

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Augusto de Lelis Araújo

**Investigação dos estados topologicamente
protegidos em Siliceno e Germaneno**

**Uberlândia/MG
Setembro de 2014**

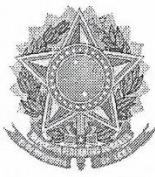
Augusto de Lelis Araújo

**Investigação dos estados topologicamente
protegidos em Siliceno e Germaneno**

Dissertação apresentada a coordenação do
programa de Pós-graduação em Física, do Instituto
de Física da Universidade Federal de Uberlândia,
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Física.

**Orientador:
Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt**

**Uberlândia
2014**



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**



AUGUSTO DE LELIS ARAÚJO

Dissertação apresentada a coordenação
do Programa de Pós-graduação em
física, do Instituto de Física da
Universidade Federal de Uberlândia,
para obtenção do título de Mestre em
Física.

Uberlândia, 02 de setembro de 2014.

BANCA EXAMINADORA

Fábio M. Souza

Prof. Dr. Fabricio Macedo de Souza
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Roberto Rivelino

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno
Universidade Federal da Bahia - UFBA

Mauro Schmidt

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt
Universidade Federal de Uberlândia

Dedicatória

“Dedico esta dissertação a minha família, em especial ao meu pai e minha mãe, dedico também aos meus irmãos, amigos e minha namorada, por estarem ao meu lado, me apoiarem e serem fiéis”

Agradecimentos

Em primeiro e especial lugar agradeço aos meus pais, Aparecida Maria de Lelis Araújo e Pedro Mazzariolli de Araújo, por terem me criado e me guiado neste mundo, me dado a educação a moral e os valores, sem os quais eu não teria desenvolvido a base e a determinação para ter chegado até este ponto. A minha mãe devo agradecer em especial as conversas, aos conselhos e a palavra de Deus que ela com tanta dedicação me ofereceu. Ao meu pai devo agradecer as diversas vezes em que ele me ensinou o valor do trabalho, a noção de que tudo deve ser feito com dedicação, respeito e honestidade; devo tudo a eles e a Deus.

Agradeço aos meus irmãos, Anna Beatriz Mazzariolli de Araújo, João Pedro Mazzariolli de Araújo e em especial ao meu irmão mais velho Guilherme de Lelis Araújo, pelo fato de termos nascido juntos, crescido, brincado e sido castigados, pelas brigas, pelas conversas, pelo conhecimento dividido e pelo simples fato dele existir.

Agradeço a minha namorada, melhor amiga, companheira para todas as horas, a mulher mais carinhosa, afetuosa, leal e inteligente que conheço: Lígia Carolina Borges Faria. Pelo apoio que ela tem me dado nestes últimos três anos, por me ouvir, respeitar e amar, pelas horas de conversa sem sentido, pelas brincadeiras e por todo o amor que ela me oferece.

Ao meu amigo Fernando Costa Basílio, por todas as horas que perdemos na biblioteca para resolver as listas de exercícios ou para estudar para as provas, pela aflição conjunta de saber se iríamos ou não passar em determinada disciplina, pelas horas em que nem queríamos saber de estudar e somente comer um lanche, pelas seções de cinema e videogame, pelas besteiras faladas juntas e por tudo o mais que os amigos servem.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt e aos demais membros do grupo de pesquisa (Grupo de Propriedades Eletrônicas e Magnéticas de Moléculas e Sólidos) neste trabalho, pelo apoio que eles me ofereceram, o conhecimento transmitido, pelos conselhos e a paciência para esclarecer minhas dúvidas.

Resumo

O objetivo principal deste trabalho é a investigação e obtenção dos estados topologicamente protegidos de superfície em nano-fitas criadas a partir das folhas de Germaneno e Siliceno. Estas folhas pertencem a classe dos Isolantes Topológicos e correspondem a monocamadas de átomos de Germânio e Silício, em um arranjo hexagonal que se assemelha a folha do Grafeno. Para esta investigação, realizamos um estudo das propriedades eletrônicas e estruturais destas folhas, bem como de suas respectivas nano-fitas, através de cálculos de primeiros princípios fundamentados na teoria do funcional da densidade (DFT). Nesta metodologia utilizamos a aproximação do gradiente generalizado (GGA) para a estimativa do termo de troca e correlação, e o método PAW para o potencial efetivo e a expansão em ondas planas dos orbitais de Kohn-Sham. Realizamos a simulação computacional com o auxílio do pacote VASP (Vienna ab-initio Simulation Package). Como ponto de partida para nossa pesquisa, utilizamos a metodologia da física do estado sólido com o intuito de descrever a estrutura cristalina das folhas, bem como seu espaço recíproco. Posteriormente analisamos as estruturas de bandas, a partir das quais muitas de suas propriedades podem ser visualizadas. Para esta tarefa, inicialmente procedemos à investigação da estabilidade destes sistemas via cálculos de energia total, obtendo o parâmetro de rede a que minimiza a energia do sistema. Obtivemos também a energia de corte Ec_{UT} utilizada em nossos cálculos, ou em outras palavras, a determinação do número de ondas planas necessárias para expandir as funções de onda eletrônicas no formalismo da DFT. Prosseguimos nosso estudo, com a criação e análise de duas distintas configurações de nano-fitas, uma que corresponde a um corte simples e direto da folha com terminação no padrão armchair, e a outra baseada em uma reconstrução destas bordas, que acaba por fornecer um sistema mais estável energeticamente. Posteriormente obtivemos as estruturas eletrônicas, e realizamos um estudo de sua variação em função da alteração da largura da nano-fita e a relaxação iônica de suas bordas. De certa maneira, modificamos os parâmetros acima, de forma a obter um sistema que nos fornecesse um gap nulo, ou pelo menos desprezível, bem como uma determinada configuração para a textura de spin, de modo a verificarmos a evidência de uma proteção topológica nos estados de superfície nestas nano-fitas.

Palavras-Chave: isolantes topológicos, estados topologicamente protegidos, proteção topológica, siliceno, germaneno, nano-fitas, cálculos de primeiros princípios.

Abstract

The main objective of this work is to research and obtain surface protected topological states in nano-ribbons created from the leaves of Germanene and Silicene. These sheets belong to the class of Topological Insulators and correspond to monolayers of germanium and silicon atoms in a hexagonal arrangement that is similar to the graphene sheet. For this investigation, we conducted a study of the electronic and structural properties of these sheets, as well as their respective nano-ribbons through first-principles calculations based on density functional theory (DFT). In this methodology we use the generalized gradient approximation (GGA) for estimating the exchange and correlation term, and the PAW method for the effective potential and the expansion of plane waves of the Kohn-Sham. We conducted a computer simulation with the aid of the package VASP (Vienna ab-initio Simulation Package). As a starting point for our research, we used the methodology of solid state physics in order to describe the crystalline structure of the leaves as well as their mutual space. Subsequently we analyze the band structure, from which many of its properties can be visualized. For this task, we initially proceeded to investigate the stability of these systems via total energy calculations, in turn obtaining the network parameters that minimizes the energy of the system. We also obtained the energy cutoff, EcUT used in our calculations, or in other words, determining the number of plane waves needed to expand the electronic wave functions on the DFT formalism. We continued our study, with the creation and analysis of two different configurations of nano-ribbons, one that corresponds to a straightforward cut of the sheet with the armchair termination pattern, and the other based on a reconstruction of those edges, which provide an energetically more stable system. Subsequently we obtained electronic structures, and conducted a study of its variation due to the change of the width of the nano-ribbon and ionic relaxation of its edges. In a way, we modified the above parameters in order to obtain a system that would give us a zero gap, or at least insignificant, as well as a specific configuration for the spin texture, in order to verify the evidence of surface protected topological states in these nano-ribbons.

Key words: topological insulators, topologically protected states, topological protection, silicene, germanene, nano-ribbons, first-principles calculations.

Sumário

Dedicatória: -----	04
Agradecimentos: -----	05
Resumo: -----	06
Abstract: -----	07
Introdução: -----	10

1 Isolantes Topológicos

1.1 Teoria de Bandas e o Estado Isolante: -----	12
1.2 Invariante Topológico: -----	13
1.3 Efeito Hall (EH): -----	16
1.4 Efeito Hall Quântico (QHE): -----	17
1.4.1 Estados de Borda no QHE: -----	19
1.5 Simetria de Reversão Temporal \mathfrak{S} : -----	22
1.6 IT e o seu Invariante Topológico: -----	25
1.7 Estados de borda topologicamente protegidos: -----	27

2 Teoria do funcional da Densidade – DFT

2.1 Equação de Schrödinger: -----	30
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer: -----	32
2.3 DFT – Teoria do Funcional da Densidade: -----	33
2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn (HK): -----	33
2.4 Equações de Kohn-Sham (KS): -----	37
2.5 Aproximações para o termo de troca e correlação: -----	41
2.5.1 Aproximação da Densidade Local - LDA: -----	41
2.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA: -----	43
2.6 Funções de Base – Expansão dos Orbitais de Kohn-Sham $\phi_i(r)$: -----	43
2.7 Método do Pseudo-potencial: -----	45
2.8 Método PAW: -----	47

3 Análise da Estrutura Cristalina do Siliceno e Germaneno

3.1 Descrição da Estrutura Cristalina: -----	48
--	----

4 Estrutura de Bandas do Siliceno e Germaneno	
4.1 Parâmetros utilizados pelo código computacional VASP: -----	54
4.2 Testes de Convergência: -----	57
4.3 Estrutura de Bandas das Folhas de Ge e Si: -----	59
4.3.1 Introdução – Estrutura de Bandas: -----	59
4.3.2 Procedimentos para o Cálculo (VASP): -----	60
4.3.3 Determinação das Bandas: -----	62
5 Estados Topologicamente Protegidos em nano-fitas de Siliceno e Germaneno	
5.1 Nano-fitas de Siliceno e Germaneno: -----	66
5.1.1 1º Zona de Brillouin das nano-fitas: -----	68
5.1.2 Relaxação da bordas: -----	71
5.2 Estrutura de Bandas das nano-fitas de Germaneno e Siliceno: -----	74
Siliceno: nano-fitas não reconstruídas -----	75
Siliceno: nano-fitas reconstruídas -----	78
Germaneno: nano-fitas não reconstruídas -----	80
Siliceno: nano-fitas reconstruídas -----	83
5.3 Textura de Spin: -----	86
5.3.1 Textura de Spin para a nano-fita de Germaneno: -----	87
n56: Relaxação de 1 camada atômica -----	88
n56: Relaxação de 2 camadas atômicas -----	90
6 Conclusões	94
Apêndice A: Operador de Reversão Temporal -----	96
A1: Demonstração que Θ , deve ser um operador anti-unitário: -----	96
A2: Forma funcional do operador Θ , para sistemas de spin $\frac{1}{2}$: -----	98
A3: Demonstração que $\Theta^2 = -1$: -----	101
Referências Bibliográficas: -----	102

Introdução

As folhas de Germaneno e Siliceno, apresentam uma grande similaridade com a folha de Grafeno, e se deve ao fato dos átomos de Ge, Si e C pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica (Grupo IVA), ou seja, eles apresentam configurações eletrônicas similares^[2]. No entanto, Ge e Si apresentam um maior raio iônico, além de que estes átomos apresentam essencialmente a hibridização sp^3 , enquanto a sp^2 é energeticamente mais favorável para átomos de C (mesmo este também apresentando as hibridizações sp e sp^3)^[3]. Como resultado, as camadas atômicas 2D de átomos de Si e Ge, estão previstas para terem uma estrutura cristalina de favos de mel (hexagonal) de baixo buckling (flambagem) para as suas estruturas mais estáveis, ou seja, são ligeiramente curvadas, com uma das sub-redes do retículo a ser deslocada verticalmente em relação à outra, formando uma configuração de treliça, enquanto o Grafeno apresenta uma configuração planar^[1]. Analogamente ao Grafeno, Siliceno e Germaneno também são classificados como semicondutores de gap nulo, com portadores de carga que se comportam como férmiuns de Dirac “sem massa”, uma vez que as bandas de valência e condução se cruzam ao nível de Fermi, com uma dispersão de energia linear.

O interesse em Siliceno e Germaneno iniciou-se justamente devido as pesquisas no Grafeno. Os pesquisadores começaram a questionar, se poderia existir outras estruturas que se assemelhassem ao Grafeno, tanto com relação a sua estrutura bidimensional quanto as características eletrônicas, e que além disto, poderia ser mais facilmente integrada a indústria eletrônica. O caminho mais curto para esta investigação foi à análise de seus parentes próximos na tabela periódica, ou seja, o Ge e Si. E como desejado, estes materiais são mais provavelmente favorecidos sobre o Grafeno, com relação a integração teórica em dispositivos baseados em Si (componente fundamental da tecnologia eletrônica atual), uma vez que o Grafeno é vulnerável a perturbações do substrato de suporte, devido à sua espessura de um único átomo^[2].

Além disto, nos últimos anos temos assistido a um grande aumento no estudo dos Isolantes Topológicos (IT), uma nova classe de materiais caracterizada por um gap no bulk (interior da amostra) e estados superficiais metálicos (sem gap) que não apresentam dissipação. Tanto o Siliceno quanto o Germaneno, foram verificados como pertencentes a classe dos Isolantes Topológicos e que descreveremos melhor ao longo desta dissertação. Baseado nos IT, muitos fenômenos intrigantes são previstos, tais como os efeitos magneto-

elétrico gigante e o aparecimento de férmons de Majorana^[3], o qual resultam em novos paradigmas para futura aplicação em dispositivos relacionados a spintrônica e computação quântica. Embora muitos materiais sejam teoricamente previstos para serem IT 2D, até agora somente os poços quânticos de HgTe/CdTe e InAs/GaSb foram verificados por meio de experimentos de transporte^[3]. Entretanto estes materiais enfrentam desafios particulares, como um gap muito pequeno no bulk (interior da amostra) e a incompatibilidade com os dispositivos convencionais de semicondutores. Portanto a pesquisa e desenvolvimento de IT 2D com gaps maiores do que os materiais comumente usados é indispensável para sua utilização prática.

Neste contexto o Grafeno poderia ser bem empregado, no entanto, sua aplicação prática como IT 2D é substancialmente prejudicada pelo seu gap extremamente baixo no bulk (10^{-3} meV). Enquanto isto, Siliceno e Germaneno se apresentam como melhores alternativas para a introdução dos IT na indústria eletrônica, ao apresentarem maiores gaps topologicamente não triviais; entretanto estes materiais ainda não foram fabricados experimentalmente. Uma das maneiras de introduzir estes materiais na indústria eletrônica, como por exemplo na fabricação de dispositivos integrados é por meio do corte da folha, originando as nano-fitas. Este procedimento entretanto, gera o confinamento quântico do sistema em uma direção, alterando drasticamente suas propriedades eletrônicas e consequentemente topológicas. Desta forma, por meio da análise de seus estados de superfície, desejamos verificar se as nano-fitas de Germaneno e Siliceno apresentam estados topologicamente protegidos, ou em outras palavras, se as nano-fitas ainda preservam características topológicas. Também desejamos verificar o efeito que modificações estruturais no sistema (alteração da largura da nano-fita e deformações da geometria das bordas), podem influenciar em suas propriedades. Estas características que são de crucial importância para a possível aplicação tecnológica destes materiais em spintrônica ou computação quântica.

Esta dissertação está organizado da seguinte forma, no capítulo 1 abordamos os principais conceitos relacionados a teoria envolvida nos isolantes topológicos, necessários para a descrição do sistema físico, no capítulo 2 apresentamos a metodologia teórica envolvida na descrição computacional do sistema, que é a teoria do funcional da densidade (DFT), nos capítulos 3, 4 e 5 efetuamos a análise das propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas de interesse neste estudo (folhas de Germaneno e Siliceno, bem como suas nano-fitas), cabendo ao capítulo 6 à conclusão e discussão acerca dos resultados obtidos.

Capítulo 1:

Isolantes Topológicos

Começaremos este capítulo fazendo uma revisão sobre a teoria de bandas e o estado isolante, e ao longo do capítulo um estudo da diferença entre isolantes triviais e os isolantes topológicos dentro do conceito da teoria de bandas.

1.1 Teoria de Bandas e o Estado isolante:

A teoria de bandas descreve os estados eletrônicos, ao explorar a simetria translacional do sistema no espaço dos momentos cristalinos \vec{k} (espaço recíproco), ou mais precisamente sobre a sua 1º Zona de Brillouin^[4]. Esta análise é realizada através da equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_k(\vec{r}) = E_{n,k} \psi_k(\vec{r})$$

Por meio de sua resolução, a estrutura de bandas será composta pelos auto-valores $E_n(\vec{k})$ da função de onda de Bloch; todos os valores distintos de $E_n(k)$ estão localizados dentro da 1º zona de Brillouin da rede recíproca. As energias associadas com o índice n variam continuamente com o vetor de onda k e formar uma banda de energia. Os auto-estados de Bloch $\psi_k(\vec{r})$, de acordo com o teorema de Bloch (homenagem a Felix Bloch), devem correspondem a uma função $u_{n,k}(\vec{r})$ que possui a periodicidade da rede cristalina $|u_{n,k}(\vec{r})\rangle = |u_{n,k}(\vec{r} + \vec{R})\rangle$, multiplicada por uma onda plana^[4]: $|\psi_{n,k}(\vec{r})\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |u_{n,k}(\vec{r})\rangle$

Na expressão acima para a equação de Schrödinger, o potencial $V(\vec{r})$ apresenta a simetria da rede cristalina a ser analisada (devido a sua invariância translacional), e o termo entre colchetes é denominado de operador Hamiltoniano de Bloch H , onde $H(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{R})$.

Na estrutura de bandas, os elétrons irão preencher primeiramente os estados de menor energia; o estado ocupado de mais alta energia será chamado de nível ou energia de Fermi. Perto do nível de Fermi, se a banda estiver parcialmente ocupada, teremos um estado metálico. Neste caso, quando um campo externo é aplicado ao sistema, o campo força os elétrons a afastar-se da posição de equilíbrio e ter uma quantidade de movimento total diferente de zero, formando um fluxo de corrente elétrica^[5].

Entretanto caso a banda esteja completamente cheia, e exista uma diferença de energia entre a banda de valência preenchida e a banda de condução não preenchida, teremos um estado isolante. Neste caso, um campo externo fraco não pode forçar os elétrons a se afastar dos estados ocupados para formar um fluxo de corrente elétrica. O tamanho do gap de energia serve como uma linha divisória entre materiais semicondutores e isolantes. Se o gap de energia for menor do que 4eV (aproximadamente), os elétrons poderão ser facilmente excitados da banda de valência para a de condução a temperaturas finitas (embora a banda totalmente preenchida não contribua para a condutividade elétrica à temperatura de zero absoluto). Assim, um material semicondutor apresenta um gap de energia menor do que um material isolante^[5].

Após caracterizado o estado isolante, daremos prosseguimento ao nosso estudo definindo o conceito de invariante topológico.

1.2 Invariante Topológico:

A Topologia é uma área da matemática considerada uma extensão da geometria, onde diferentes objetos podem ser agrupados em amplas classes (ou ordens) topológicas que se focam em distinções fundamentais entre as formas, sendo o principal conceito para este agrupamento a deformação suave do objeto.

Por exemplo, duas formas geométricas podem ser agrupadas na mesma ordem ou classificação topológica, caso sobre uma delas possa ser realizado um processo de deformação suave e contínuo, de forma que esta seja deformada na outra forma geométrica, entretanto, sem que ocorra o rasgo ou furo da superfície^[6]. Cada forma geometria agrupada em uma ordem topológica é caracterizada por um invariante topológico. O invariante topológico é uma quantidade ou propriedade dos sistemas agrupados em uma mesma classe topológica e que permanece invariante durante o processo de deformação, se distinguindo somente para sistemas que estejam classificados em outra ordem topológica. Nesta definição, podemos citar que a topologia de superfícies bidimensionais é classificada através da contagem do número de buracos que estas possuem, ou seja, o seu genus (G), também chamado de número de identificadores (o genus de uma superfície é uma função de sua topologia total), sendo este o seu invariante topológico.

Como exemplo, temos que a superfície de uma esfera é topologicamente equivalente à superfície de um cubo ou de uma pirâmide, pois uma pode ser deformada suave e continuamente na outra, sem criar buracos na superfície, e desta forma possuem o mesmo invariante topológico, que corresponde a $G = 0$. Similarmente temos que uma xícara de café é topologicamente equivalente a um toróide, pois ambas podem ser deformadas suavemente uma na outra e seu invariante topológico é dado por $G = 1$ (vide as figuras 1.1 e 1.2).

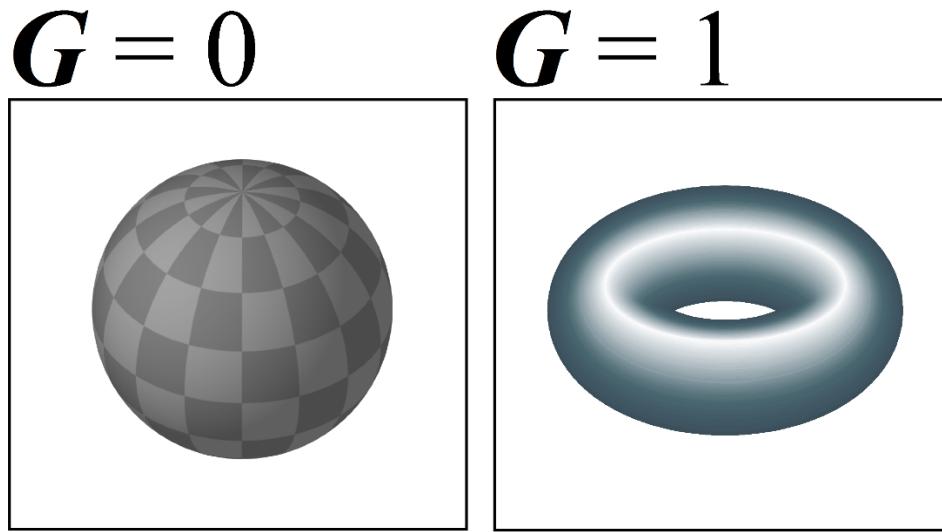


Figura 1.1: Caracterização topológica de uma forma geométrica de acordo com o seu genus (G). Figuras extraídas e adaptadas a partir da página eletrônica: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/93/Bluesphere.png> e da referência [7].

