xM_y$

$$H = \begin{pmatrix} H_0 & H_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & H_{-1} & H_0 & H_1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & H_{-1} & \hat{H}_0 \end{pmatrix}$$

donde  $H_0$ ,  $H_1$  y  $H_{-1}$  son matrices de dimensión  $4M_x$ :

$$H_0 = \mathbb{I}_{M_x} \otimes \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 \\ t & 0 & t & 0 \\ 0 & t & 0 & t \\ 0 & 0 & t & 0 \end{pmatrix} + \mathbb{D}_{M_x}^u \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathbb{D}_{M_x}^l \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$H_1 = \mathbb{I}_{M_x} \otimes \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 \end{pmatrix} = H_{-1}^\top.$$

La matriz  $\hat{H}_0$  es también de dimensión  $4M_x$ , pero teniendo en cuenta que esta representa las interacciones de la celda que está por encima de las demás, deberemos quitar las que corresponden con los átomos falsos. Por lo tanto:



$$\hat{H}_0 = \mathbb{I}_{M_x} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 \\ 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

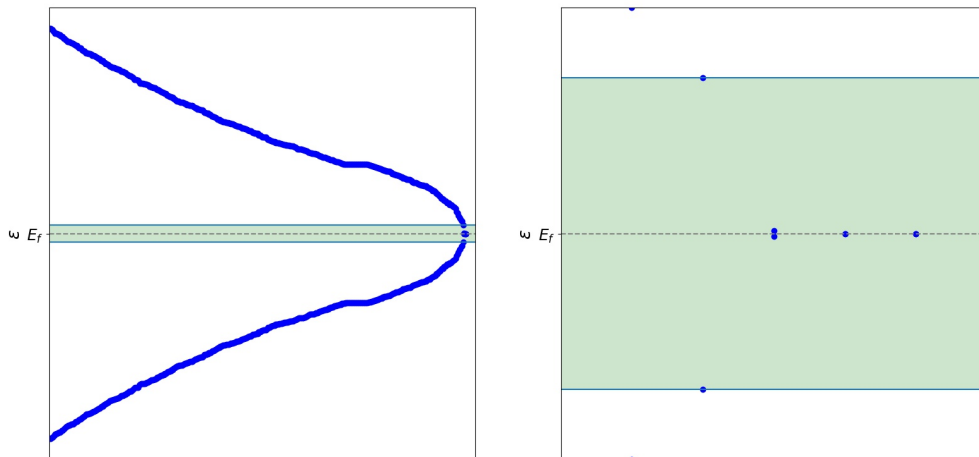
Ahora queremos resolver

$$H\vec{C} = \varepsilon\vec{C}$$

donde  $\vec{C} = (C_1, C_2, \dots, C_{2M_x(2M_y-1)})^\top$ . Las últimas  $4M_x$  componentes de este vector corresponden a la última celda unidad. De estas deberán ser nulas las de los átomos falsos. Estas son

$$C_{4M_x(M_y-1)+4k}, C_{4M_x(M_y-1)+(4m+1)} \text{ con } k = 1, 2, \dots, M_x; m = 0, 1, \dots, M_x - 1$$

Se diagonaliza el Hamiltoniano y para imponer que estos coeficientes son nulos, descartaremos los autovectores  $\vec{C}$  en los que alguno de ellos no lo sea. Al final deberemos de obtener un total de  $2M_x(2M_y - 1)$  estados, es decir, el mismo numero que de átomos en la cinta. Para toda esta sección vamos a trabajar con cintas de tamaño  $M_x = 23$  y  $M_y = 10$  cuyas soluciones ya se expusieron analíticamente anteriormente. En esta ocasión no podemos etiquetar las soluciones en  $k$ . Simplemente ordenamos las energías de menor a mayor y separáramos los autovalores positivos de los negativos. El resultado se encuentra en la Figura 3.16. Notamos que está presente el gap de energía y dentro de él, los 6 estados de borde que se predecían analíticamente en la Figura 3.12 (donde solo se mostraban 3 al haberse reducido la zona de Brillouin, como se explica en ese capítulo).



**Figura 3.16:** Espectro numérico de una cinta de grafeno con  $M_x = 23$  y  $M_y = 10$ . En verde se sombrea el gap de energía y a la derecha se hace zoom sobre los estados de borde.