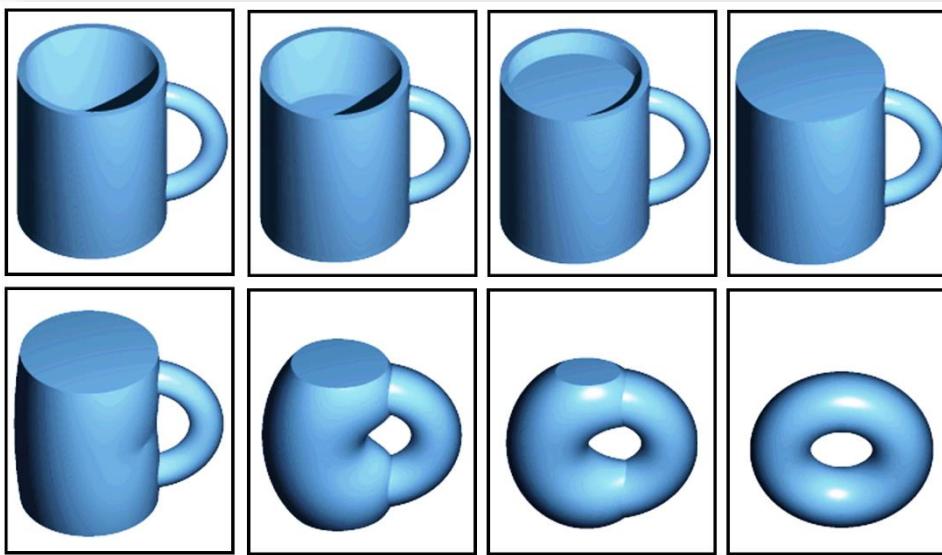


Figura 1.2: Ilustração esquemática do processo de deformação suave de uma xícara em um toróide. Figura extraída e adaptada a partir de uma gif encontrada na página eletrônica: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Topologia_\(matem%C3%A1tica\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/Topologia_(matem%C3%A1tica))

A generalização do conceito de topologia para um sistema físico, mais precisamente para o estado isolante, apresenta uma modificação conceitual, onde dois estados isolantes que sejam descritos por diferentes Hamiltonianos e que apresentem diferentes gaps de energia, podem ser classificados na mesma ordem topológica, caso sobre o Hamiltoniano de um destes estados isolantes possa ser empregada um processo de deformação adiabática, de forma que este seja deformado no Hamiltoniano do outro sistema, entretanto sem que ocorra o fechamento do gap de energia.

Nesta classificação, os materiais isolantes comuns, os semicondutores e até mesmo o vácuo (possuindo um gap de energia para a criação de um par elétron-pósitron, de acordo com a teoria quântica relativística de Dirac^[8]) apresentam uma topologia trivial. Enquanto que os estados que posteriormente iremos analisar neste texto, ou seja, o Efeito Hall Quântico (QHE) e o Isolante Topológico (IT) apresentam um topologia não trivial, sendo que ambas as classificações topológicas são distinguidas em função do seu correspondente invariante topológico.

Com base nesta definição, em uma interface que separe dois estados isolantes com diferentes topologias, um trivial e outro não trivial, os operadores Hamiltonianos que descrevem ambos os estados isolantes não podem ser conectadas adiabaticamente uma com a outra. Nesta situação deverá ocorrer um processo de fechamento do gap de energia, para que ocorra a alteração do seu correspondente invariante topológico, ou em outras palavras, da sua ordem topológica, dando origem aos estados condutores de superfície observados tanto no QHE como no IT.

Dando prosseguimento a nossa discussão, iremos traçar um histórico com alguns fatos da física que acabaram por cominar na definição e posterior verificação do estado conhecido como Isolante Topológico.

1.3 Efeito Hall (EH):

Como ponto de partida, mencionaremos o Efeito Hall (EH), descoberto em 1879 por Edwin Hall^[9]. Neste efeito uma amostra metálica, é submetida à ação de um campo elétrico longitudinal \vec{E} e de um campo magnético perpendicular \vec{B} , resultando em uma diferença de potencial transversal, chamada de voltagem Hall. Esta voltagem é gerada pela força de Lorentz $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v}_x \vec{B})$ experimentada pelos portadores de carga movimentando-se pela amostra, e resulta em um deslocamento destes entre suas extremidades, onde os portadores de carga com um determinado sinal como por exemplo os elétrons ($q = -e$) irão se deslocar para uma das extremidades, enquanto a outra extremidade apresentaria um acúmulo de cargas opostas (ver figura 1.3). Neste efeito é verificado que a condutividade Hall transversal σ_{xy} apresenta um comportamento linear em função da variação do campo magnético aplicado.

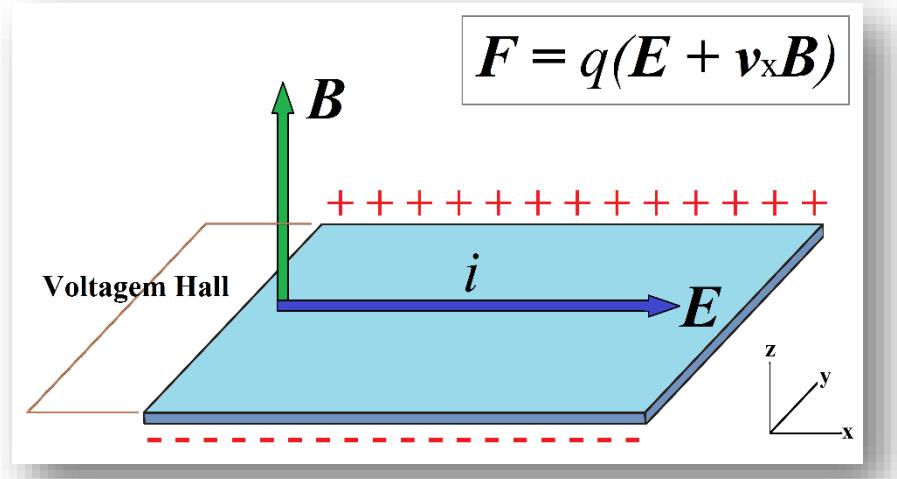


Figura 1.3: Diagrama da montagem experimental do efeito Hall.

Outra importante fato para nossa análise histórica e que devemos mencionar, refere-se a uma tarefa recorrente na Física da Matéria Condensada, que tem sido a descoberta e classificação de novas fases da matéria. Durante muito tempo esta classificação foi desempenhada por meio do conceito de quebra de simetria, em que uma transição de fase ocorre quando uma das simetrias do sistema físico é espontaneamente quebrada^[10].

A teoria que descreve transições de fase como estas, denomina-se teoria de Landau-Ginzburg^[10]. E por meio deste esquema teórico, diversas fases podem ser bem descritas, a tornando uma das grandes conquistas da Física da Matéria Condensada. Entretanto apesar de bem sucedida, foi descoberto um novo estado da matéria que não apresentava nenhuma quebra de simetria e por isso não podia ser descrito por esta teoria. Este é o estado característico do Efeito Hall Quântico (QHE)^[9].

1.4 Efeito Hall Quântico (QHE):

Um século após a constatação do EH, o QHE foi verificado experimentalmente por Klaus von Klitzing, G. Dorda e M. Pepper em 1980, em uma amostra 2D de elétrons (MOSFET: Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) submetida a temperaturas do hélio líquido (por volta de 4K) e intensos campos magnéticos (variando até a ordem de 15T)^[9].

Como resultado verificou-se analogamente ao Efeito Hall, que o interior da amostra tornou-se isolante, e que uma corrente elétrica passou a ser transportada ao longo de sua borda, sendo o fluxo desta corrente unidirecional e não apresentando dissipação. Entretanto neste experimento, constatou-se que diferentemente ao que ocorre no Efeito Hall onde a condutividade transversal apresenta um comportamento linear com a variação do campo magnético, que no QHE esta passa a ser quantizada em patamares de e^2/h (de acordo com a expressão abaixo e a figura 1.4), um resultado totalmente inesperado e não previsto classicamente.

$$\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h}, \text{ onde } n = 0,1,2,3,\dots$$

Esta quantização é uma característica bastante peculiar, pois ocorre em um fenômeno de muitos corpos para diferentes materiais, apesar das diferenças que deveríamos esperar entre as diversas amostras.

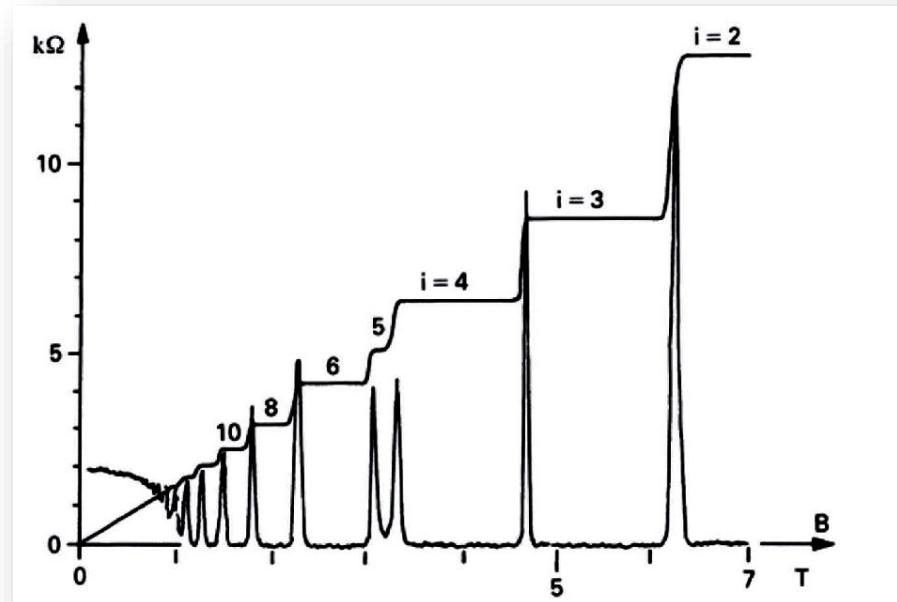


Figura 1.4: Gráfico experimental obtido por Klitzing, que demonstra a quantização da resistência Hall (essencialmente a variável recíproca da condutividade) em função do campo magnético aplicado. Os patamares correspondem à resistência Hall quantizada, enquanto os picos à resistência longitudinal.

Figura extraída da página eletrônica: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1998/press.html

Além de render a Klaus von Klitzing o prêmio Nobel de Física de 1985, o QHE gerou uma demanda por explicações teóricas que englobassem a quantização da condutividade transversal e como uma quantização tão robusta poderia se manifestar em experimentos realizados em circunstâncias variadas.

A resposta a este problema se deu justamente com a introdução das noções de topologia, ocorrendo inicialmente em 1981, com o experimento mental proposto por Robert Laughlin^[11], em que os patamares da condutividade Hall transversal foram explicados pelo fato deste constituir um invariante topológico do sistema, ou mais precisamente o inteiro n presente na sua expressão ($\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h}$), recebendo a denominação de número de Chern- n ^[12].

No QHE, a mudança de σ_{xy} de um patamar para outro presente na figura 1.4, somente ocorre quando o Hamiltoniano do sistema apresenta grandes deformações (em virtude, por exemplo de um grande aumento ou diminuição do campo magnético). Nesta situação o estado fundamental pode atravessar outros auto-estados (níveis), quando esta “passagem de nível” acontece no sistema Hall quântico, o número de Chern- n deixa de ser bem definido. Uma vez que n é o invariante topológico do sistema e um número inteiro, ele não pode mudar continuamente. Concluímos, portanto, que um gráfico em função do campo magnético, de n ou de alguma variável que seja proporcional a ele, como é o caso da condutividade Hall σ_{xy} deve apresentar-se estruturado na forma de patamares, sempre que a variação do campo magnético seja suficiente para promover uma grande modificação do Hamiltoniano.

Em 1982, uma explicação equivalente para a quantização de σ_{xy} no QHE foi proposta por D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale e M. den Nijs, a partir de cálculos baseados na fórmula da resposta linear de Nakano-Kubo^[14].

A partir do QHE, uma nova forma de classificação dos materiais baseada no conceito de ordem topológica foi desenvolvida, o qual previa também fases da matéria até então não conhecidas.

1.4.1 Estados de borda no QHE:

No QHE a condutividade é representada por um tensor $\hat{\sigma}$, dado pela seguinte expressão em duas dimensões: $\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} = -\sigma_{xy} & \sigma_{yy} \end{pmatrix}$, onde σ_{yy} é a componente longitudinal.

De acordo com o gráfico da figura 1.4 do experimento de Klitzing, constata-se que durante a variação do campo magnético, enquanto o processo de transição entre dois patamares de σ_{xy} ocorre (que explicamos ser em virtude de uma grande modificação do Hamiltoniano do sistema, em função da variação do campo magnético aplicado), tem-se que σ_{yy} tende a um valor máximo e novamente a zero. Entretanto, enquanto a condutividade transversal σ_{xy} apresenta-se quantizada em um determinado patamar, observa-se que o valor da condutividade longitudinal σ_{yy} anula-se, ou seja, para $\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h}$ com $n \neq 0$ tem-se que $\sigma_{yy} = 0$.

Desta relação extraímos a informação de que no QHE, o invariante topológico dado pelo número de Chern n é finito, ou seja, temos $n \neq 0$; em contrapartida, sem a presença do campo magnético ou durante o processo de transição entre os patamares de σ_{xy} , não ocorre o QHE e desta forma a corrente flui longitudinalmente sobre a amostra, de forma que $\sigma_{yy} \neq 0$ e $\sigma_{xy} = 0$. Neste caso o invariante topológico é dado por $n = 0$, assim verificamos que o QHE e o estado isolante comum (como o vácuo) apresentam diferentes ordens ou classes topológicas, caracterizadas pelo número de Chern n .

Agora relembremos a definição exposta no início deste capítulo, de que uma classe de equivalência topológica entre diferentes estados isolantes é definida por um processo em que o Hamiltoniano de um estado seja deformado adiabaticamente no Hamiltoniano do outro sem que haja o fechamento do gap. Como visto a ordem topológica não trivial do QHE é caracterizada pelo invariante n , desta forma durante a transição de um estado com topologia não trivial do QHE ($n \neq 0$) e um estado topologicamente trivial como o vácuo ($n = 0$), deve ocorrer o processo de deformação do Hamiltoniano seguido do fechamento do gap de energia, de forma a modificar a classe topológica (ou equivalentemente o invariante topológico).

Devido a esta necessidade do fechamento do gap para a alteração da ordem topológica é que observamos no QHE os estados superficiais (região onde esta modificação ocorre), sendo os responsáveis pela condução de corrente nas bordas da amostra, onde $\sigma_{yy} \neq 0$.

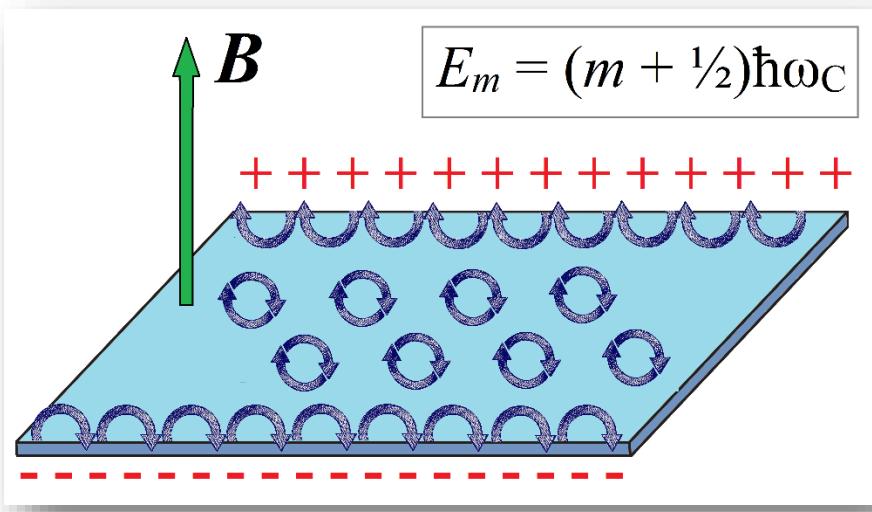


Figura 1.5: Esquema das órbitas de ciclotrón dos elétrons, os quais são interrompidos nas bordas da amostra, onde os portadores de carga passam a conduzir sem dissipação em sentidos contrários em cada uma das bordas.

Podemos também analisar os estados de borda, levando-se em consideração que no QHE, a quantização das órbitas circulares dos elétrons, devido ao campo magnético externo leva aos níveis de Landau, com energia $E_m = (m + \frac{1}{2})\hbar\omega_C$, onde ω_C é a frequência cíclotron de movimento dos elétrons e m um número inteiro. Os níveis de Landau podem ser vistos como bandas de energia para os elétrons, e se um determinado número destes níveis encontram-se preenchidos e os restantes desocupados, um gap de energia irá separar estes estados, como em um isolante.

Utilizando-se uma argumentação clássica, podemos imaginar que nas bordas do material os elétrons possuem um movimento que é diferente daquele em seu interior, porque suas órbitas de cíclotron encontram a borda e não se fecham “pulando” para outra órbita (veja o esquema na figura 1.5). Estes saltos ou pulos levam a estados eletrônicos metálicos que se propagam pela borda do sistema em apenas uma direção. Desta forma estes estados conduzem corrente elétrica sem serem espalhados por impurezas e consequentemente sem perda de energia na forma de calor, sendo a única opção para os elétrons propagar no mesmo sentido (uma vez que não existem estados propagando-se em sentido contrário).

Como o QHE ocorre apenas quando um campo magnético intenso é aplicado, como veremos adiante, ele pertence a uma categoria topológica que explicitamente quebra a simetria de reversão temporal. Naturalmente, os físicos se perguntaram se a classificação topológica poderia ser estendida a sistemas que apresentariam esta simetria. Em 2004, Murakami aliou a simetria de reversão temporal e o acoplamento spin-órbita, gerando o conceito de Isolante Hall Quântico de Spin (IQHS), também denominado de Isolante Topológico Bidimensional (IT)^[13].

Os IT são materiais caracterizados pela presença de um gap de energia nos estados de bulk (interior da amostra) como um isolante comum, entretanto apresentam estados de superfície ou borda que permitem a condução de corrente. Desta forma através da classificação topológica, não podem ser conectados adiabaticamente com isolantes triviais ou mesmo materiais semicondutores, devido a sua ordem topológica não trivial.

O conceito proposto por Murakami, inspirou Kane e Mele a aplicarem um modelo deste estado ao Grafeno^[15], enquanto Bernevig e Zhang passaram a investigar a verificação deste efeito em materiais semicondutores, onde os níveis de Landau dos elétrons ocorreriam devido a intrínseca interação spin-órbita sem a necessidade de um campo magnético externo^[16]. Nenhum destes modelos foi realizado experimentalmente, mas tiveram grande importância em desenvolvimentos conceituais. No ano de 2006, Bernevig, Hughes e Zhang predisseram o primeiro IT 2D, por meio de poços quânticos de HgTe/CdTe^[17;18].

Em 2007, Liang Fu e Kane afirmaram que a liga $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ seria um isolante topológico 3D em uma faixa especial de x ^[19], o qual foi confirmado no ano seguinte por M. Z. Hasan, através da espectroscopia de foto-emissão com resolução angular (ARPES), uma medida experimental que possibilitou a constatação dos estados topológicos de superfície^[20]. Modelos de isolantes topológicos para os compostos Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 e Sb_2Te_3 foram construídos como generalizações deste modelo de poço quântico tridimensional^[21].

O interessante na teoria envolvida nos Isolantes Topológicos e que permitem a verificação de novas propriedades físicas caracterizadas por excitações exóticas, ao se inserir termos topológicos nas equações de Maxwell. A compreensão e verificação desta excitações, corresponde a grande parte da pesquisa atual em isolantes topológicos. Por exemplo, no IT 2D é predito a ocorrência de fracionalização de carga na borda, enquanto uma separação spin-carga ocorre no seio do material. Verifica-se também que uma carga carregada acima da superfície de um IT 3D irá induzir não apenas uma carga elétrica imagem, mas também um monopólo magnético imagem, estes dois monopólos formariam um objeto compósito que obedece a uma estatística fracionária (anyons)^[22;23].

Uma notável predição teórica relacionada as isolantes topológicos, é que um supercondutor colocado sobre sua superfície, possa dar origem ao aparecimento de férmons de Majorana (cuja partícula é idêntica à anti-partícula). Estes férmons previstos teoricamente e até o momento não constatados na natureza, são preditos para ocorrerem dentro dos vórtices de um supercondutor^[24].

Todas estas notáveis características relacionadas aos isolantes topológicos, justificam a intensa pesquisa que a comunidade científica está empregando no estudo desta nova classe de materiais. Neste contexto muitos físicos esperam que este estudo vá aumentar o conhecimento fundamental sobre a natureza, além da possibilidade de emprego dos IT no desenvolvimento de nano-dispositivos relacionados a spintrônica e a computação quântica.

Antes de finalmente iniciarmos a análise deste estado, será feita uma revisão sobre uma simetria que desempenham um papel fundamental neste novo estado quântico, que é a simetria de reversão temporal \mathfrak{J} .

1.5 Simetria de Reversão Temporal \mathfrak{J} :

O conceito relacionado a simetria de reversão temporal \mathfrak{J} não é tão intuitivo, e por isso terá alguns de seus aspectos mais extensivamente revisados nesta dissertação, estando muitas de suas demonstrações localizadas no **apêndice A**. O termo reversão temporal associado a esta simetria é enganoso, estando mais apropriadamente relacionado a reversão do movimento (momento). Logo, torna-se evidente porque a ação de seu operador reverta operadores relacionados com movimento ($\mathbf{S} \rightarrow -\mathbf{S}$; $\mathbf{J} \rightarrow -\mathbf{J}$; $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$), enquanto mantém outros inalterados ($\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}$). Por meio desta relação, esperamos que o produto de dois operadores que são revertidos por este operador permaneça invariante ($\mathbf{p}^2 \rightarrow \mathbf{p}^2$; $\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} \rightarrow \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$).

Neste texto, representaremos o operador de reversão temporal pelo símbolo Θ , e para analisá-lo, inicialmente consideraremos a sua ação sobre um estado $|\alpha\rangle$, dado por $|\alpha\rangle \rightarrow \Theta|\alpha\rangle$, o que equivale a dizer que se $|\alpha\rangle$ representa um auto-ket do momento linear $|\mathbf{p}\rangle$, então $\Theta|\alpha\rangle$ corresponderá a um auto-ket de $|-p\rangle$.

O operador de reversão temporal é anti-unitário, ou seja, $\Theta = UK$, em que K é o operador de conjugação complexa e U um operador unitário, sendo sua forma funcional para um sistema de spin $1/2$ dada por (**vide apêndice A**)^[2;8;23]:

$$\Theta = \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} K = -i\eta \frac{2}{\hbar} S_y, \text{ onde } \Theta^2 = -1 \quad (1.1)$$

Na teoria dos Isolantes Topológicos, o operador de reversão temporal Θ apresenta um papel de crucial importância, uma vez que a simetria ao qual é associado está intimamente relacionada à proteção dos estados de borda, além de permitir a dedução do teorema de Kramers.

Este teorema diz que: “*Qualquer estado de um sistema cujo momento angular total é semi-inteiro (ou seja, um sistema composto por um número ímpar de partículas com spin semi-inteiro) e que apresente a simetria de reversão temporal, deve ser degenerado*^[23;25]. ”

A fim de deduzirmos este teorema, consideremos um sistema de spin semi-inteiro cujo Hamiltoniano comute com o operador de reversão temporal, ou seja, é invariante por reversão temporal:

$$[H, \Theta] = 0, \text{ ou } H\Theta = \Theta H \quad (1.2)$$

Tomemos então um auto-estado arbitrário $|n\rangle$ do Hamiltoniano, tal que $H|n\rangle = E_n|n\rangle$. A expressão (1.2) implica que $\Theta|n\rangle$ também será um auto-estado do Hamiltoniano com energia E_n , uma vez que: $H\Theta|n\rangle = \Theta H|n\rangle = \Theta E_n|n\rangle = E_n\Theta|n\rangle$.

O que devemos nos perguntar é se os vetores dados pelo $|n\rangle$ e $\Theta|n\rangle$ correspondem ao mesmo estado físico, ou estados degenerados. Responderemos a esta pergunta via absurdo, e começemos considerando a hipótese de que estes sejam o mesmo estado físico, ou em outras palavras, que $\Theta|n\rangle$ se diferencie do $|n\rangle$ por no máximo um fator de fase: $\Theta|n\rangle = e^{i\delta}|n\rangle$, aplicando novamente o operador Θ nós obtemos que:

$$\Theta^2|n\rangle = \Theta\Theta|n\rangle = \Theta e^{i\delta}|n\rangle = e^{-i\delta}\Theta|n\rangle = e^{-i\delta}e^{i\delta}|n\rangle = +1|n\rangle \therefore \Theta^2 = +1$$

O que está em contradição com a expressão (1.1). Portanto, a hipótese inicial estava errada, e chegamos à conclusão de que qualquer estado que apresenta a simetria de reversão temporal e cujo momento angular total seja semi-inteiro, deve ser degenerado. Este é o enunciado do teorema de Kramers.

Na ausência da interação spin-órbita a degenerescência de Kramers é simplesmente a degenerescência entre as componentes *up*↑ e *down*↓ do spin^[22]. Entretanto na presença desta interação, ocorre uma interessante consequência para a estrutura de bandas de um sistema que seja invariante sob \mathfrak{J} , e apresente momento angular total semi-inteiro (fermiônico), podendo ser verificado pela seguinte análise do Hamiltoniano de Bloch: $\mathbf{H}|\psi_{nk}\rangle = E_{nk}|\psi_{nk}\rangle$, onde $|\psi_{nk}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}|u_{nk}\rangle$ é o auto-estado de bloch, o que nos permite utilizar a seguinte forma reduzida para a equação de Schrödinger: $H|u_{nk}\rangle = E_{nk}|u_{nk}\rangle$, onde $H = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{H}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Como \mathbf{H} preserva a simetria de reversão temporal, então $[\mathbf{H}, \Theta] = 0$, e podemos escrever^[23]: $\Theta H(\vec{k})\Theta^{-1} = H(-\vec{k})$

O significado físico desta expressão é que a energia das bandas de um sistema com \mathfrak{I} ocorrem aos pares, ou seja, estados localizados em $+k$ e $-k$ possuem à mesma energia (são degenerados), sendo chamados de pares de Kramers. Os pares de Kramers ocorrem em torno dos momentos (pontos k) que são invariantes sobre \mathfrak{I} e denominados de **TRIM**^[19;26], consequentemente temos que a estrutura de bandas em torno destes pontos é simétrica. Os **TRIM** são definidos a partir da relação: $\Lambda_i = \frac{1}{2}(v_1.b_1 + v_2.b_2 + v_3.b_3)$, devendo corresponder a um ponto situado no interior da 1º Zona de Brillouin. Na figura 1.6, exemplificamos os **TRIM** para uma rede recíproca hexagonal e outra retangular, bidimensionais.

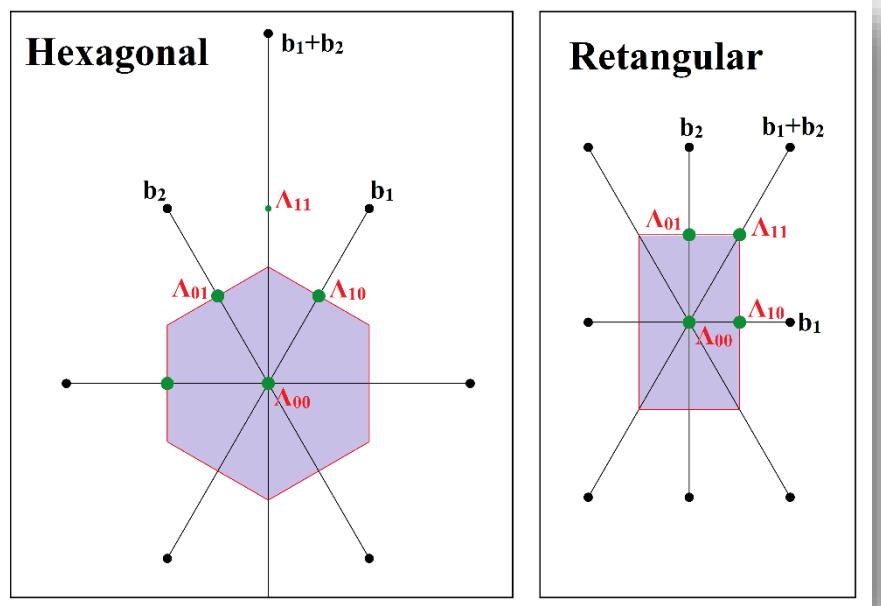


Figura 1.6: Momentos Invariantes por Reversão Temporal (TRIM) para uma Zona de Brillouin Hexagonal (esquerda) e outra Retangular (direita). A estrutura de bandas em torno destes pontos são simétricas e juntamente com a simetria de reversão temporal, garante que estados localizados em $+k$ e $-k$ em torno dos TRIM sejam degenerados (pares de Kramers).

Como exemplo de aplicação da simetria de reversão temporal, analisemos qualitativamente a situação em que um campo magnético externo \mathbf{B} é aplicado sobre elétrons. Neste caso, o Hamiltoniano que descreve o sistema conterá termos como: $\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$, $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$

Considerando que a simetria de reversão temporal reverte \mathbf{p} e \mathbf{S} , mas não os elementos externos ao sistema, como campo externo \mathbf{B} e nem o potencial vetor \mathbf{A} , verificamos que estes fatores serão ímpares em relação à reversão temporal. Portanto, para um sistema que interage com um campo magnético externo, o Hamiltoniano deixará de comutar com o operador Θ , e concluímos que a ação do campo magnético externo promove a quebra desta simetria.

No caso do Efeito Hall Quântico (QHE), um campo externo bastante intenso é aplicado sobre o material, logo se revertermos o movimento eletrônico (ou seja, se aplicarmos o

operador de reversão temporal), iremos alterar o estado do sistema. Como mencionado, uma das questões que iniciaram a busca por IT era a possibilidade da existência de materiais com estados de borda topologicamente não triviais, mas que preservassem esta simetria.

1.6 IT e o seu Invariante Topológico:

O Efeito Hall Quântico foi o primeiro estado topológico da matéria a ser descoberto, entretanto um novo estado exibindo ordem topológica foi encontrado, e nomeado de Isolante Hall Quântico de Spin ou simplesmente Isolante Topológico Bidimensional (IT).

O Isolante Topológico corresponde a uma nova fase quântica, caracterizada pela inversão da paridade das bandas de valência e condução em função da intrínseca interação spin-órbita do sistema. Estes são materiais que apresentam um gap de energia nos estados de bulk (interior da amostra) como um isolante convencional, mas possuem estados de borda, compostos por dois canais de elétrons spin-polarizados e que se deslocam em sentidos opostos entre si^[27]. Nestes materiais é a interação spin-órbita quem possibilita a existência das fases topologicamente não triviais e que ainda preservam a simetria de reversão temporal \mathfrak{T} ^[27].

O estado de IT é observado em materiais que apresenta um forte acoplamento spin-órbita. Este acoplamento é de origem relativística, estando associado à interação entre o momento de dipolo magnético de spin do elétron e o campo magnético interno do próprio átomo (o qual é uma consequência do momento angular orbital do elétron).

Vimos que o QHE viola a simetria de reversão temporal \mathfrak{T} , ao apresentar um campo magnético externo \mathbf{B} , e desta forma o seu invariante topológico (número de Chern - n) anula-se em sistemas que são invariantes sobre esta simetria. Desta forma os Isolantes Topológicos devem ser classificados por um novo invariante topológico v . A obtenção deste invariante ocorre por meio da análise dos estados de Bloch das bandas ocupadas, e será brevemente descrita a seguir.

Existem várias formulações matemáticas para o invariante topológico v ^[28;29;30]. A forma mais simples de se obter este invariante é por meio da análise da estrutura de bandas, ou mais precisamente, dos estados de Bloch ocupados de uma sistema que apresente a simetria de paridade, ou inversão espacial^[19].

Desta forma, em um sistema que além da simetria de reversão temporal, apresente a simetria de Paridade, observa-se que nos TRIM (Λ_i), os auto-estados de Bloch $|u_m(\Lambda_i)\rangle$ também serão auto-estados da Paridade (\mathcal{P}) com auto-valores $\xi_m(\Lambda_i) = \pm 1^{[19]}$.

O invariante topológico v , de classificação Z_2 é obtido por meio da relação: $(-1)^v = \prod_{i=1}^4 \delta_i$, onde $\delta_i = \prod_m \xi_m(\Lambda_i)$, corresponde a um produto feito sobre todos os pares de Kramers das bandas ocupadas.

Por meio da análise da paridade das funções de onda de Bloch dos estados ocupados, nos momentos invariantes por reversão temporal (TRIM), teremos que $v = 0$ irá corresponder a um estado com topologia trivial (como o vácuo), enquanto $v = 1$ a um material com topologia não trivial, ou seja, um isolante topológico^[19].

Para materiais que não apresentam a simetria de Paridade, o cálculo do invariante topológico v é mais complexo, e baseado na análise da seguinte matriz: $w_{mn}(\vec{k}) = \langle u_m(\vec{k}) | \Theta | u_n(-\vec{k}) \rangle$, que corresponde a representação matricial do operador de reversão temporal na base das funções de onda de Bloch dos estados ocupados $|u_m(\vec{k})\rangle$, aqui m e n são os índices da banda. Esta matriz relaciona dois estados de Bloch, por meio da relação: $|u_n(-\vec{k})\rangle = \sum_{\beta} w_{mn}^*(\vec{k}) \Theta |u_m(\vec{k})\rangle$.

$w_{mn}(\vec{k})$ correspondendo a uma matriz unitária [$w_{nm}(-\vec{k}) = -w_{mn}(\vec{k})$], o que significa que em um **TRIM**, esta matriz torna-se anti-simétrica, ou seja, $w_{nm}(\Lambda_i) = -w_{mn}(\Lambda_i)$. Para a determinação do invariante, utiliza-se o fato que o determinante de uma matriz anti-simétrica é o quadrado de seu Pfaffian, e desta forma é possível determinar a quantidade δ_i , que da mesma forma que os auto-valores dos auto-estados da paridade, somente podem fornecer dois

$$\text{valores: } \delta_i = \frac{\text{Pf}[w(\Lambda_i)]}{\sqrt{\text{Det}[w(\Lambda_i)]}} = \frac{\text{Pf}[w(\Lambda_i)]}{\sqrt{\text{Pf}^2[w(\Lambda_i)]}} = \frac{\text{Pf}[w(\Lambda_i)]}{\pm \text{Pf}[w(\Lambda_i)]} = \pm 1$$

Novamente o invariante topológico v , é obtido por meio da relação: $(-1)^v = \prod_{i=1}^4 \delta_i$, onde $v = 0$ irá corresponder a um estado com topologia trivial, enquanto $v = 1$ a um material topologicamente não trivial.

1.6.1 Estados de borda topologicamente protegidos:

Os IT ou sistemas que apresentam o EHQS podem ser visualizados como duas cópias do QHE, onde estados com spin opostos contra propagam na borda do material. De forma análoga ao QHE, em regiões onde o invariante topológico muda, devem existir estados metálicos condutores. Tais estados, são chamados de hélicos^[31] (uma analogia com a correlação entre spin e o momento de partículas com massa nula que é chamada de helicidade^[32]), e podem ser considerados como metade de um condutor ordinário.

Condutores ordinários como os que ocorrem no QHE, possuem elétrons com spin-up \uparrow e down \downarrow propagando-se em ambas as direções e são frágeis, pois os estados são susceptíveis a localização de Anderson mesmo na presença de desordem fraca. Em contraste a isto no IT os estados de borda não podem ser localizados nem na presença de desordem forte devido à simetria de reversão temporal \mathfrak{S} , desta forma os estados de superfície são protegidos por esta simetria (situação não válida para a presença de uma impureza magnética)^[23,28].

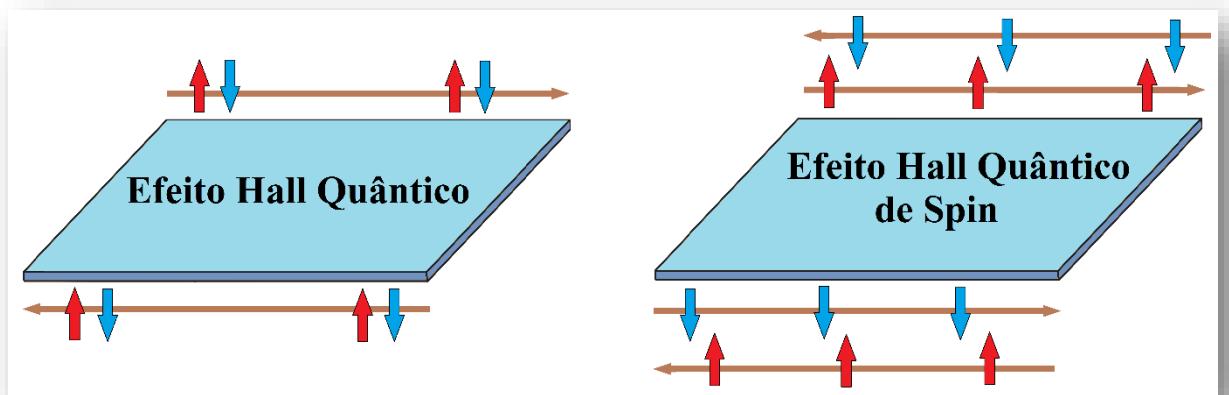


Figura 1.7: Estados de borda, à esquerda no QHE, e a direita no IT (EHQS) mostrando a polarização de spin em cada uma das bordas do material.

Uma forma de entender esta proteção é considerar a situação em que uma impureza não magnética reside na borda do Isolante Topológico^[22]. A princípio esta impureza pode causar o espalhamento dos portadores em sentido contrário à sua propagação inicial, contudo, considere um portador com spin-up \uparrow . Para ser espalhado em sentido oposto a sua propagação, ele pode contornar a impureza de duas formas distintas e como apenas spin-down \downarrow pode propagar no sentido oposto, seu spin tem que rodar adiabaticamente de π ou $-\pi$ em cada um dos casos. Consequentemente, os dois caminhos para o espalhamento diferem por uma rotação do spin dos elétrons de $\pi - (-\pi) = 2\pi$, como mostrado na figura 1.8.

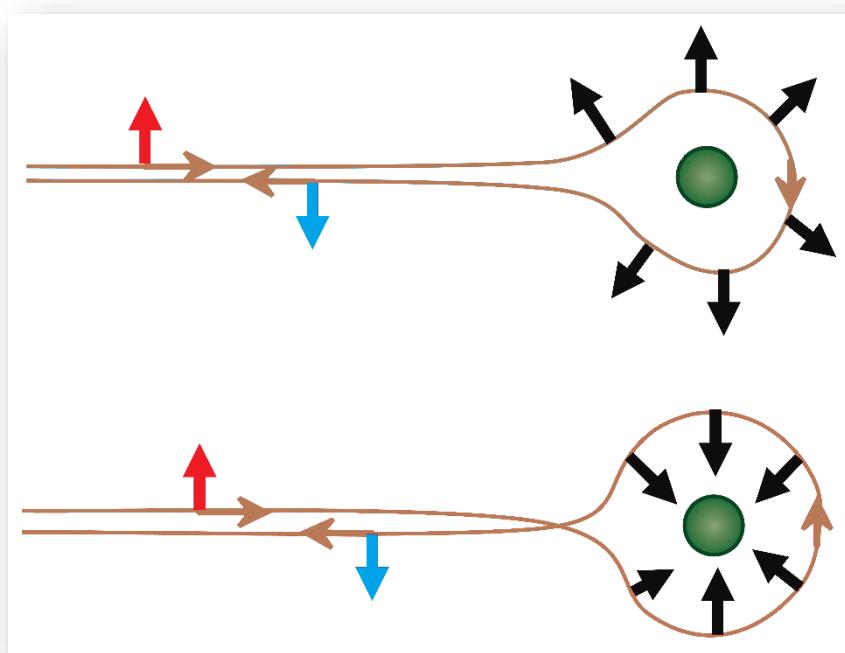


Figura 1.8: Um portador de carga em um estado de borda do EHQS pode ser espalhado em duas direções por uma impureza não magnética. Indo no sentido horário, o spin gira por π ; enquanto que no sentido anti-horário, o spin gira por $-\pi$. Figura extraída e modificada a partir da referência [22].

Para analisarmos esta situação, observemos que o operador para uma rotação de 2π em torno de um eixo na direção do vetor normal $\hat{\mathbf{n}}$, é dado pela expressão $\mathbf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(2\pi) = e^{\frac{-2\pi i j \hat{\mathbf{n}}}{\hbar}}$. A ação deste operador sobre os auto-vetores de momento angular é $\mathbf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(2\pi) |j, m\rangle = (-1)^{2j} |j, m\rangle$, de forma que para partículas com momento angular semi-inteiro, este operador reverte a função de onda $\mathbf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(2\pi) |j, m\rangle = - |j, m\rangle$, levando a uma completa interferência destrutiva entre os dois caminhos espalhados. Entretanto, caso a impureza apresente um momento magnético, como vimos, a simetria \mathfrak{S} será violada e as duas ondas refletidas não irão mais interferir destrutivamente. Neste sentido a proteção dos estados de borda é protegida por esta simetria^[22;33].

A explicação física aplicada até aqui só é válida caso haja um número ímpar de estados superficiais que apresentem degenerescência de Kramers, ou em outras palavras, um número ímpar de cones de Dirac atravessando o nível de Fermi. Caso houvesse, por exemplo, dois estados com a mesma orientação de spin, um se movendo para frente e o outro para trás, então um elétron poderia ser retroespalhado sem a necessidade de inverter seu spin, desta forma a interferência destrutiva caracterizada anteriormente não ocorreria, permitindo a dissipação nestes estados.

Baseado nesta argumentação, para que os estados superficiais do IT sejam protegidos é necessário que eles sejam formados por um número ímpar de estados que se movam em um sentido, e o mesmo número de estados na direção oposta. Este efeito, dado pelo fato dos estados ocorrerem em um número par ou ímpar, está relacionado ao seu invariante topológico (v) ^[23].

Qual das alternativas acima ocorre (par ou ímpar) é devido à correspondência entre o bulk e o contorno do material. Se o isolante possuir N_K par, onde N_K representa o número de parceiros de Kramers que cruzam a E_F da borda do material, ele se encontrará em uma fase topologicamente trivial e representado pelo invariante topológico $(v = 0)$, entretanto se ele possuir N_K ímpar, então estará no EHQS, que é um estado não trivial, representado por $(v = 1)$ ^[23], o qual possui estados de borda topologicamente protegidos. Desta forma existe uma correspondência entre o invariante topológico v e o número de pares de Kramers que cruzam a E_F .

Nos isolantes comuns a reorganização dos átomos na superfície, ou então a modificação das ligações químicas podem introduzir estados superficiais que possuem sua energia no gap da banda, mas estes são restritos a se moverem em torno da superfície bidimensional. Estes estados geralmente são frágeis e sua existência depende dos detalhes da geometria e química da superfície^[34]. Em contraste a isto no Isolante Topológico, os estados de superfície são protegidos, isto é, sua existência não depende em como a superfície do material é organizada (sua geometria ou química) e a explicação é matemática baseando-se no fato que o Hamiltoniano descrevendo os estados da superfície é invariante sobre pequenas perturbações^[34].

Capítulo 2:

Teoria do Funcional da Densidade - DFT

2.1 Equação de Schrödinger:

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs a mecânica quântica ondulatória, teoria baseada em uma equação diferencial para a onda de Luis de Broglie^[35], apresentada abaixo:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(q,t) \right\} \Psi(q,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q,t)$$

Denominada de equação de Schrödinger dependente do tempo, onde o termo contido entre chaves designa o Hamiltoniano dependente do tempo $\mathcal{H}(t)$ ou operador energia total, e que descreve o sistema estudado. $\Psi(q,t)$ é a função de onda do sistema o qual não possuía um significado físico definido, imaginava-se que representava uma vibração onde a partícula seria seu guia, cabendo a Max Born interpretar seu significado físico, enunciado da seguinte maneira:

“A probabilidade de obter no decorrer de uma observação e em um dado instante t, a partícula no interior de um elemento de volume d^3q em torno do ponto q é igual a:”

$$P(q)d^3q = \Psi^*(q,t)\Psi(q,t)d^3q \quad \text{ou} \quad P(q) = \Psi^*(q,t)\Psi(q,t)$$

Assim, se cada elétron está associado a uma dada função de onda Ψ , o produto $\Psi^*\Psi$ será igual à amplitude da probabilidade de localizar este elétron em uma unidade de volume em torno de um ponto q.