### 3.5. Cambio en las integrales de salto en los bordes

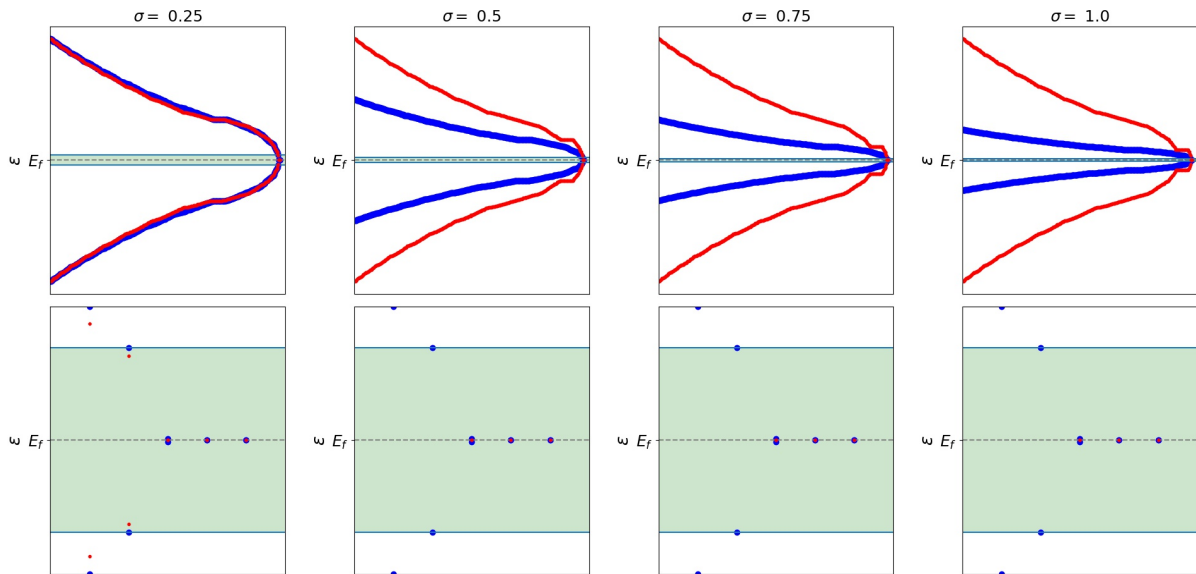
En esta ocasión tan solo introduciremos un ruido gaussiano en las integrales de salto de los bordes laterales de las cintas. Podemos pensarlo como que los enlaces con hidrógeno de estos átomos están perturbados por alguna interacción externa, quizás contaminación con el medio. Esperamos que los estados de borde permanezcan, como en la cadena SSH.

Estos elementos de matriz, que antes valían  $t$ , serán sustituidos uno a uno por valores extraídos de la distribución normal de media  $t$  y desviación estándar  $\sigma$ . En la Figura 3.17 se muestran los resultados. Se observa que los estados de borde permanecen, como era de esperar.

### 3.6. Perturbando las energías on-site

Introducir cambios en las energías on-site de la cadena SSH rompía la simetría quiral e impedía la buena definición del winding number, lo que indicaba que los estados de borde podrían perderse. Ya que hemos reconstruido las cintas como una concatenación de cadenas SSH, suponemos que aquí ocurrirá lo mismo.

En esta ocasión, sustituimos la diagonal de  $H$ , cuyos elementos eran igual a cero, por una

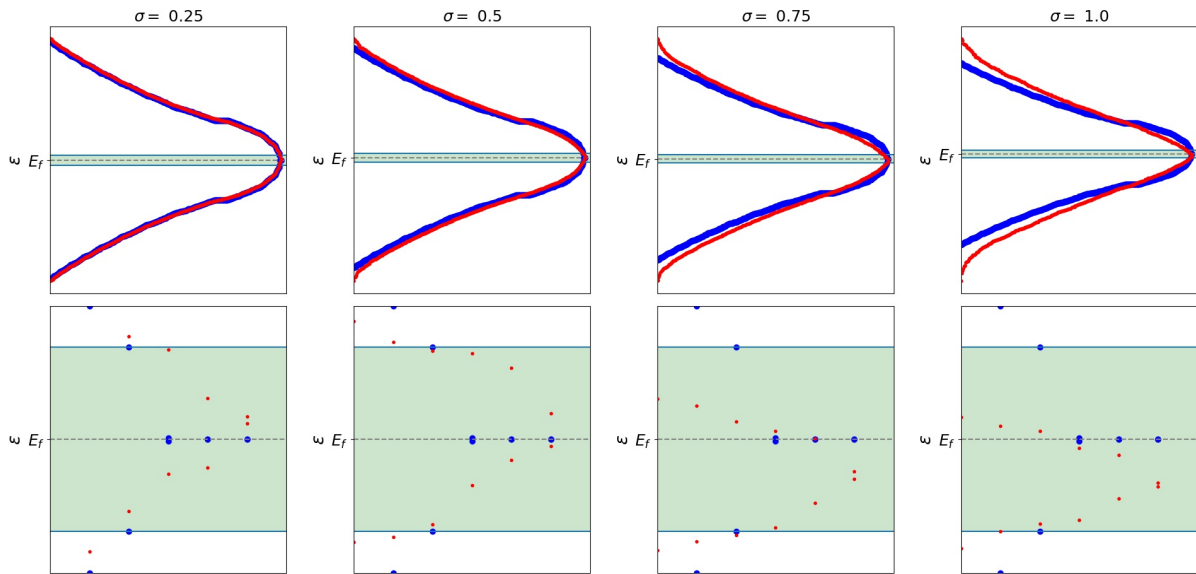


**Figura 3.17:** Espectro numérico de una cinta de grafeno con  $M_x = 23$  y  $M_y = 10$  al que le hemos introducido ruido en las integrales de salto. En rojo los espectros perturbados. Las imágenes inferiores son un zoom del espectro completo sobre los estados de borde.