Um ano antes de Erwin Schrödinger, Werner Heisenberg introduziu uma formulação matricial para a mecânica quântica. Mesmo que os formalismos de Heisenberg e Schrödinger sejam distintos e independentes, ambos apresentam a mesma interpretação física. No formalismo de Schrödinger, as Ψ permaneceram fixas no espaço enquanto as coordenadas variam, já no formalismo de Heisenberg as coordenadas são fixas, enquanto as Ψ é que variam.

A equação de Schrödinger permite descrever analiticamente com exatidão unicamente o átomo de hidrogênio, prevendo suas raias espectrais a menos dos efeitos oriundos de origem relativística. Para a análise de sistemas contendo muitos elétrons através desta equação faz-se necessário de um maior poder de processamento computacional, além da inserção de aproximações e técnicas que viabilizem sua solução.

No presente trabalho será utilizada simultaneamente a notação tradicional de Schrödinger para a mecânica quântica conjuntamente com a notação de Dirac:

$$\int \Psi^*(q,t)\Psi(q,t)d^3q = \langle \Psi_q | \Psi_q \rangle$$

Como neste estudo, consideramos que o potencial de nosso sistema permaneça fixo no tempo, utilizaremos à equação de Schrödinger com Hamiltoniano independente do tempo. O que nos permite proceder à separação de variáveis e desacoplar a parte temporal da parte espacial da função de onda Ψ , que pode ser escrita da seguinte forma: $|\Psi(t)\rangle = \sum_j C_j |\psi_j(t=0)\rangle \phi_j(t)$, a solução da parcela espacial é obtida pela resolução: $\mathcal{H} |\psi_j\rangle = E_j |\psi_j\rangle$, enquanto a parcela temporal possui a solução trivial dada por: $\phi_j(t) = \exp(-iE_j t/\hbar)$.

A equação espacial do sistema fornecerá as funções de onda independentes do tempo, também denominadas de auto-estados ou estados estacionários $|\psi_j\rangle$, sendo seus respectivos valores de energia E_j chamadas de auto-valores. Após obtida a solução espacial da equação de Schrödinger, a solução completa do sistema pode ser expressa da seguinte forma: $|\Psi(t)\rangle = \sum_j C_j |\psi_j\rangle \exp(-i/\hbar E_j t)$, onde $|C_j|^2$ fornece a probabilidade de encontrar a partícula no estado ψ_j com energia E_j .

Para solucionar a equação espacial, necessitamos conhecer o operador Hamiltoniano que descreve o sistema. Em nosso estudo analisamos um sistema de muitos corpos, contendo N elétrons e M núcleos, de forma que o operador Hamiltoniano possa ser escrito como^[36]:

$$\mathcal{H} = - \sum_{a=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - e^2 \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}$$

A fim de simplificar a notação utilizada na expressão acima aplicaremos unidades atômicas, ou seja: a carga do elétron (e), sua massa (m_e) e a constante de Planck dividida por $2\pi(\hbar)$ foram igualadas a 1.

Para simplificação, o primeiro termo que corresponde ao operador referente a energia cinética dos núcleos será representado por \mathcal{T}_N ; o segundo termo (energia cinética dos elétrons) por \mathcal{T}_e ; o terceiro termo (atração núcleo-elétron) por \mathcal{V}_{Ne} ; o quarto termo (energia potencial repulsiva entre os elétrons) por \mathcal{V}_{ee} ; e o quinto termo (energia potencial repulsiva entre os núcleos) por \mathcal{V}_{NN} , desta forma o operador Hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_N + \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{Ne} + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{NN}$$

Como exposto anteriormente, este sistema composto por elétrons interagentes e descrito pelo Hamiltoniano acima não pode ser resolvido analiticamente, ou seja, não é possível obter a solução da equação de Schrödinger para este sistema. Uma vez que se trata de um problema de muitos corpos, torna-se necessário a utilização de aproximações a fim de tornar o problema solúvel.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer:

Esta aproximação desacopla a parte eletrônica da parte nuclear na expressão do Hamiltoniano^[37]. Ela se baseia no fato da massa do elétron ser cerca de 2000 vezes inferior à massa do núcleo; assim considera-se que a energia cinética do núcleo (inversamente proporcional à massa) seja muito menor que a energia cinética do elétron. Portanto este termo será desprezado na expressão do Hamiltoniano, ou em outras palavras, admite-se que para cada variação nas coordenadas nucleares, os elétrons se ajustam simultaneamente a essa nova posição, logo os elétrons estariam se movendo num referencial de núcleos fixos ($m_a \rightarrow \infty$ levando a $\mathcal{T}_N \rightarrow 0$).

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{Ne} + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{NN}$$

Esta forma para o operador Hamiltoniano, torna possível desacoplar a parte eletrônica da nuclear: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{elet} + \mathcal{H}_{Nucl}$, onde: $\mathcal{H}_{elet} = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{Ne} + \mathcal{V}_{ee}$ e $\mathcal{H}_{Nucl} = \mathcal{V}_{NN}$

Os auto-valores da parcela eletrônica do Hamiltoniano \mathcal{H}_{elet} podem ser obtidos para um auto-estado que seja função da posição nuclear $|\psi_j(\mathbf{R})\rangle$, uma vez que \mathcal{H}_{elet} comuta com as coordenadas das posições nucleares, $[\mathcal{H}_{elet}, \mathbf{R}] = 0$ ou $\mathbf{R}\mathcal{H}_{elet} = \mathcal{H}_{elet}\mathbf{R}$, logo:

$$\mathcal{H}_{elet} |\psi_j(\mathbf{R})\rangle = E^{elet}_j(\mathbf{R}) |\psi_j(\mathbf{R})\rangle$$

Desta forma, a energia dos estados eletrônicos $E^{elet}_j(\mathbf{R})$ dependerá das coordenadas nucleares, e para obter-se a energia total do sistema $E^{Total}_j(\mathbf{R})$ que corresponde ao auto-valor de \mathcal{H} para um sistema de núcleos fixos, será necessário adicionar aos valores da energia eletrônica $E^{elet}_j(\mathbf{R})$ o termo correspondente à repulsão nuclear \mathcal{V}_{NN} :

$$E^{Total}_j(\mathbf{R}) = E^{elet}_j(\mathbf{R}) + \mathcal{V}_{NN}$$

$$E^{Total}_j(\mathbf{R}) = E^{elet}_j(\mathbf{R}) + \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^m \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}$$

Mesmo a aproximação de Born-Oppenheimer sendo útil, a equação de Schrödinger com \mathcal{H}_{elet} ainda se apresenta impossível para ser resolvida numericamente, sendo necessárias outras aproximações. Um dos métodos melhor sucedidos e mais utilizados para a solução do problema de muitos corpos é a teoria do funcional da densidade, em inglês Density Functional Theory (DFT).

2.3 DFT – Teoria do Funcional da Densidade:

O aspecto fundamental da DFT é que esta teoria descreve a energia do sistema em termos da densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ uma grandeza fisicamente observável, em contraste com o formalismo padrão da mecânica quântica em que toda a informação do sistema está contida na função de onda Ψ , que não é fisicamente observável.

A DFT originou-se a partir de dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn^[38] na década de 1960. Este é um método bem sucedido em relação ao seu emprego em cálculos de primeiros princípios (ab-initio) para a descrição e entendimento das propriedades dos materiais no seu estado fundamental, sendo uma teoria de muitos corpos para sistemas quânticos.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn (HK):

No ano de 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn apresentaram sua teoria, mais conhecida por Teoria do Funcional da Densidade (DFT)^[38]. Como exposto anteriormente, nesta teoria deseja-se obter a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, grandeza fisicamente observável e que contém toda a informação do sistema, em oposição ao formalismo de Schrödinger onde é

obtida a função de onda $\Psi(q,t)$, que entretanto não constitui uma grandeza fisicamente observável. O DFT fundamenta-se nos seguintes teoremas^[39]:

Teorema I: Para todo sistema de partículas interagentes que estão sobre a influência de um potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, este potencial é determinado unicamente (funcional único) exceto por uma constante, pela densidade eletrônica de partículas no estado de menor energia (estado fundamental) $\rho_0(\mathbf{r})$.

Teorema II: A energia como um funcional da densidade $E(\rho)$ pode ser definida e é válida para qualquer potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Para um determinado potencial, o valor exato da energia no estado fundamental $E_0(\rho)$ é o mínimo global do funcional energia, sendo a densidade que minimiza este funcional a densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Prova do Teorema I:

Segundo o teorema I, no campo gerado pelo potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (o qual corresponde ao potencial que os núcleos exercem sobre os elétrons \mathcal{V}_{Ne}) a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ determina univocamente este potencial, ou seja, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\rho)$. Logo é este teorema que introduz o fato de toda a informação do sistema estar contida na densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, a prova do teorema I se dará por absurdo.

Inicialmente será suposto que dois potenciais externos (V' e V'') são originados da mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, assim cada um destes potenciais externos definiram um operador \mathcal{V}' e \mathcal{V}'' e por conseguinte um operador Hamiltoniano \mathcal{H}' e \mathcal{H}'' . Sendo que cada um destes Hamiltoniano irão corresponder a uma determinada função de onda $|\psi'\rangle$ e $|\psi''\rangle$, aos quais devem resultar na mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, como esquematizado a seguir:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ele}} = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{\text{Ne}} = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{\text{ext}}$$

$$\mathcal{H}' = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}' \quad \text{e} \quad \mathcal{H}'' = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}''$$

$$\mathcal{H}_{\text{ele}} |\psi\rangle = E_j(\mathbf{R}) |\psi\rangle$$

$$\mathcal{H}' |\psi'\rangle = E'(\mathbf{R}) |\psi'\rangle \quad \text{e} \quad \mathcal{H}'' |\psi''\rangle = E''(\mathbf{R}) |\psi''\rangle$$

$$|\psi'\rangle \rightarrow \rho(\mathbf{r}) \leftarrow |\psi''\rangle$$

$$V' \rightarrow \mathcal{H}' \rightarrow |\psi'\rangle \rightarrow \rho(\mathbf{r}) \leftarrow |\psi''\rangle \leftarrow \mathcal{H}'' \leftarrow V''$$

A energia é definida na notação de Dirac, da seguinte forma: $E = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle$. Supõe-se que a energia do estado fundamental é dada por: $E'_0 = \langle \psi' | \mathcal{H}' | \psi' \rangle$, utilizando-se o teorema variacional, tem-se:

$E'_0 < \langle \psi'' | \mathcal{H}' | \psi'' \rangle$, ou seja, qualquer energia determinada por $\psi \neq \psi'$ será maior que a energia do estado fundamental.

Somando-se e subtraindo-se \mathcal{H}' da expressão acima, tem-se:

$$E'_0 < \langle \psi'' | \mathcal{H}' + \mathcal{H}'' - \mathcal{H}' | \psi'' \rangle$$

$$E'_0 < \langle \psi'' | \mathcal{H}'' | \psi'' \rangle + \langle \psi'' | \mathcal{H}' - \mathcal{H}'' | \psi'' \rangle$$

$$E'_0 < E''_0 + \langle \psi'' | \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}' - \mathcal{T}_e - \mathcal{V}_{ee} - \mathcal{V}'' | \psi'' \rangle$$

$$E'_0 < E''_0 + \langle \psi'' | \mathcal{V}' - \mathcal{V}'' | \psi'' \rangle \quad \text{ou} \quad E'_0 < E''_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\mathcal{V}' - \mathcal{V}''] d^3\mathbf{r} \quad (\mathbf{A})$$

Repetindo-se os procedimentos acima, mas trocando-se os termos de linha por duas linhas, e vice-versa.

$$E''_0 = \langle \psi'' | \mathcal{H}'' | \psi'' \rangle$$

$$E''_0 < \langle \psi' | \mathcal{H}'' | \psi' \rangle$$

$$E''_0 < \langle \psi' | \mathcal{H}'' + \mathcal{H}' - \mathcal{H}'' | \psi' \rangle$$

$$E''_0 < \langle \psi' | \mathcal{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \mathcal{H}'' - \mathcal{H}' | \psi' \rangle$$

$$E''_0 < E'_0 + \langle \psi' | \mathcal{H}'' - \mathcal{H}' | \psi' \rangle \quad \text{ou} \quad E''_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\mathcal{V}'' - \mathcal{V}'] d^3\mathbf{r} \quad (\mathbf{B})$$

Reagrupando e somando-se as expressões (A) e (B), obtém-se:

$$E'_0 < E''_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\mathcal{V}' - \mathcal{V}''] d^3\mathbf{r} \rightarrow E'_0 - E''_0 < \int \rho(\mathbf{r}) [\mathcal{V}' - \mathcal{V}''] d^3\mathbf{r}$$

$$E''_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\mathcal{V}'' - \mathcal{V}'] d^3\mathbf{r} \rightarrow E''_0 - E'_0 < - \int \rho(\mathbf{r}) [\mathcal{V}' - \mathcal{V}''] d^3\mathbf{r}$$

$$E'_0 - E''_0 < - (E''_0 - E'_0)$$

$$E'_0 - E''_0 < E'_0 - E''_0 \quad (\mathbf{Absurdo})$$

Desta forma concluímos, que a hipótese original de que dois potenciais externos diferentes fornecendo a mesma densidade de carga, leva a um absurdo, ou seja, potenciais externos distintos devem levar a distintas densidades eletrônicas. Confirmando o 1º teorema de **HK** de que o potencial externo é um funcional único da densidade, logo cada densidade é determinada por apenas um potencial externo.

Como o Hamiltoniano \mathcal{H} do sistema fica definido ao se conhecer o potencial $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ que é devido aos núcleos, então se torna possível determinar a função de onda Ψ do sistema; desta forma existe uma relação direta entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ com a função de onda neste estado Ψ_0 . Logo, $\rho_0(\mathbf{r})$ deve conter as informações do sistema assim como a função de onda, ao menos para o estado fundamental para o qual é válida, ou seja, a função de onda é um funcional da densidade no estado de menor energia $\Psi(\rho_0)$. Conclui-se consequentemente que o funcional de qualquer observável físico será um funcional único da densidade $\rho_0(\mathbf{r})$, onde a relação entre o observável físico e seu operador é dado por:

$X = X(\rho) = \langle \psi | \mathcal{X} | \psi \rangle$, sendo X o observável físico e \mathcal{X} o operador deste observável.

Prova do Teorema II:

O teorema II de **HK** introduz que o valor exato da densidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ fornece o menor valor de energia, ou seja, a energia do estado fundamental do sistema $E_0[\rho(\mathbf{r})]$; para realizar a prova, a expressão da energia será dividida em duas partes. A primeira parte será comum a qualquer sistema que contenha muitos átomos em interação coulombiana sendo chamada de funcional universal $F(\rho)$ ^[40], a segunda parte caracteriza o sistema, ou seja, refere-se ao potencial externo V_{ext} ao qual o sistema está exposto.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \mathcal{H}_{\text{ele}} | \psi \rangle$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{Ne} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathcal{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle = F[\rho(\mathbf{r})] + \langle \psi | \mathcal{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle$$

Escrevendo-se esta equação para o estado fundamental (menor energia), tem-se:

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = F[\rho_0(\mathbf{r})] + \langle \psi_0 | \mathcal{V}_{\text{ext}} | \psi_0 \rangle, \text{ onde } |\psi_0\rangle \text{ é a função de onda do estado fundamental.}$$

Relembrando que a prova do teorema I de **HK** demonstrou que a densidade eletrônica determina unicamente a função de onda, e aplicando o teorema do variacional na energia:

$$E_0 = E[\rho_0(\mathbf{r})] = E[\psi_0] \quad \text{“Energia do estado fundamental”}$$

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad \text{“Teorema do variacional, onde } \psi \neq \psi_0 \text{”}$$

Reescrevendo a expressão acima:

$$\langle \psi_0 | \mathcal{H}_{\text{ele}} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \mathcal{H}_{\text{ele}} | \psi \rangle$$

$$\langle \psi_0 | \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{ext} | \psi \rangle$$

$$\langle \psi_0 | \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \mathcal{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathcal{V}_{ext} | \psi \rangle$$

$$F[\rho_0(\mathbf{r})] + \langle \psi_0 | \mathcal{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < F[\rho(\mathbf{r})] + \langle \psi | \mathcal{V}_{ext} | \psi \rangle$$

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] < E[\rho(\mathbf{r})]$$

Conclui-se desta forma que qualquer densidade $\rho(\mathbf{r})$ que seja distinta da $\rho_0(\mathbf{r})$, irá fornecer um maior valor para a energia do sistema, provando desta forma o 2º teorema de **HK**.

Ambos os teoremas de **HK** evidenciam que a menor energia do sistema (energia do estado fundamental) pode ser determinada através da expressão correta da densidade de carga $\rho_0(\mathbf{r})$, obtida por meio do potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Ou seja, o DFT corresponde a uma teoria que fornece o valor exato para a energia do estado fundamental E_0 , entretanto esta teoria não nos fornece uma maneira (método) de obtermos tal energia, método este que posteriormente fora proposto por Kohn e Sham. Uma consequência importante destes teoremas é que sua utilização reduz o cálculo computacional necessário para resolver o sistema, uma vez que deixa-se de lidar com $3N$ variáveis (x, y e z de cada um dos N elétrons) para trabalhar apenas com 3 variáveis referente à densidade de carga (sem a perda de informação do sistema), outra importante consequência é a inserção do conceito dos funcionais da densidade eletrônica.

2.4 Equações de Kohn-Sham (**KS**):

As equações de Kohn-Sham (**KS**)^[41] constituem um método sistemático para a obtenção da energia do estado fundamental E_0 através da determinação da densidade eletrônica exata do sistema neste estado $\rho_0(\mathbf{r})$. Nestas equações se assume que o sistema composto por muitas

partículas interagentes possa ser substituído por outro sistema de partículas não interagentes, ou seja, transformando o problema inicial de N corpos interagentes em N problemas de um único corpo, onde a densidade eletrônica do estado fundamental de ambos os sistemas devem ser iguais^[42]. Para esta tarefa, escrevemos a energia como um funcional da densidade, na seguinte forma já expressa anteriormente:

$$E(\rho) = F(\rho) + \langle \psi | \mathcal{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle = F(\rho) + V_{\text{ext}}(\rho)$$

O funcional universal $F(\rho)$ é comum a todos os sistemas multi-eletrônicos é de acordo com o formalismo empregado por Kohn-Sham, ele é analisado como composto por três partes integrantes. Sendo estas a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, denominada de $T_0(\rho)$; a interação Coulombiana clássica entre os elétrons do sistema $J(\rho)$ também conhecida como energia de Hartree; e a energia de troca e correlação $E_{\text{xc}}(\rho)$. Este último termo contém a parte da energia cuja forma não é conhecida explicitamente, sendo oriundo da interação entre as partículas e correspondendo à diferença entre as energias cinética real e do sistema auxiliar não interagente, além de estar relacionado a correlação proveniente da interação coulombiana. Na correlação a dinâmica de um elétron irá influenciar na dinâmica dos demais. Caso a forma ou valor do termo $E_{\text{xc}}(\rho)$ seja conhecido, torna-se possível obter a energia total e a densidade eletrônica fundamental do sistema. Desta forma $E(\rho)$ é reescrito da seguinte forma:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + J(\rho) + E_{\text{xc}}(\rho) + V_{\text{ext}}(\rho)$$

Onde: $T_0(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3 \mathbf{r}$, é a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, onde os ϕ_i são denominados de orbitais de KS de partícula única, representando as funções de onda dos elétrons não interagentes. Enquanto, $J(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}'$ é a energia de Hartree (interação coulombiana clássica entre os elétrons). De forma que escrevemos: $E(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3 \mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' + E_{\text{xc}}(\rho) + V_{\text{ext}}(\rho)$

De acordo com o teorema II de HK, a energia do estado fundamental $E_0(\rho)$ será obtida ao aplicarmos o princípio variacional, onde minimizaremos o funcional $E(\rho)$ em relação à densidade $\rho(\mathbf{r})$. Como o estado fundamental é o menor valor de energia possível, neste processo obtém-se uma condição de extremo para esta minimização, observada a condição de vínculo onde o número total de partículas N , ou equivalentemente, a carga total do sistema deve permanecer fixo.

$$\frac{\delta}{\delta\rho}\{E(\rho) - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}\} = 0, \text{ onde } Q = Ne = N = \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \text{ (Lembrando-se que assumimos } e = 1)$$

$$\frac{\delta E(\rho)}{\delta\rho} = \mu$$

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho} = \frac{\delta}{\delta\rho} - \frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] = \mu$$

$$\mu = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} T_0[\rho] + \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} J[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} E_{xc}[\rho] + \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} V_{ext}[\rho]$$

Onde:

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} T_0[\rho] = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3\mathbf{r} = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} \sum_i \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = -\frac{1}{2} \nabla^2$$

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} J[\rho] = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'$$

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} E_{xc}[\rho] = V_{xc}[\rho] \quad \text{“Este é a definição do potencial de troca e correlação”}$$

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} V_{ext}[\rho] = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = V_{ext}(\mathbf{r})$$

Obtendo-se a seguinte forma para a equação de Euler:

$$\mu = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r})$$

Agora definimos o potencial efetivo de Kohn-Sham: $V_{KS}(\rho) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r})$

Desta forma, temos que: $\mu = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\rho)$, onde $-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\rho) = \mathbf{H}_{KS}$

Aqui percebemos que o Hamiltoniano do sistema auxiliar não interagente, possui um operador energia cinética usual e um potencial efetivo V_{KS} atuando sobre cada elétron do sistema. Obtendo-se uma equação do tipo de Schrödinger: $\mathbf{H}_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r})$

A partir desta equação, obtém-se os orbitais de Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{r})$ de partícula única, tornando-se possível a obtenção da densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ do sistema, da seguinte forma: $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$

As duas expressões anteriores compõem as equações de Kohn-Sham, que irão nos fornecer a densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes através da densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons não interagentes submetidos a um

potencial efetivo V_{KS} , ao se resolver estas equações em um processo auto-consistente. Neste processo inicialmente inserimos uma densidade de carga tentativa $\rho'(\mathbf{r})$, calculamos o potencial efetivo de Kohn-Sham V_{KS} , e resolvemos a equação $\mathbf{H}_{KS}^{\rho'}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r})$ determinando os orbitais de KS de partícula única $\phi_i(\mathbf{r})$.

De posse destes orbitais determina-se uma nova densidade eletrônica $\rho''(\mathbf{r})$; caso as densidades sejam iguais então $\rho''(\mathbf{r})$ será a densidade correta do sistema. Mas caso as densidades sejam distintas então $\rho'(\mathbf{r}) = \rho''(\mathbf{r})$ e o ciclo será reiniciado, até que as densidades de entrada e saída sejam iguais dentro de um critério de convergência estabelecido. Obtidos os auto-valores ϵ_i das equações KS , podemos obter o valor de energia do sistema $E(\rho)$:

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \mathbf{H}_{KS} | \phi_i \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \mathbf{H}_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \text{ onde } \mathbf{H}_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \text{ logo:}$$

$$\phi_i^*(\mathbf{r}) \mathbf{H}_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \phi_i^*(\mathbf{r}) \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \text{ relembrando que } \mathbf{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\rho), \text{ teremos:}$$

$$\begin{aligned} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\rho) \right] \phi_i(\mathbf{r}) &= \phi_i^*(\mathbf{r}) \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \text{ onde } V_{KS} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r}) \\ \phi_i^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \phi_i &= \phi_i^*(\mathbf{r}) \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \\ -\phi_i^* \frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i + \phi_i^* \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \phi_i + \phi_i^* V_{xc}(\rho) \phi_i + \phi_i^* V_{ext}(\mathbf{r}) \phi_i &= \phi_i^*(\mathbf{r}) \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Integrando-se em todo o espaço:

$$\begin{aligned} - \int \phi_i^* \phi_i \frac{1}{2} \nabla^2 d^3\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_i^* \phi_i d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} + \int \phi_i^* \phi_i V_{xc}(\rho) d^3\mathbf{r} + \int \phi_i^* \phi_i V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= \int \phi_i^* \phi_i \epsilon_i d^3\mathbf{r} \\ -\frac{1}{2} \int \nabla \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} + \int V_{xc}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= \int \epsilon_i \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ T_0(\rho) + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} + \int V_{xc}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= \sum_i^{ocupados} \epsilon_i \end{aligned}$$

$$\boxed{\sum_i^{ocupados} \epsilon_i = T_0(\rho) + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} + \int V_{xc}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + V_{ext}(\rho)} \quad (\mathbf{A})$$

Lembrando-se que:

$$E(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho)$$

$$E(\rho) = -\frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \nabla^2 d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho)$$

$$\boxed{E(\rho) = T_0(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho)} \quad (\mathbf{B})$$

Comparando-se as expressões **(A)** e **(B)**, Obtemos:

$$\begin{aligned} T_0(\rho) + V_{\text{ext.}}(\rho) &= \sum_i^{\text{ocupados}} \epsilon_i - \int V_{\text{xc}}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \\ T_0(\rho) + V_{\text{ext.}}(\rho) &= E(\rho) - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' - E_{\text{xc}}(\rho) \end{aligned}$$

Portanto:

$$E(\rho) - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' - E_{\text{xc}}(\rho) = \sum_i^{\text{ocup.}} \epsilon_i - \int V_{\text{xc}}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}$$

$$E(\rho) = \sum_i^{\text{ocup.}} \epsilon_i - \int V_{\text{xc}}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{\text{xc}}(\rho) - \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'$$

$$E(\rho) = \sum_i^{\text{ocup.}} \epsilon_i + E_{\text{xc}}(\rho) - \int V_{\text{xc}}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}$$

Esta expressão permite obter o valor de energia do sistema $E(\rho)$ através das equações de Kohn-Sham, ou seja, através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) do qual extraímos os auto-valores de **KS** (ϵ_i). Pela expressão acima percebe-se que o DFT obtém $E(\rho)$ não somente através da soma dos auto-valores ϵ_i , fazendo-se necessário conhecer a priori os valores da energia e do potencial de troca e correlação, respectivamente $E_{\text{xc}}(\rho)$ e $V_{\text{xc}}(\rho)$.

Entretanto estes termos não possuem uma forma exata conhecida, fazendo-se necessário a utilização de aproximações para a estimativa destes termos^[43]; no estudo que fora realizado através da ferramenta computacional VASP, utilizamos para sua determinação, à aproximação do gradiente generalizado em inglês General Gradient Approximation (GGA).

2.5 Aproximações para o termo de troca e correlação:

A aproximação utilizada para a determinação dos termos de troca e correlação é muito importante, uma vez que este irá determinar a precisão do cálculo a ser realizado. No presente trabalho é utilizado à aproximação do gradiente generalizado (GGA), entretanto para sua melhor compreensão será discutido inicialmente a aproximação da densidade local (LDA)^[39] do qual o GGA é derivado.

2.5.1 Aproximação da Densidade Local - LDA:

Nesta aproximação assume-se que a energia de troca e correlação por elétron $e_{\text{xc}}(\rho)$ em um dado ponto \mathbf{r} , seja igual à energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo

de elétrons que possua a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ neste ponto^[42]. A ideia básica do LDA é que pode-se tratar um sistema não homogêneo como sendo dividido em N volumes homogêneos, em cada um destes volumes calcula-se a energia considerando sua densidade eletrônica como sendo igual à densidade eletrônica do gás homogêneo. Desta forma transforma-se um sistema que não é homogêneo em um sistema localmente homogêneo e podem-se tratar sólidos como um sistema que em seu limite tendem a um gás homogêneo de elétrons.

Com base neste raciocínio, a energia de troca e correlação do sistema poderá ser obtida caso seja somado à energia por elétron correspondente a cada volume, assim tem-se:

$E_{xc}(\rho) = \sum_i e_{xc}^{\text{homog}}(\rho) \cdot \rho_i(\mathbf{r})$, onde $\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{V_i}{N_i}$. No limite em que o número de volumes tenda ao infinito ($N_i \rightarrow \infty$) e consequentemente o volume tenda a zero ($V_i \rightarrow 0$), tem-se que a expressão acima se torna uma integração: $E_{xc}(\rho) = \int e_{xc}^{\text{homog}}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$. Onde o potencial de troca e correlação $\mathcal{V}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é obtido da seguinte forma:

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta}{\delta \rho} E_{xc}(\rho) = \frac{\delta}{\delta \rho} \int e_{xc}^{\text{homog}}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

A energia de troca e correlação por elétron $e_{xc}(\rho)$ pode ainda ser tratada separadamente, ou seja, dividida em um termo correspondente a troca e outro termo correspondente à correlação $e_{xc}(\rho) = e_x(\rho) + e_c(\rho)$. Onde o termo correspondente a troca $e_x(\rho)$ é bem conhecido, entretanto o termo da correlação $e_c(\rho)$ é muito complexo, não possuindo uma forma exata para um gás de elétrons homogêneo. Todavia ele pode ser estimado por algumas aproximações, sendo as mais utilizadas a teoria da perturbação é a parametrização de Perdew e Zunger^[44], sendo esta construída com resultados oriundos de cálculos de Monte Carlo quântico propostos por Ceperley e Alder^[45;64] para um gás de elétrons homogêneo.

Esta aproximação possui bons resultados para sistemas cujas densidades eletrônicas variam lentamente (aproximadamente uniforme), visto que ignora correções devido à falta de homogeneidade da densidade eletrônica nos pontos vizinhos ao ponto \mathbf{r} . Como ponto negativo, a LDA subestima a energia de correlação $e_c(\rho)$, enquanto supervaloriza a energia de troca $e_x(\rho)$, não fornecendo bons resultados para sistemas onde a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ seja fortemente não uniforme. Uma solução para este problema é expressar a energia

de troca e correlação por elétron $e_{xc}^{\text{homog}}(\rho)$ em termos do gradiente da densidade $\nabla\rho(\mathbf{r})$, originando desta forma a aproximação do gradiente generalizado - GGA.

2.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA:

A fim de melhorar a aproximação do LDA, no raciocínio exposto anteriormente utiliza-se uma função que não dependa apenas da densidade local $\rho(\mathbf{r})$, mas que também dependa do gradiente desta densidade $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Assim a expressão para a energia de troca e correlação $E_{xc}(\rho)$ assume a seguinte forma: $E_{xc}(\rho) = \int f(\rho, \nabla\rho) d^3\mathbf{r}$, ou seja, a energia de troca e correlação por elétron $e_{xc}^{\text{homog}}(\rho)$ do sistema homogêneo é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade. Esta função $f(\rho, \nabla\rho)$ é escolhida através da análise do comportamento da energia por elétron $e_{xc}(\rho)$ em determinadas situações, sendo uma das propostas mais utilizadas à parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)^[47].

2.6 Funções de Base – Expansão dos Orbitais de Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{r})$:

Anteriormente, obtivemos as equações de Kohn-Sham: $\mathbf{H}^{\text{KS}}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$. Durante a resolução destas equações pelo DFT, as funções de onda de KS $\phi_i(\mathbf{r})$ são expandidas em uma determinada base. Atualmente existem inúmeras formas de realizar esta expansão, cada uma variando com relação ao tipo de base escolhida. Para funções de base que sejam fixas, as expansões usuais são a expansão em ondas planas e a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)^[48]. A escolha da base utilizada para a expansão dos $\phi_i(\mathbf{r})$ é de crucial importância para a precisão do cálculo.

Para um sistema periódico, como o do presente trabalho a expansão em ondas planas dos orbitais $\phi_i(\mathbf{r})$, se fundamenta na teoria de Bloch.

Esta teoria se baseia no fato de que um cristal é composto por um arranjo simétrico e infinito de pontos que estão distribuídos sobre todo o espaço, cada um destes pontos define um célula unitária, sendo que sua translação através do vetor $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, para todos os valores possíveis dos n° inteiros n_1 , n_2 e n_3 irá compor todo o cristal. Com base na periodicidade da rede cristalina, tem-se que os elétrons irão interagir com um potencial

periódico que se repete por todo o cristal, e por consequência as auto-funções que descrevem estes elétrons também possuíram a mesma periodicidade do potencial.

Basicamente o teorema de Bloch afirma^[4], que o efeito desta periodicidade é mudar a auto-função de onda progressiva da partícula livre $\psi_k(\mathbf{r}) = A \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, de tal forma que em vez deste possuir uma amplitude constante A, ele possuirá uma amplitude variável $u_k(\mathbf{r})$ que muda com a periodicidade \mathbf{T} da rede, isto é: $\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, onde $u_k(\mathbf{r})$ representa a periodicidade da rede cristalina, dependendo do vetor de onda \mathbf{k} , onde: $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_k(\mathbf{r} + n\mathbf{T})$, sendo n um número inteiro.

O efeito desta periodicidade é então modular de forma periódica a amplitude da solução de partícula livre, sendo $\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ conhecido como função de onda de Bloch. A função $u_k(\mathbf{r})$ se assemelha a auto-função de um íon isolado, onde sua forma exata depende do potencial particular considerado e do valor de \mathbf{k} ; uma consequência destas equações é que: $\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T})} = u_k(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} = \psi_k(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}$

Conclui-se que a menos da diferença de fase $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}$, as funções de onda $\psi_k(\mathbf{r})$ são idênticas dentro de um período \mathbf{T} , e que o teorema de Bloch propõe, que a solução da equação de Schrödinger para um potencial periódico $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ também deva ser periódica.

Assim percebe-se que neste teorema, as auto-funções $\psi_k(\mathbf{r})$ são escritas como um produto de ondas planas vezes uma função $u_k(\mathbf{r})$ que respeita a periodicidade do cristal, entretanto $u_k(\mathbf{r})$ também pode ser expandida utilizando-se um conjunto de ondas planas. Com base nestas informações e na metodologia empregada neste trabalho (DFT), as auto-funções descritas pelos orbitais $\phi_{i,k}(\mathbf{r})$ de **KS**, serão expandidas da seguinte forma: $\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = f_i(\mathbf{r}) \cdot e^{i|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}|}$, onde $f_i(\mathbf{r})$ é o termo que carrega a periodicidade da rede (similar a u_k), sendo expandido em um conjunto de ondas planas^[53], da seguinte forma: $f_i(\mathbf{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$, logo:

$$\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{i|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}|} = \sum_G C_{i,(k+G)} e^{i(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \cdot \mathbf{r})}$$

\mathbf{G} é um vetor de translação da rede recíproca.

Nesta expansão, alguns coeficientes $C_{i,(k+G)}$ serão mais importantes que os demais, sendo aqueles que fornecem as ondas planas cuja energia são menores do que uma determinada energia de corte; e somente estes coeficientes irão formar a base. Assim a expansão na base de ondas planas poderá ser truncada, de acordo com a seguinte condição: $\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{corte}}$, onde E_{corte} é definida como a energia de corte na base de ondas planas.

Este método possui algumas vantagens, por constituir uma base relativamente simples, flexível e de fácil utilização computacional, e em virtude de que o único parâmetro que a controla é a energia de corte.

2.7 Método do Pseudo-potencial:

Os cálculos do DFT demandam um alto custo computacional para sua realização, além disto existem algumas dificuldades apresentadas pelas equações de Kohn-Sham em descrever a região próxima ao núcleo atômico, uma vez que as funções de onda nesta região sofrem rápidas oscilações espaciais devido à presença de uma grande energia cinética (ou potencial de atração nuclear). Por outro lado, nas regiões intersticiais entre os átomos, onde ocorrem as ligações químicas, a energia cinética dos elétrons é pequena, resultando em pequenas variações espaciais na função de onda.

O método do pseudo-potencial^[49] trata-se de uma aproximação empregada para obtenção do potencial externo $V_{\text{ext}}(\rho)$ (potencial efetivo), presente na expressão da energia como um funcional da densidade $E(\rho)$. Sendo desta forma uma aproximação do potencial real sentido pelos elétrons num sólido ou molécula. Neste método, como discutido acima, a carga do átomo é analisada como sendo dividida em duas partes, uma correspondendo à carga dos elétrons presentes nas camadas internas em conjunto com a carga do núcleo, constituindo o que se chama de caroço. Enquanto a outra corresponde à carga dos elétrons de valência, ou seja, dos elétrons mais afastados do núcleo, encontrando-se nas camadas externas do átomo e sendo os principais responsáveis pelas ligações químicas em virtude de estarem fricamente ligados ao núcleo, sendo bem conhecido que a maioria das propriedades físicas dos sólidos é dependente dos elétrons de valência.

A introdução deste método simplifica o custo computacional para a realização do DFT, ao substituir o potencial iônico do núcleo e dos elétrons de caroço pelo pseudo-potencial atômico, ou em outras palavras, a função de onda na região de caroço que apresenta uma grande oscilação e substituída por uma pseudo-função de onda que seja suave (dentro de um raio r_c chamando de raio de corte). Este método descreve explicitamente o comportamento eletrônico apenas dos elétrons de valência por meio de ondas planas, ignorando a fraca contribuição do potencial devido ao caroço; como resultado a obtenção dos auto-estados de Kohn-Sham ϵ_i torna-se mais fácil.

Atualmente para o cálculo do pseudo-potencial existem basicamente os métodos dos pseudo-potenciais empíricos os quais envolvem um conjunto de parâmetros de origem experimental, e os pseudo-potenciais ab-initio (primeiros princípios) que são construídos de forma a obter a solução da equação de Schrödinger e das equações de Dirac para o átomo.

Neste metodologia, o pseudo-potencial é construído de forma que o potencial obtido seja igual ao potencial real, acima do raio de corte \mathbf{r}_c (raio de uma esfera centrada no átomo). Para a utilização deste método as seguintes condições devem ser obedecidas:

1) Os auto-valores ϵ_i (**KS**) obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção idênticos aos autovalores ϵ^{ps-p}_i obtidos com o pseudo-potencial ($\epsilon^{ps-p}_i = \epsilon_i$).

2) As auto-funções relativas à solução exata (caroço + elétrons valência) e as auto-funções obtidas com o pseudo-potencial devem ser iguais a partir do raio de corte \mathbf{r}_c ;

$$\psi^{ps-p}_i(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{para } \mathbf{r} > \mathbf{r}_c$$

3) As integrais de 0 a \mathbf{r} com $\mathbf{r} > \mathbf{r}_c$, das densidades de carga da solução exata devem ser iguais às das soluções obtidas com o uso do pseudo-potencial, esta condição é chamada de conservação da norma; $\int_0^{\mathbf{r}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{\mathbf{r}} |\psi^{ps-p}_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ ou $\langle \psi_i | \psi_i \rangle_{\mathbf{r}_c} = \langle \psi^{ps-p}_i | \psi^{ps-p}_i \rangle_{\mathbf{r}_c}$

4) A derivada logarítmica da pseudo-função (função de onda obtida com o pseudo-potencial) deve convergir para a derivada logarítmica da função de onda exata;

$$2\pi [(\mathbf{r} \cdot \psi^{ps-p})^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{d\mathbf{r}} \ln \psi^{ps-p}] = 4\pi \int_0^{\mathbf{r}} |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad \text{para } \mathbf{r} > \mathbf{r}_c$$

5) As pseudo-funções $\psi^{ps-p}_i(\mathbf{r})$ não devem possuir nós nem singularidades e que sejam contínuas assim como devem ser suas derivadas primeira e segunda; esta pseudo-função deve descrever corretamente os estados eletrônicos dos elétrons de valência.

Para valores de $\mathbf{r} < \mathbf{r}_c$, as pseudo-funções $\psi^{ps-p}_i(\mathbf{r})$ devem ser modificadas de forma que todas as condições acima sejam satisfeitas, havendo certa flexibilidade para sua obtenção, de modo que seja possível otimizar a convergência do pseudo-potencial para bases de interesse, onde o melhor pseudo-potencial escolhido será aquele que minimizará o número de funções base necessárias para se encontrar a meta desejada.

A geração do pseudo-potencial para um determinado átomo é feita através de um cálculo ab-initio, onde através do DFT serão resolvidas as equações de Kohn-Sham. Inicialmente resolve-se de forma auto-consistente a equação de Dirac com o potencial $\mathcal{V}_{xc}(\rho)$ e a $\mathcal{E}_{xc}(\rho)$ dados pela teoria do LDA ou GGA, obtendo-se assim o potencial, as auto-funções e os

seus respectivos auto-valores. Entretanto, o método do pseudo-potencial apresenta a desvantagem da perda de informação a respeito da densidade de carga e a função de onda nas regiões próximas ao núcleo.

2.8 Método PAW:

Em 1994, Peter E. Blöchl desenvolveu uma nova metodologia para a resolução das equações de Kohn-Sham, o qual denominou de PAW (Projector Augmented-Wave method)^[50]. Diferentemente ao método dos pseudo-potenciais, durante o cálculo são levados em consideração todos os elétrons do sistema (incluindo os da região de caroço), desta forma o PAW corresponde a um método ab-initio apelidado de all-electron (AE). O PAW é essencialmente uma unificação das ideias dos métodos do pseudo-potencial^[51] e o de Ondas Aumentadas (Augmented Wave - AW)^[52], combinando partes de ambas as aproximações em um único método para o tratamento da estrutura eletrônica.

O método de Ondas Aumentadas (AW) mencionado acima, analisa a região de caroço, por meio de uma expansão em orbitais atômicos das funções de onda, enquanto que na região intersticial (elétrons de valência) é utilizado uma base de ondas planas. Cada uma das regiões irá obter uma solução parcial, entretanto este método estabelece uma interface entre as duas, de modo a garantir a continuidade e linearidade das funções de onda.

Desta forma o PAW analisa a função de onda em duas distintas regiões: A primeira situa-se no interior de uma esfera de raio r_c (raio de corte), escolhido de modo que não existam mais nodos na função de onda radial a partir deste valor de raio; nesta região as funções de onda são expandidas em orbitais atômicos. A segunda corresponde a região de valência, ou seja, fora da esfera de raio r_c , e a função de onda é substituída por uma pseudo-função suave expandida sobre uma base de ondas planas. Analogamente ao método AW, na interface entre ambas as regiões, as funções de onda devem ser iguais, devido a sua continuidade.

O método PAW, apresenta uma base completa composta pelas expansões em orbitais atômicos e ondas planas, o que reduz os erros que costumam ser gerados pela escolha do conjunto de base. Desta forma, este constitui numa poderosa ferramenta para a investigação de estruturas complexas, como moléculas, superfícies e sólidos.

Capítulo 3:

Análise da Estrutura Cristalina do Siliceno e Germaneno

3.1 Descrição da Estrutura Cristalina:

Tanto o Germaneno quanto o Siliceno, correspondem respectivamente, a folhas (monocamadas) de átomos de Germânio e Silício, cuja estrutura cristalina compõe uma rede hexagonal bidimensional (2D) denominada de “honeycomb” ou “Favos de Mel”, de forma análoga a folha de Grafeno, apresentando entretanto, um configuração de fita perpendicularmente ao plano x-y da folha, conforme ilustrado nas figuras 3.1A e 3.1C. Esta rede hexagonal pode ser vista como sendo composta por duas sub-redes triangulares, que estão deslocadas uma em relação à outra, como esquematizado na figura 3.1B, onde cada cor de átomo (preta ou azul) representa uma das sub-redes.

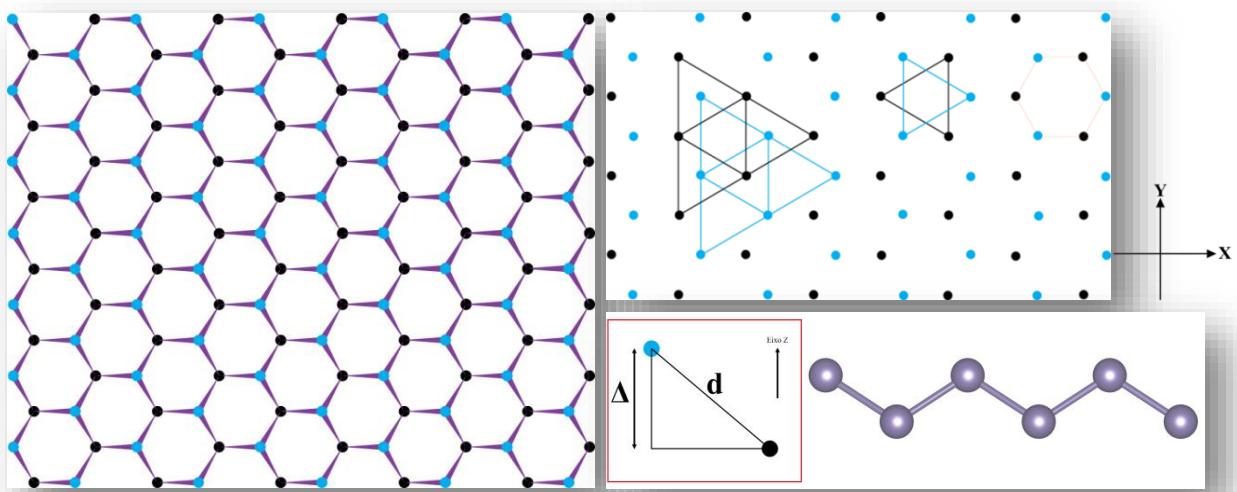


Figura 3.1A (Esquerda): Representação dos átomos, compondo o arranjo hexagonal das folhas.