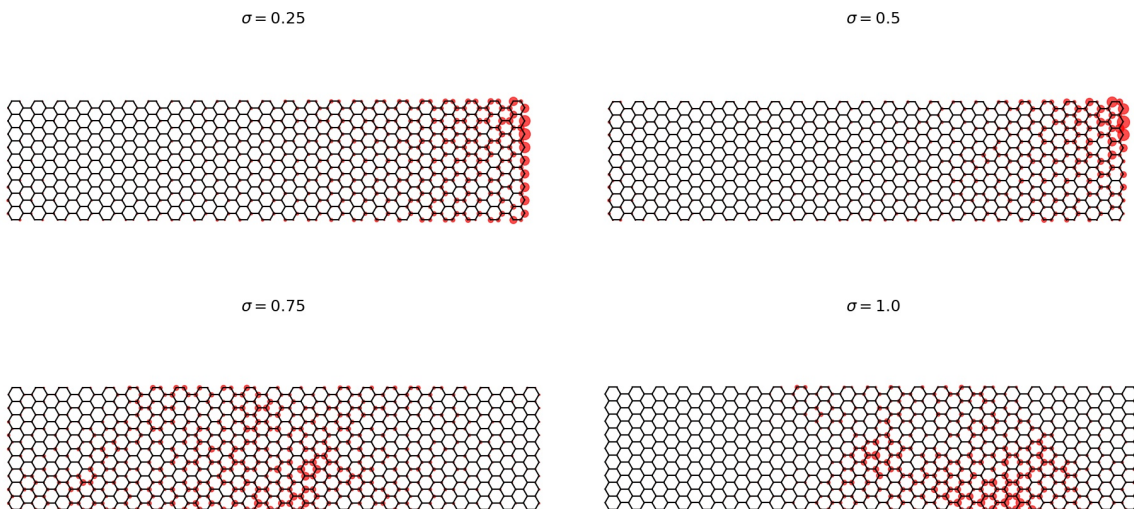
muestra de tamaño  $4M_x M_y$  de una distribución normal de media 0 y desviación estándar  $\sigma$ . En esta muestra vamos a sustituir los elementos que se correspondan con los átomos falsos por un 0. El resultado se muestra en la Figura 3.18. Como se esperaba, nos desviamos de la solución original y los estados de borde se desvanecen.

En la Figura 3.19 se ve como el estado de borde que aparece en 3.13 ahora se encuentra disperso por toda la cinta.

Con esto comprobamos que las condiciones para la robustez de los estados de borde coinciden con las de la cadena SSH: no se conservan al introducir cambios en las energías on-site (no podemos definir el winding number de la cadena SSH) pero sí si cambiamos las integrales de salto (en la cadena SSH se conserva el winding number).



**Figura 3.18:** Espectro numérico de una cinta de grafeno con  $M_x = 23$  y  $M_y = 10$  al que le hemos introducido ruido en las energías on site. En rojo los espectros perturbados. Las imágenes inferiores son un zoom del espectro completo sobre los estados de borde.



**Figura 3.19:** Hemos tomado el estado de borde que corresponde al que se muestra en la Figura 3.13 y hemos pintado su distribución de probabilidad tras introducir las perturbaciones que se muestran en la Figura 3.18.

## Capítulo 4

# Conclusiones

Se han visto satisfechos los objetivos de este trabajo. Hemos explicado los cálculos de las expresiones que aparecen en [19], llegando a las soluciones analíticas de las cintas de grafeno. Además hemos podido ver como este modelo se pone en común con uno en apariencia mucho más simple, el modelo SSH.

Con el acercamiento al modelo SSH, además, aún partiendo del modelo Tight-Binding, hemos ido más allá de lo aprendido en el curso de Física del Estado Sólido, acercándonos a un problema tan candente en la Materia Condensada como es el de los materiales topológicos y sus invariantes. Cabe pensar que, de haber dispuesto de más tiempo, este trabajo pudiera haberse ido por las ramas y entrar más a fondo en este terreno. Sin embargo no era el objetivo y además hubiera quedado un texto excesivamente extenso. Personalmente espero tener ocasión de volver a este tema en algún momento de mi vida académica. Y con esto paso a la primera persona del singular.