Figura 3.1B (Direita Superior): Representação das duas sub-redes triangulares que compõem as folhas.

Figura 3.1C (Direita Inferior): Representação da configuração de fita (flambagem), em relação as sub-redes, Δ representa a distância no eixo z das duas sub-redes e d a separação entre os átomos na estrutura. Nestes sistemas o parâmetro de rede é dado por $a = d\sqrt{3}$.

Durante a análise de uma rede cristalina conta-se com diversas possibilidades de escolha para os seus sítios ou pontos da rede (pontos verdes na figura 3.2) e por conseguinte diversas opções para a base, a célula unitária e os vetores primitivos (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3) a serem utilizados. O ponto inicial deste estudo fora justamente a determinação dos parâmetros acima mencionados, para descrever a rede cristalina das folhas de Germânio e Silício, onde as diversas opções possíveis de escolha, foram ilustradas na figura 3.2, sendo a demarcada pela caixa amarela à adotada neste estudo.

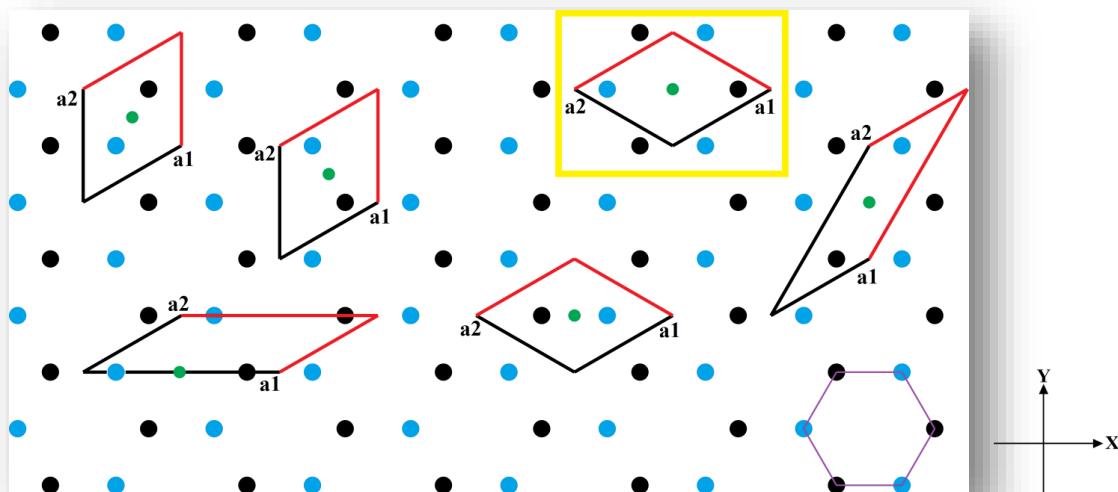


Figura 3.2: Opções para os sítios da rede cristalina (pontos verdes), para a base e a célula primitiva.

Percebe-se que independentemente da escolha da base, qualquer célula unitária possuirá sempre dois átomos não equivalentes (pertencentes a cada uma das duas sub-redes).

Na figura 3.3, apresentamos a célula primitiva escolhida, destacando os dois átomos não equivalentes que a compõem, os vetores primitivos da rede cristalina, além de algumas escalas de medidas que serão utilizadas posteriormente, como o parâmetro **d** que corresponde a distância entre dois átomos adjacentes na estrutura.

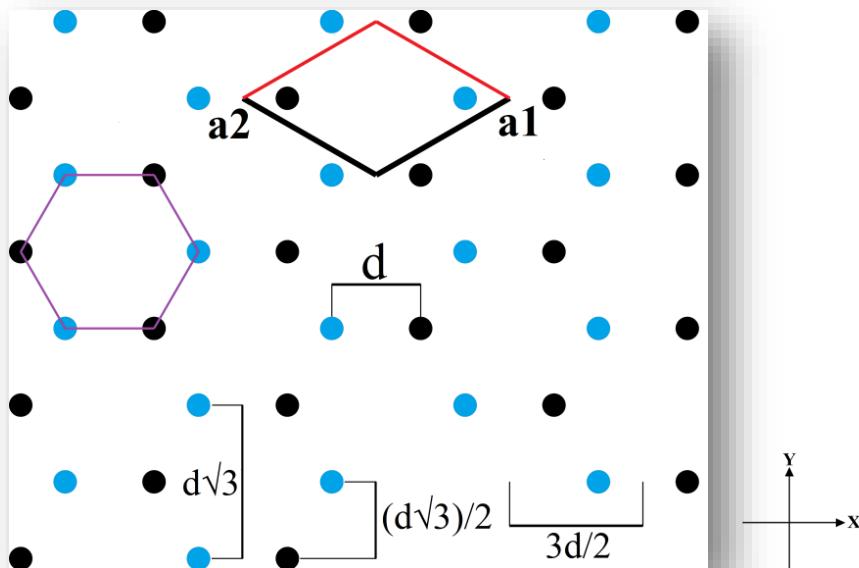


Figura 3.3: Célula unitária, escalas de medida e vetores da folha de Germaneno ou Siliceno.

Utilizando-se coordenadas cartesianas, os vetores primitivos da rede cristalina, são expressos como (espaço real):

$$\mathbf{a}_1 = \frac{3}{2} d \mathbf{i} + \frac{d}{2} \sqrt{3} \mathbf{j}, \quad \mathbf{a}_2 = -\frac{3}{2} d \mathbf{i} + \frac{d}{2} \sqrt{3} \mathbf{j} \quad \text{e} \quad \mathbf{a}_3 = 5d \mathbf{k}$$

Enquanto a posição dos átomos no interior da célula unitária, podem ser expressos em função destes vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 (vide figura 3.4), da seguinte forma:

$$\text{Átomo (1)} = \frac{1}{6} \mathbf{a}_1 + \frac{5}{6} \mathbf{a}_2 + 0 \mathbf{a}_3 \quad \text{e} \quad \text{Átomo (2)} = \frac{5}{6} \mathbf{a}_1 + \frac{1}{6} \mathbf{a}_2 + \Delta \mathbf{a}_3$$

Deve ser ressaltado, que nas figuras apresentadas até o momento com relação a rede cristalina das folhas, estamos a tomar os átomos da sub-rede “preta” como sendo os átomos inferiores, adotando que estes se localizam em $Z=0$, já os átomos da sub-rede “azul”, correspondem aos átomos superiores, e sua altura no eixo Z com relação a sub-rede “preta”, será inicialmente denominada por Δ e posteriormente determinada para cada um dos sistemas (Germaneno e Siliceno).

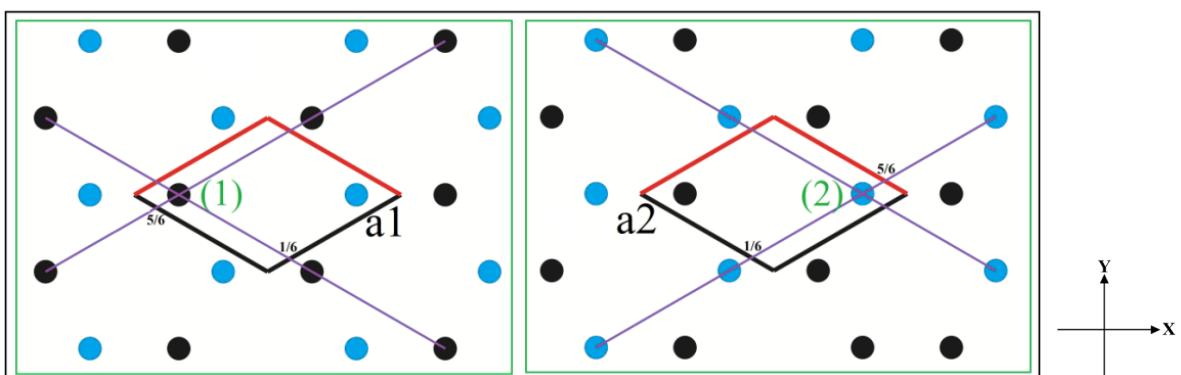


Figura 3.4: Posição dos átomos da célula unitária, em função dos vetores primitivos.

Se definirmos a posição dos sítios da rede real como função dos vetores primitivos, vemos que estes sítios são determinados por todos os valores possíveis do vetor translação da rede $\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ para $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (Como estamos analisando o caso de uma monocamada, todos os sítios possuiram a mesma coordenada no eixo Z , logo por conveniência adotaremos $n_3=0$).

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_1 &= d\sqrt{3} \mathbf{j} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2; & \mathbf{T}_2 &= \frac{3}{2} d \mathbf{i} + \frac{d}{2} \sqrt{3} \mathbf{j} = \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{T}_3 &= \frac{3}{2} d \mathbf{i} - \frac{d}{2} \sqrt{3} \mathbf{j} = -\mathbf{a}_2; & \mathbf{T}_4 &= -d\sqrt{3} \mathbf{j} = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \\ \mathbf{T}_5 &= -\frac{3}{2} d \mathbf{i} - \frac{d}{2} \sqrt{3} \mathbf{j} = -\mathbf{a}_1; & \mathbf{T}_6 &= -\frac{3}{2} d \mathbf{i} + \frac{d}{2} \sqrt{3} \mathbf{j} = \mathbf{a}_2 \end{aligned}$$

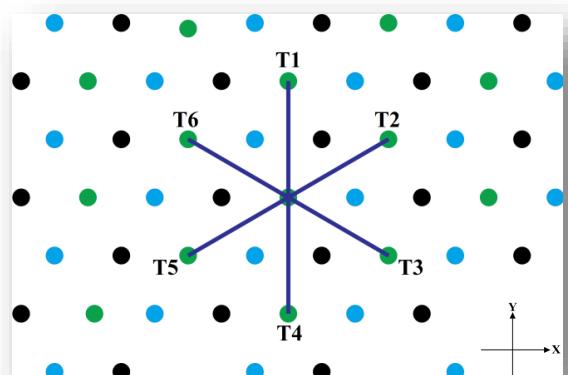


Figura 3.5: Posição dos sítios na rede real (pontos verdes), em função do vetor translação \mathbf{T} .

Para a construção da rede recíproca das folhas, devemos antes definir seus vetores primitivos (\mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3) por meio das seguintes relações:

Construção dos vetores primitivos da Rede Recíproca:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]} ; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]} ; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}$$

$$\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ -\frac{3}{2}d & \frac{d}{2}\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 5d \end{vmatrix} = -\frac{3}{2}d \mathbf{i} + \frac{5}{2}3d^2 \mathbf{j}$$

$$\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] = \left(\frac{3}{2}d \mathbf{i} + \frac{d}{2}\sqrt{3} \mathbf{j} \right) \cdot \left(-\frac{3}{2}d^2\sqrt{3} \mathbf{i} + \frac{5}{2}3d^2 \mathbf{j} \right) = \frac{5}{2}3\sqrt{3}d^3$$

$$\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 0 & 0 & 5d \\ -\frac{3}{2}d & \frac{d}{2}\sqrt{3} & 0 \end{vmatrix} = -\frac{5}{2}d^2\sqrt{3} \mathbf{i} + \frac{5}{2}3d^2 \mathbf{j}$$

$$\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \frac{3}{2}d & \frac{d}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{3}{2}d & \frac{d}{2}\sqrt{3} & 0 \end{vmatrix} = \frac{3}{2}\sqrt{3}d^2 \mathbf{k}$$

Assim obtemos: $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3d} \mathbf{i} + \frac{2\pi}{d\sqrt{3}} \mathbf{j}$, $\mathbf{b}_2 = -\frac{2\pi}{3d} \mathbf{i} + \frac{2\pi}{d\sqrt{3}} \mathbf{j}$ e $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{5d} \mathbf{k}$

Na **figura 3.6** apresentamos a rede recíproca do Germaneno ou Siliceno, os círculos pretos nesta figura não representam os átomos como na rede cristalina, mas os “sítios” da rede recíproca. Sendo suas posições definidas por meio do vetor \mathbf{G} de translação da rede, onde: $\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$, para $v_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; novamente tomamos $\mathbf{b}_3 = 0$. Nesta figura são expostas ainda algumas escalas de medidas.

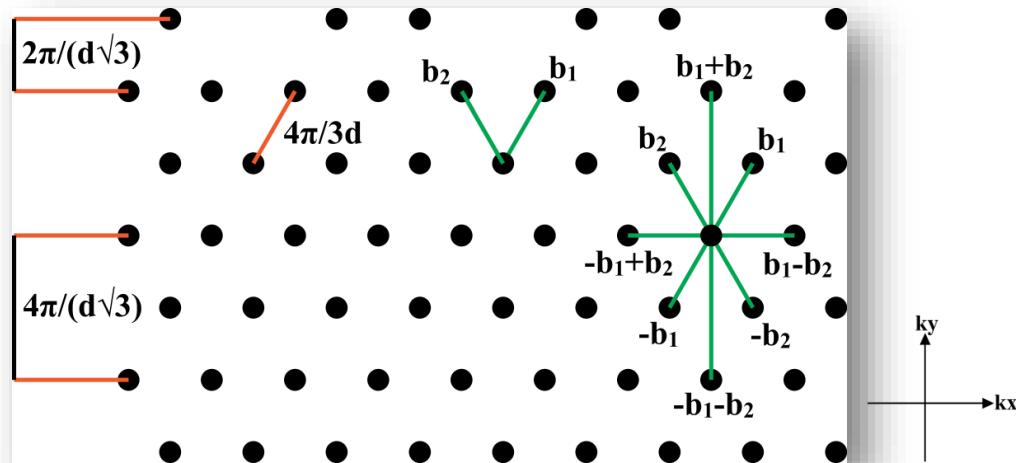


Figura 3.6: Rede Recíproca, vetores primitivos (\mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3) e escalas de medida.

Se fizermos uma comparação, observamos que a direção dos vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 da rede recíproca estão rotacionadas em 30° em relação aos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 no espaço real, como ilustrado na **figura 3.7** que compara lado a lado as rede direta e reciproca da folhas de Germânio e Silício:

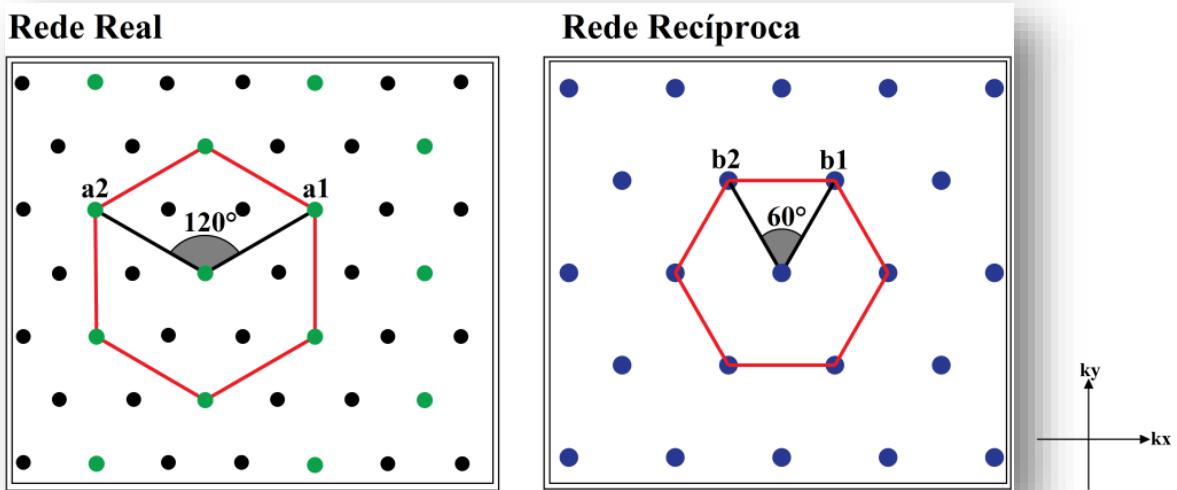


Figura 3.7: Os pontos pretos e verdes, representam respectivamente os átomos e os sítios da rede real, enquanto os pontos azuis representam os sítios da rede reciproca.

Agora iremos obter a 1° Zona de Brillouin (1° ZB), utilizando-se a definição da célula de Wigner-Seitz. Na figura 3.8, o círculo preto central representa a origem adotada para o sistema de coordenadas, as retas laranjas que unem a origem aos demais sítios da rede reciproca são os vetores \mathbf{G} definidos por $\mathbf{G} = v_1 \cdot \mathbf{b}_1 + v_2 \cdot \mathbf{b}_2 + v_3 \cdot \mathbf{b}_3$. A 1° ZB, representada como a área roxa é definida como sendo a menor região do espaço delimitada pelos vetores bissetores é perpendiculares aos vetores \mathbf{G} .

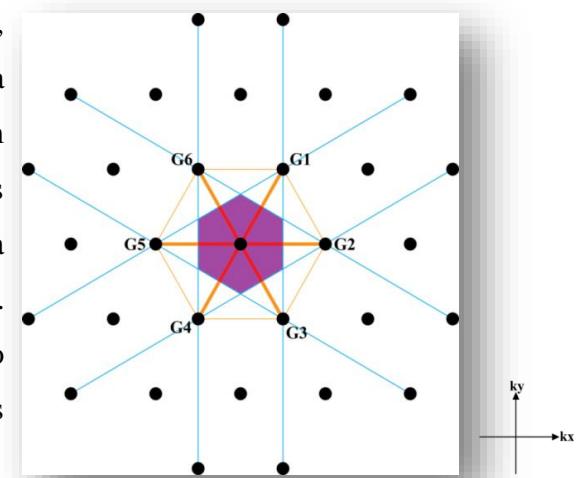


Figura 3.8: Construção da 1° Zona de Brillouin das folhas de Ge ou Si.

Para a análise da estrutura eletrônica no espaço recíproco, sobre a 1° zona de Brillouin, define-se alguns pontos denominados de pontos de alta simetria ou pontos de Dirac, que para a Zona de Brillouin exposta acima, corresponde aos pontos Γ , K e M ; sendo respectivamente o centro, o vértice e a aresta do hexágono (vide figura 3.9). Nesta zona há dois pontos não equivalentes em sua borda, denominados K e K' , estando localizados nos vértices do hexágono e são de grande importância para a maioria dos fenômenos físicos observados experimentalmente. Como um vetor de onda \mathbf{K} no espaço recíproco é para todos os efeitos aqui estudados, simétrico a um vetor $-\mathbf{K}$, desta forma ficamos reduzidos a estudar apenas os

efeitos no triângulo $\text{K}\Gamma\text{M}\text{K}'$ e em seu interior, já que os outros quatro vértices podem ser obtidos através de uma translação por um vetor da rede recíproca.

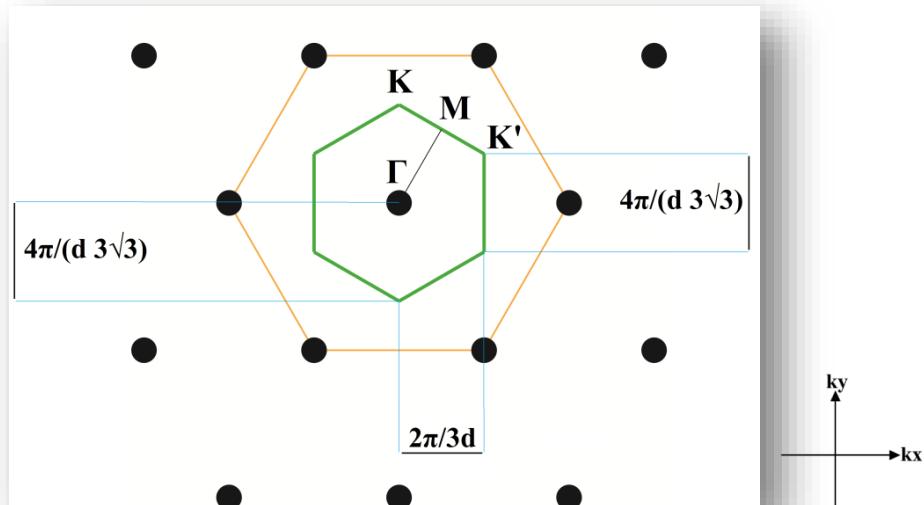


Figura 3.9: Pontos de alta simetria da 1º Zona de Brillouin e algumas escalas de medida.

Agora expressemos as coordenadas cartesianas destes pontos de alta simetria:

$$\Gamma = 0 \mathbf{i} + 0 \mathbf{j}; \quad \mathbf{M} = \frac{\pi}{3d} \mathbf{i} + \frac{\pi}{d\sqrt{3}} \mathbf{j}; \quad \mathbf{K} = 0 \mathbf{i} + \frac{4\pi}{3d\sqrt{3}} \mathbf{j} \text{ e } \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3d} \mathbf{i} + \frac{2\pi}{3d\sqrt{3}} \mathbf{j}$$

E as suas posições em função dos vetores primitivos \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 (vide a figura 3.10):

$$\Gamma = 0 \mathbf{b}_1 + 0 \mathbf{b}_2; \quad \mathbf{M} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_1 + 0 \mathbf{b}_2; \quad \mathbf{K} = \frac{1}{3} \mathbf{b}_1 + \frac{1}{3} \mathbf{b}_2 \text{ e } \mathbf{K}' = \frac{2}{3} \mathbf{b}_1 - \frac{1}{3} \mathbf{b}_2$$

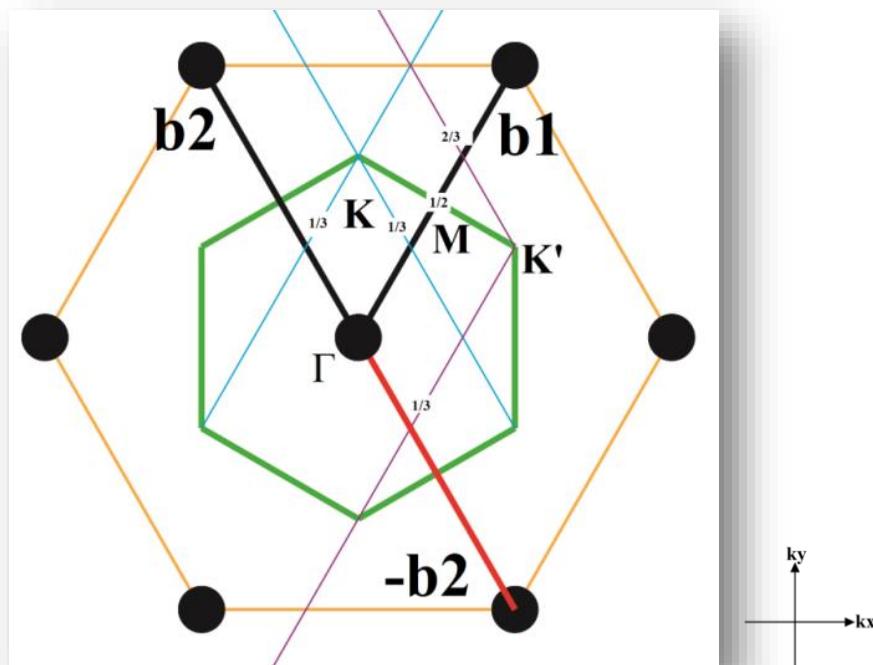


Figura 3.10: Pontos de alta simetria da 1º Zona de Brillouin, em função dos vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 .

Capítulo 4:

Estrutura de Bandas do Siliceno e Germaneno

4.1 Parâmetros utilizados pelo código computacional VASP

Todos os cálculos apresentados nesta dissertação utilizaram o código VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)^[55]. Este programa realiza cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), onde a resolução das equações de Kohn-Sham é feita no espaço recíproco, tomando uma base de ondas planas (utilizou-se o método PAW – Projector Augmented-Wave) para expandir as funções de onda; pseudo-potenciais para tratar os elétrons de caroço e condições periódicas de contorno. Os núcleos são tratados classicamente, através da aproximação de Born-Oppenheimer.

Os testes de convergência, realizados para a escolha dos parâmetros computacionais dos cálculos, serão descritos na próxima seção. Neste trabalho o funcional escolhido como padrão, em todos os sistemas investigados fora o GGA (funcional densidade do gradiente generalizado) no formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE); este funcional tem como função estimar a energia de troca e correlação.

O programa VASP foi escolhido por ser altamente confiável e pela utilização de ondas planas como base, o que elimina certos problemas, como erros de superposição de base ao se calcular energias de formação, embora por outro lado, eleve o custo computacional para descrever regiões de vácuo.

Abaixo estão listados os quatro principais arquivos de entrada que o VASP necessita para iniciar os cálculos, bem como uma descrição das variáveis que foram utilizadas neste estudo e seus respectivos significados físicos.

INCAR: Define o que o VASP irá executar; abaixo seguem alguns parâmetros utilizados:

- **NELMIN=4**, define o número mínimo de passos eletrônicos utilizados no cálculo auto-consistente.
- **EDIFF=1E-5**, define o critério de convergência para o cálculo da energia no processo auto-consistente.
- **EDIFFG=1E-4**, corresponde à diferença de energia entre dois passos iônicos, para que o cálculo auto-consistente seja interrompido (condição de ruptura).
- **ISMEAR= -1**, determina como serão realizadas as ocupações das funções de onda de Fermi-Dirac f_{nk} para cada função de onda; o valor -1 define a utilizada da distribuição de Fermi.
- **NSW**, define o número máximo de passos iônicos utilizados no cálculo auto-consistente.
- **NBANDS**, determina o número de bandas de energia que serão calculadas.
- **ISIF=2**, determina quais graus de liberdade podem ser alterados durante o cálculo (íons, volume e forma da célula); o valor 2 determina que o VASP irá calcular as forças, o tensor de stress e irá relaxar os átomos, entretanto não alterando o volume e nem a forma da célula unitária.
- **IBRION=2**, define como os átomos são movidos para suas novas posições; o valor 2 corresponde a utilização do algoritmo do gradiente conjugado (CG).
- **LREAL=.FALSE.**, determina se os operadores de projeção são avaliados no espaço real ou recíproco, neste caso a projeção se dará no espaço recíproco.
- **ENCUT**, determina o valor da energia de corte para a base de ondas planas.
- **ENAUG**, define a energia de corte, que por sua vez define a malha para o cálculo das transformadas de Fourier quando o pseudo-potencial é utilizado, em resumo define o número de onda planas utilizadas no cálculo.

As opções de cálculo, critérios de convergências e outras variáveis que não estiverem presentes explicitamente no arquivo **INCAR**, o programa usará o padrão de sua programação (default).

POSCAR: Contém os vetores primitivos que definem o tamanho e forma da célula unitária, o número e a posição dos átomos no interior desta célula (coordenadas); suas posições podem ser expressas em coordenadas cartesianas ou diretas. No arquivo **POSCAR** utilizamos a célula unitária em forma de losango escolhida e ilustrada na figura 3.2. Este arquivo estrutura-se da seguinte forma, na primeira linha é definido o tipo de átomo utilizado, no exemplo abaixo (figura 4.1) o átomo de Germânio; a segunda linha o parâmetro de rede do sistema ($\mathbf{a} = d\sqrt{3}$); as linhas 3 a 5 contém as coordenadas dos vetores primitivos da rede real (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3) e que definem o formato da célula unitária; a sexta linha define o número de átomos que estão contidos no interior desta célula, enquanto a 7º linha determina como as suas

coordenadas serão escritas (forma cartesiana ou direta); e por final as últimas linhas expressão as coordenadas dos átomos.

```
Ge
4.06363
1.7320508075688772 1.0000000000000000 0.0000000000000000
-1.7320508075688772 1.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 5.0000000000000000
8
Cartesian
0.5773502691896257 0.5000000000000000 0.0000000000000000
-0.5773502691896257 0.5000000000000000 0.2041241452319315
-1.4433756729740644 1.0000000000000000 0.2041241452319315
-0.2886751345948128 1.0000000000000000 0.0000000000000000
0.2886751345948128 1.0000000000000000 0.2041241452319315
1.4433756729740644 1.0000000000000000 0.0000000000000000
-0.5773502691896257 1.5000000000000000 0.2041241452319315
0.5773502691896257 1.5000000000000000 0.0000000000000000
```

Figura 4.1: Estrutura do arquivo POSCAR utilizado no VASP.

POTCAR: Define os pseudo-potenciais usados, como exposto na introdução teórica, neste trabalho utilizou-se o método PAW:

```
PAW_PBE Ge 05Jan2001
4.0000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =Ge: s2p2
LEXCH = PE
EATOM = 104.9960 eV, 7.7170 Ry

TITEL = PAW_PBE Ge 05Jan2001
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPACOR = 2.170 partial core radius
POMASS = 72.610; ZVAL = 4.000 mass and valenz
RCORE = 2.300 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.300; RWIGS = 1.217 wigner-seitz radius (au A)
ENMAX = 173.807; ENMIN = 130.355 eV
ICORE = 3 local potential
LCOR = T correct aug charges
LPAW = T paw PP
EAUG = 385.843
DEXC = -0.138
RMAX = 3.497 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEP = 2.318 radius for radial grids
QCUT = -3.574; QGAM = 7.148 optimization parameters
```

Figura 4.2: Parte inicial do arquivo POTCAR.

KPOINTS: Define os pontos da rede recíproca que serão analisados. Em nosso estudo, mais precisamente durante a determinação da densidade de carga de nossos sistemas, será utilizado o método de Monkhorst-Pack^[56] para gerar a malha de pontos k da rede recíproca, o qual gera um conjunto de pontos k contidos na primeira zona de Brillouin, que são os melhores pontos para o cálculo das integrais de funções periódicas no espaço recíproco.

```
PONTOS 25X25X1
0
Monkhorst Pack
25 25 1
0.0 0.0 0.0
```

Figura 4.3: Estrutura do arquivo KPOINTS.

4.2 Testes de Convergência:

Dois importantes parâmetros que devem ser inicialmente estimados para o cálculo computacional, são o parâmetro de rede a ($d\sqrt{3}$) do sistema que fornece a configuração estrutural mais estável, ou seja, que minimiza a energia do sistema; e a energia de corte $EcUT$, que como visto anteriormente, define o número de ondas planas necessárias para a realização dos cálculos (vide tópico 2.6).

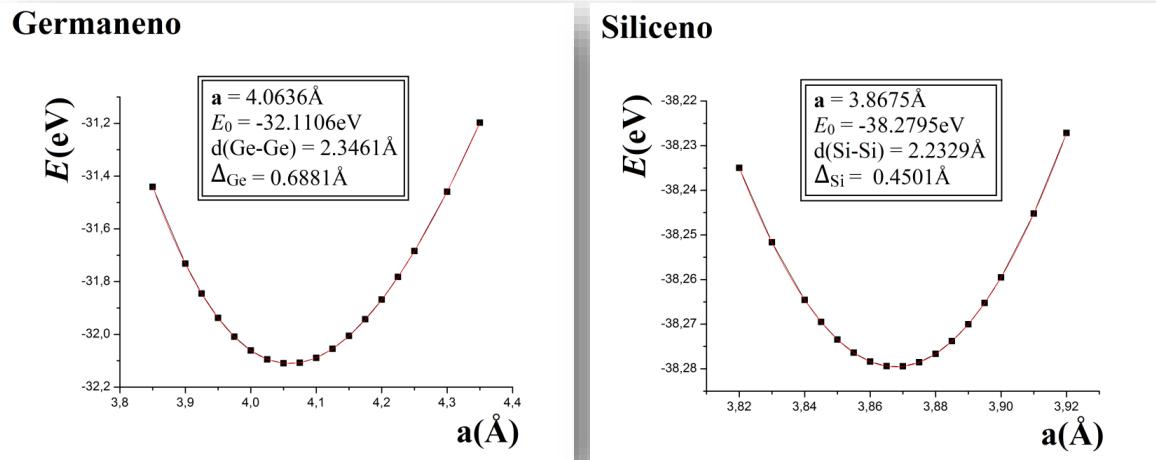
Estes dois parâmetros são de crucial importância, uma vez que todo sistema físico tende a caminhar para a configuração mais estável (menor energia); e com relação à energia de corte $EcUT$, um valor muito baixo deste parâmetro irá fornecer cálculos pouco precisos, enquanto que altos valores, mesmo que forneçam resultados com excelente precisão, demandariam um alto e demorado custo computacional. Desta forma faz-se necessário estimar um valor adequado para $EcUT$, de forma que se possa obter um cálculo preciso e com menor custo.

Para calcular o parâmetro de rede a que minimiza a energia das folhas de Germânio e Silício, necessitamos estabelecer inicialmente os valores de alguns parâmetros de entrada no pacote VASP, tais como, a energia de corte das ondas planas $EcUT$, o tamanho e forma da célula unitária utilizada, a distância de separação (flambagem) entre as duas sub-redes que compõem a folha, e a quantidade de pontos \vec{k} tomados para a integração na primeira zona de Brillouin ($1^{\circ}ZB$). Para um ponto de partida estrutural, utilizamos valores extraídos da referência [1] para os parâmetros acima mencionados, tais como $EcUT = 500\text{eV}$ para ambos os sistemas (valor elevado, mas que irá nos fornecer uma boa precisão); malha de pontos \vec{k} de $25 \times 25 \times 1$ (Monkhorst Pack), e para a flambagem das folhas (separação no eixo Z das duas sub-redes) tomamos os valores de 0.44\AA para a folha de Germânio e 0.64\AA para a folha de Silício^[1].

Durante o cálculo computacional, para a construção das folhas infinitas de Germaneno e Siliceno, a célula unitária escolhida é repetida infinitamente em todas as direções, desta forma adotamos uma distância no eixo Z de aproximadamente 20\AA entre as “imagens”, para evitar a interação entre elas. Em ambos os testes realizados, efetuamos a relaxação dos íons da estrutura, a fim de obter a configuração mais estável para o sistema, neste caso o critério de convergência adotado fora EDIFFG=1E-4.

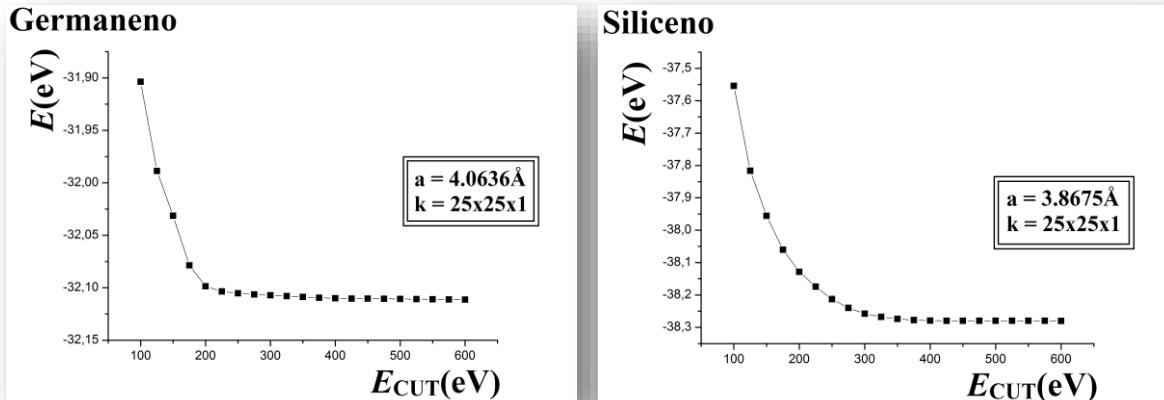
Para a determinação do parâmetro de rede a , que irá minimizar a energia total da rede cristalina, plotamos um gráfico da energia total E versus o parâmetro de rede. Neste estudo tomamos as energias para 20 valores distintos do parâmetro, onde a maioria destes encontra-se perto da região de interesse (energia mínima). Os resultados encontram-se ilustrados nas figuras 4.4 e 4.5. Para aferir com melhor precisão qual parâmetro corresponde ao mínimo de energia, procedemos a uma regressão polinomial de terceira ordem sobre os dados obtidos pelo VASP.

Obtivemos como resultado para a o valor aproximado de 4.0636\AA para o Germaneno e 3.8675\AA para o Siliceno. Com relação à flambagem Δ das folhas, obteve-se o resultado de 0.688\AA para o Germaneno e 0.450\AA para o Siliceno, que apresentam uma boa concordância com a referência utilizada [1].



Figuras 4.4 (esquerda) e 4.5 (direita): Curva da energia E (eV) versus o parâmetro de rede $a(\text{\AA})$ para o Germaneno e Siliceno, utilizando-se o funcional PBE.

Para a determinação da energia de corte E_{CUT} , ou em outras palavras, a determinação do número de ondas planas necessárias para expandir as funções de onda eletrônicas, realizou-se um teste, que consiste na variação da energia total E do sistema em função da energia de corte E_{CUT} , de acordo com os gráficos abaixo.



Figuras 4.6 (esquerda) e 4.7 (direita): Curva da energia total E (eV) versus a energia de corte E_{CUT} (eV) para o Germaneno e Siliceno, utilizando-se o funcional PBE.

Através destes gráficos, observa-se que em ambos os sistemas, para uma E_{CUT} na faixa de 300 a 600 eV, a energia total E sofre pequenas variações, logo a adoção de uma valor nesta faixa, não compromete a precisão dos cálculos. Entretanto deve ser relembrado que quanto maior for a E_{CUT} , maior será o número de ondas planas utilizadas e consequentemente um maior esforço computacional. Desta forma, a energia de corte padrão escolhida, foi de 300eV para Germaneno e 400eV para Siliceno, uma vez que estes são valores suficientes para se obter cálculos precisos, mas com um tempo computacional satisfatório.

4.3 Estrutura de Bandas das Folhas de Ge e Si:

4.3.1 Introdução – Estrutura de Bandas:

Na mecânica clássica a energia dos sistemas é tratada como sendo contínua, entretanto na mecânica quântica isto não ocorre. Por exemplo, a função de onda para o caso de elétrons livres é representada por uma onda progressiva que respeita o teorema de Bloch; sobre estes elétrons caso sejam impostas condições periódicas de contorno, haverá uma restrição sobre os possíveis valores de \mathbf{k} e uma restrição sobre os valores de energia, que por este motivo deixam de ser contínuas e passam a ser discretas, ou seja, ocorre a quantização da energia.

Este modelo do elétron quase livre nos ajuda a compreender melhor a estrutura de bandas em cristais. Em um cristal as ondas progressivas sofrem reflexões de Bragg quando a condição $(\mathbf{K} - \mathbf{G})^2 = \mathbf{K}^2$ é satisfeita, sendo \mathbf{G} um vetor da rede recíproca. Tais reflexões lavam a regiões de energia proibida, para os quais a equação de Schrödinger não possui solução, definindo assim os chamados gaps ou lacunas de energia. Na estrutura de bandas, os gaps de energia apresentam importantes significados físicos, contendo informações que determinam se um dado material é isolante, semicondutor ou metálico, além da determinação de inúmeros outros parâmetros.

Os cristais apresentam um grande número de partículas (elétrons) interagindo entre si e com o núcleo de cada átomo. Tal característica acaba por originar no sólido, regiões onde praticamente existe um contínuo na energia, o qual é denominado de Banda, esta região é acessível aos elétrons, e entre as bandas existem as regiões não acessíveis (gap). Desta forma as bandas são formadas por um conjunto de níveis de energia, cada nível apresentando “infinitos” estados acessíveis, onde cada um destes estados está associado a um determinado valor de pontos \mathbf{k} que podem ser reproduzidos dentro da 1° zona de Brillouin.

4.3.2 Procedimentos para o Cálculo (VASP):

Para calcular a estrutura de bandas com o código computacional VASP, os seguintes procedimentos devem ser seguidos:

Inicialmente, iremos obter a densidade de carga dos nossos sistemas (Germaneno e Siliceno), referente à estrutura energeticamente mais estável. Para esta tarefa devemos utilizar no arquivo **INCAR** o parâmetro de rede obtido que minimiza a energia do sistema, além da *ECUT* estipulada para cada caso. No arquivo **KPOINTS**, definimos uma malha de 25x25x1 pontos *k* pelo método de Monkhorst-Pack^[56]. Ao final do processo auto-consistente, a densidade de carga total multiplicada pelo volume da célula unitária é escrita no arquivo **CHGCAR**.

Após este procedimento, procedemos à obtenção da estrutura de bandas, ou seja, aos valores de energia das bandas, principalmente das bandas de condução e valência da estrutura sobre análise. Para isso devemos salvar os arquivos obtidos no cálculo anterior (**CHGCAR**, **CONTCAR**, **INCAR**, **KPOINTS**, **POSCAR** e **POTCAR**) em um diretório a parte e alguns parâmetros contidos nos arquivos **INCAR**, **KPOINTS** e **POSCAR** deveram ser alterados.

INCAR:

- **NSW=0**, este valor determina que o cálculo da estrutura de bandas seja feito de forma estática, uma vez que já analisamos a convergência das posições atômicas.
- **ICHARG=11**, este parâmetro informa como será construída a densidade de carga inicial, no caso o VASP irá ler o arquivo **CHGCAR** mantendo seu valor fixo durante todo o cálculo.
- **LCHARG=.FALSE.**, o arquivo **CHGCAR** não será reescrito após o cálculo ser efetuado.

KPOINTS:

Neste arquivo serão definidos os pontos da rede recíproca (pontos *k*) contidos no interior da 1º zona de Brillouin (região de interesse), para os quais a estrutura de bandas será calculada, logo não utilizaremos o método de Monkhorst-Pack para a geração da malha. Analisando o arquivo de exemplo (figura 4.8), vê-se que a terceira linha do arquivo determina a forma como os pontos *k* serão gerados, no caso o código **Line-mode** informa que eles serão

construídos ao longo de uma reta, cujas extremidades serão dadas pelo par de pontos definidos nas linhas 5 e 6 do arquivo. Na linha 4, define-se a forma como estes pontos serão escritos, no caso eles foram tomados na forma recíproca, ou seja, escritos como uma função dos vetores primitivos da rede recíproca (\mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3); e pôr fim a linha 2 determina a quantidade de pontos gerados uniformemente ao longo de cada reta.

```

Bandas
100
Line-mode
Reciprocal
0.300000000 0.300000000 0.0
0.333333333 0.333333333 0.0

0.333333333 0.333333333 0.0
0.366666666 0.366666666 0.0

```

Figura 4.8: Estrutura do arquivo KPOINTS para a geração das bandas.

POSCAR:

No arquivo POSCAR serão inseridas as coordenadas dos átomos no interior da célula unitária que correspondem à configuração mais estável, para tal o arquivo **POSCAR** deve ser excluído e tomar-se o arquivo **CONTCAR** como sendo o novo arquivo **POSCAR**, uma vez que ele contém as coordenadas atômicas convergidas em um processo de relaxação iônica de em um cálculo anteriormente realizado.

4.3.3 Determinação das Bandas:

Inicialmente analisaremos a estrutura de bandas sobre os principais pontos de alta simetria da 1º zona de Brillouin (pontos Γ , K e M, descritos ao final do capítulo 3). Estes pontos são de grande importância para a maioria dos fenômenos físicos observados experimentalmente, desta forma geramos as bandas para o triângulo K Γ MK, ilustrado na figura 4.9.

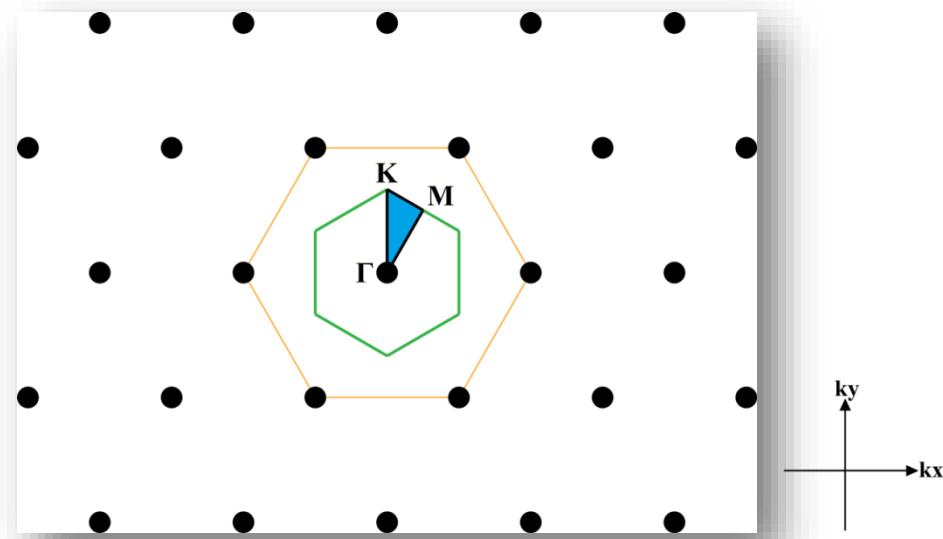


Figura 4.9: Triângulo composto pelos pontos de alta simetria K Γ MK.