Cuando uno acaba el grado de Física, aún ve muy lejos poder enfrentarse a los problemas actuales de investigación. La mayoría de la física que se estudia en la carrera lleva, como poco, escrita unos 50 años. De entonces para acá sabemos que el panorama ha cambiado enormemente y que campos como la física de partículas o la física fundamental penden de teorías que no caben en el programa. La Materia Condensada no es una excepción. Como se comentaba en la Introducción, los materiales topológicos vienen cobrando el interés desde hace no más de medio siglo.

Aún así, considero que esto es un (pequeño) contraejemplo. El grafeno es un tema de actualidad científica y aquí he utilizado tan solo herramientas de la carrera para poder explicar lo que se

encuentra escrito. Es evidente que este trabajo se nutre también de los conocimientos que adquirí en las asignaturas del grado de Matemáticas (Variable Compleja, Topología, Análisis, Cálculo...).

Con todo, me sirve para quedarme satisfecho. Independientemente de por qué derroteros me arrastre de aquí en adelante, saber que he podido aplicar todo lo que llevo soportando estos cinco años de doble grado en algo tangible, es, como mínimo, un alivio. ¡Se acabó! Veremos cuál es la próxima, pues, como decía Kurt Vonnegut:

*"Somebody gets into trouble, then gets out of it again. People love that story.*

*They never get tired of it."*

# Bibliografía

- [1] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger. Solitons in polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 42:1698–1701, Jun 1979.
- [2] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82:3045–3067, Nov 2010.
- [3] A Yu Kitaev. Unpaired majorana fermions in quantum wires. *Physics-Uspekhi*, 44(10S):131–136, October 2001.
- [4] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71:622–634, May 1947.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [6] Fang S et al. Cao Y, Fatemi V. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 2018.
- [7] Mitsutaka Fujita, Katsunori Wakabayashi, Kyoko Nakada, and Koichi Kusakabe. Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7):1920, July 1996.
- [8] Takeshi Nakanishi Katsunori Wakabayashi, Ken-ichi Sasaki and Toshiaki Enoki. Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions. *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(5):054504, 2010. PMID: 27877361.
- [9] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, 54:17954–17961, Dec 1996.

- [10] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 97:216803, Nov 2006.
- [11] Li Yang, Cheol-Hwan Park, Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 99:186801, Nov 2007.
- [12] Rached Jaafar et al. Jinming Cai 1, Pascal Ruffieux. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466:470–473, 2010.
- [13] Drost R Halonen S Harju A Joensuu PM Sainio J Liljeroth P Kimouche A, Ervasti MM. Ultra-narrow metallic armchair graphene. *Nat Commun*, 6, 2015.
- [14] Xuelin Yao, Heng Zhang, Fanmiao Kong, Antoine Hinaut, Rémy Pawlak, Masanari Okuno, Robert Graf, Peter N. Horton, Simon J. Coles, Ernst Meyer, Lapo Bogani, Mischa Bonn, Hai I. Wang, Klaus Müllen, and Akimitsu Narita. N=8 armchair graphene nanoribbons: Solution synthesis and high charge carrier mobility\*\*. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(46):e202312610, 2023.
- [15] Junichi Yamaguchi, Hironobu Hayashi, Hideyuki Jippo, Akitoshi Shiotari, Manabu Ohtomo, Mitsuhiro Sakakura, Nao Hieda, Naoki Aratani, Mari Ohfuchi, Yoshiaki Sugimoto, Hiroko Yamada, and Shintaro Sato. Small bandgap features achieved in atomically precise 17-atom-wide armchair-edged graphene nanoribbons, 2019.
- [16] Néstor Merino-Díez, Aran Garcia-Lekue, Eduard Carbonell-Sanromà, Jingcheng Li, Martina Corso, Luciano Colazzo, Francesco Sedona, Daniel Sánchez-Portal, Jose I. Pascual, and Dimas G. de Oteyza. Width-dependent band gap in armchair graphene nanoribbons reveals fermi level pinning on au(111). *ACS Nano*, 11(11):11661–11668, October 2017.
- [17] Plumb NC Patthey L Prezzi D Ferretti A Molinari E Feng X Müllen K Pignedoli CA Fasel R. Ruffieux P, Cai J. Electronic structure of atomically precise graphene nanoribbons. *ACS Nano*, 6(8), 2012.
- [18] Talirz L. Pignedoli C. et al. Wang, S. Giant edge state splitting at atomically precise graphene zigzag edges. *Nat Commun*, 7, 2016.
- [19] A. García-Fuente, D. Carrascal, G. Ross, and J. Ferrer. Full analytical solution of finite-length armchair/zigzag nanoribbons. *Physical Review B*, 107(11), March 2023.