Abaixo seguem as coordenadas destes pontos de alta simetria, em função dos vetores da rede recíproca: $\Gamma = 0 \mathbf{b}_1 + 0 \mathbf{b}_2$; $\mathbf{M} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_1 + 0 \mathbf{b}_2$ e $\mathbf{K} = \frac{1}{3} \mathbf{b}_1 + \frac{1}{3} \mathbf{b}_2$

Após a realização do cálculo pelo VASP, onde empregamos o formalismo exposto na seção anterior, os valores de energia das bandas por ponto k que constituem a estrutura de bandas do material são escritos no arquivo de saída **EINGENVAL**.

Para a visualização das bandas de energia faz-se necessário da utilização de um algoritmo que leia o arquivo **EINGENVAL** e reescreva os dados de forma a serem visualizados por programas gráficos; no presente estudo utilizamos um algoritmo baseado na linguagem de programação FORTRAN 90 e o programa base para a plotagem fora o Mathematica 8.

Desta forma, obtemos as seguintes estruturas de bandas para o triângulo K Γ MK da 1º zona de Brillouin do Germaneno e Siliceno.

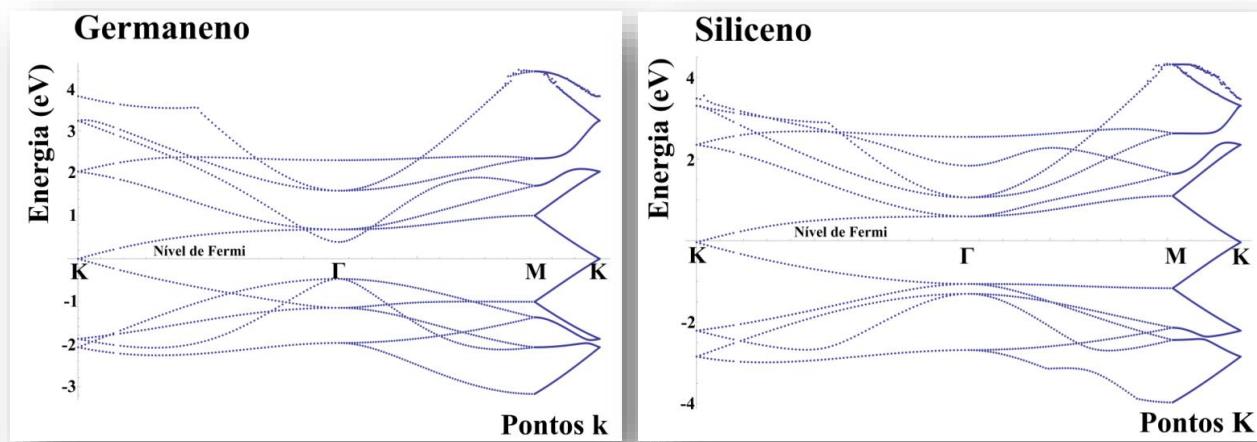


Figura 4.10 e 4.11: Estrutura de Bandas das folhas de Germânia e Silício para o triângulo KΓMK.

Como evidenciado pelos gráficos das figuras 4.10 e 4.11, em ambos os sistemas, as bandas de condução e valência se cruzam ao nível de Fermi no ponto de alta simetria K. Nesta interseção a energia é degenerada apenas sobre este ponto, sendo melhor visualizado nas figuras 4.12 e 4.13, que mostram o seu comportamento em torno do ponto K.

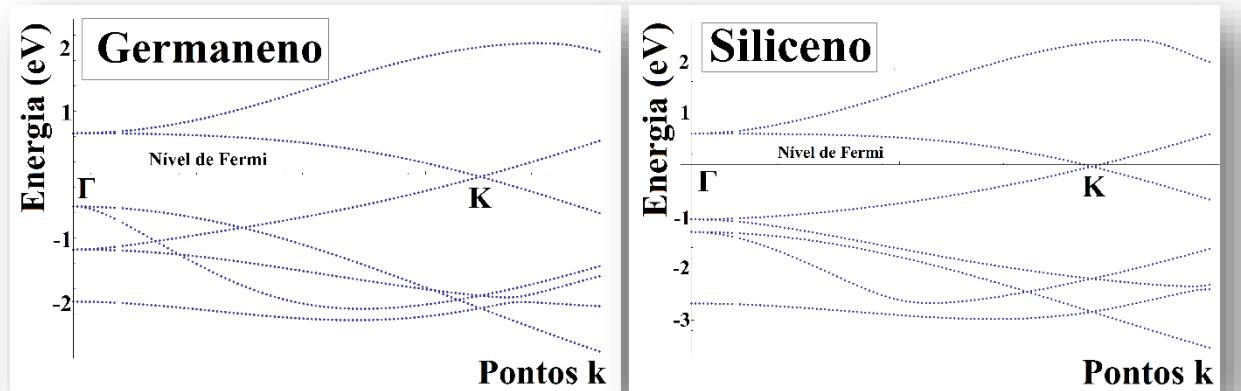
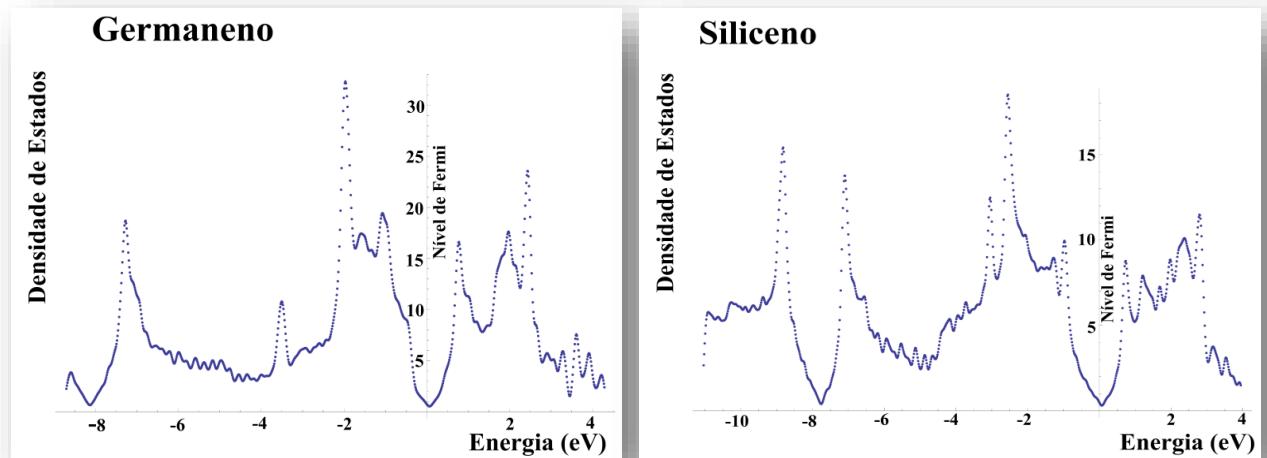


Figura 4.12 e 4.13: Comportamento das bandas de valência e condução do Germaneno e Siliceno em torno do ponto K.

Abaixo mostramos à densidade de estados (DOS) de ambas as folhas.



Figuras 4.14 e 4.15: Densidade de estados das folhas de Germânia e Silício.

Observando-se as figuras 4.12 a 4.15, percebemos que tanto o Germaneno quanto o Siliceno, apresentam uma dispersão de energia com comportamento linear em torno do ponto K de alta simetria para o limite de baixa energia (nível de fermi), além de uma pequena densidade de portadores nesta região. Estas características nos permitem classificar tanto o Germaneno quanto o Siliceno como semicondutores de gap nulo nos vértices de sua zona de Brillouin (pontos K e K'), além de implicar em uma alta mobilidade eletrônica para os seus portadores de carga nesta região (onde a inclinação da curva de dispersão corresponde à velocidade de Fermi dos elétrons).

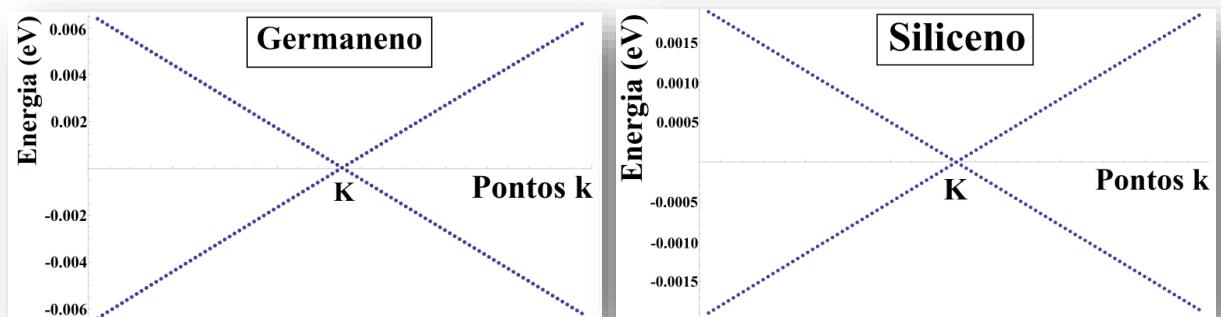
Em analogia com o modelo de Tight-Binding para o Grafeno, temos que os portadores de carga podem ser comparados a partículas relativísticas possuindo uma massa de repouso nula, também denominados de férmons de Dirac. Isto se deve ao fato do modelo de Tight-binding, fornecer uma expressão para a dispersão de energia que no limite de baixa energia, apresenta um comportamento linear semelhante ao apresentado por partículas relativísticas ao se considerar o limite de massa nula ($m=0$), de acordo com as expressões abaixo.

$$E_{\text{Grafeno}}(k) = \pm \hbar V_f |\mathbf{k}|$$

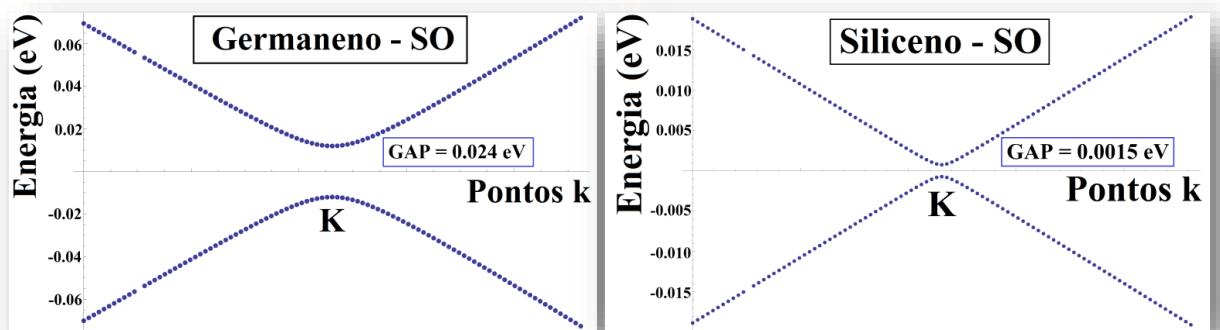
“Expressão obtida pelo modelo de Tight-Binding”

$$E = \sqrt{(c^2 \hbar^2 \mathbf{k}^2 + m^2 c^4)} \rightarrow \text{para } m=0 \rightarrow E = \pm c \hbar |\mathbf{k}| \quad \text{“Expressão para partículas relativísticas”}$$

Com o intuito de estimarmos o efeito que a interação spin-órbita tem sobre o Siliceno e Germaneno, principalmente sobre a região de maior interesse em nosso estudo, ou seja, o ponto K de alta simetria, onde as bandas de valência e condução se cruzam linearmente ao nível de fermi. Decidimos plotar para ambos os sistemas, duas estruturas de bandas em torno deste ponto, em um regime de baixa energia, onde na primeira desconsideramos a interação spin-órbita e na segunda levamos em conta esta interação. Os resultados seguem nas figuras abaixo.



Figuras 4.16 e 4.17: Aproximação da região próxima ao nível de fermi, em torno do ponto K.



Figuras 4.18 e 4.19: Aproximação da região próxima ao nível de fermi, em torno do ponto K, na estrutura de bandas do Germaneno e do Siliceno, levando-se em consideração a interação spin-orbita.

Observando-se ambas as estruturas de bandas (com e sem o acoplamento spin-órbita), verificamos que o principal efeito desta interação sobre a estrutura eletrônica de ambos os sistemas é promover uma abertura do gap de energia no ponto K. De acordo com o esperado, o sistema composto por átomos de Ge apresenta uma maior interação spin-órbita em relação ao sistema composto por átomos de Si, evidenciado pela maior abertura do seu gap de energia, 24 meV para Germaneno contra 1.5 meV do Siliceno. Uma vez, que a interação spin-órbita tende a ser mais intensa em átomos com um maior número atômico, e o número atômico do Ge (32) é maior do que o do Si (14).

Em nossa investigação por um estado topologicamente protegido, em nano-fitas criadas a partir das folhas de Germaneno e Siliceno, daremos uma maior atenção as nano-fitas de Germaneno. Em virtude principalmente pelo resultado obtido, de que o Germaneno apresentar uma maior interação spin-órbita do que o Siliceno. Uma vez, que o estado de Isolante Topológico é privilegiado em sistemas que apresentam um acoplamento spin-órbita mais intenso.

Capítulo 5:

Estados Topologicamente Protegidos em nano-fitas de Siliceno e Germaneno

5.1 Nano-fitas de Siliceno e Germaneno:

Para a construção das nano-fitas, que correspondem a cortes das folhas de Germaneno e Siliceno, optamos por analisar duas distintas configurações de fita com relação à estrutura de suas bordas. A primeira configuração analisada, que ao longo desta dissertação denominaremos de nano-fita *não reconstruída*, corresponde a um corte simples e direto da folha, onde optamos por bordas com configuração armchair. Uma vez que a configuração Zig-zag apresenta propriedades magnéticas^[1] que não desejamos obter, devido ao fato de estarmos investigando um possível estado topológico. Como discutido na seção 1.6.1, o campo magnético quebra a simetria de reversão temporal, fundamental a este estado. Abaixo, temos uma figura que ilustra as configurações armchair e zig-zag, e o correspondente corte a ser promovido sobre as folhas de forma a gerar nano-fitas com estas configurações de borda.

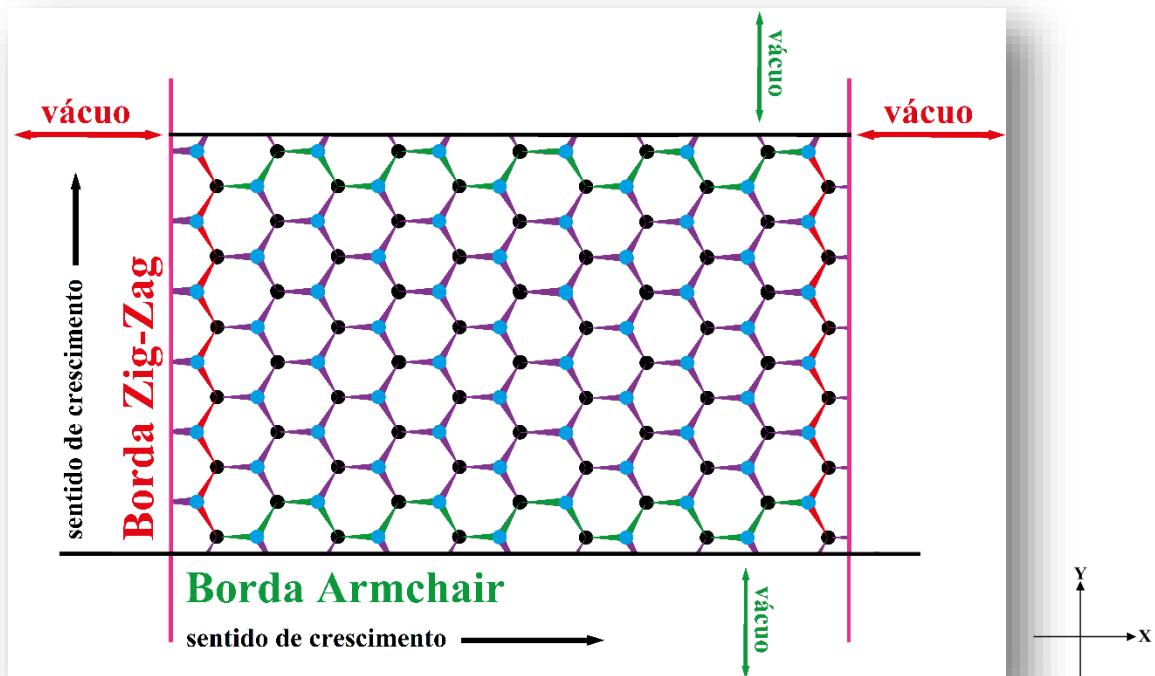


Figura 5.1: Ilustração esquemática para o procedimento de corte das folhas infinitas de modo a obter nano-fitas cujas bordas apresentem configuração armchair ou zig-zag.

A segunda configuração analisada e que denominaremos por nano-fita **reconstruída**, apresenta uma reconstrução das bordas da 1º configuração adotada (não reconstruída), onde os átomos da primeira e última fileira (bordas) são deslocados de forma a originar a reconstrução desejada, estando exemplificada na figura 5.3. Esta configuração extraída da referência [1] foi tomada para análise, por ser energeticamente mais estável que a anterior e não poder ser obtida por meio da relaxação iônica auto-consistente do sistema, além de possuir propriedades interessantes para nossa investigação, como um baixo gap de energia. O sentido de crescimento adotado em ambas as nano-fitas ocorre no eixo X. Abaixo apresentamos as duas configurações de nano-fitas tomadas para análise neste estudo.

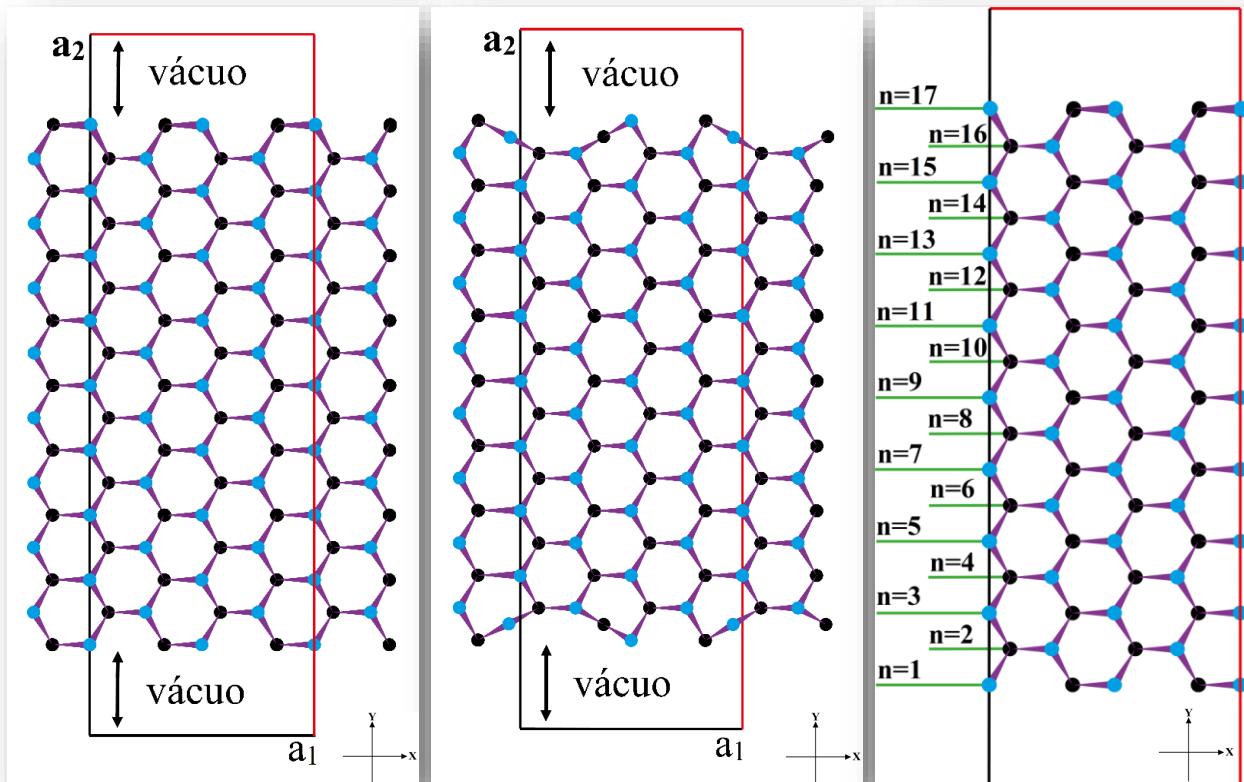


Figura 5.2 (esquerda): Nano-fita *não reconstruída*, obtida pelo corte da folha com terminação Armchair.

Figura 5.3 (meio): Nano-fita *reconstruída*, seguindo o modelo presente na referência [1].

Figura 5.4.(direita): Ilustração esquemática, demonstrando como a largura da nano-fita pode ser determinada pela contagem do número de “camadas atômicas - n” que a compõem.

Agora iremos introduzir a definição de **camadas atômicas** que será utilizada a partir de agora. Observando-se a figura 5.2, percebe-se que para uma determinada altura no eixo Y, existem 4 átomos, desta forma definimos estes como constituindo uma “**camada atômica**”. Com esta notação, uma forma de aumentar a largura da nano-fita e aumentar a quantidade de camadas atômicas que a compõem; como exemplo tem-se a figura 5.4 que é composta por 17 camadas atômicas ou abreviadamente $n=17$. A única diferença entre as configurações não reconstruída e reconstruída, e que na segunda configuração dois átomos de $n=1$ (camada inicial) se deslocam para cima, enquanto que dois átomos da última camada ($n=17$) se deslocam para baixo, podendo ser visualizado por comparação das figuras 5.2 e 5.3.

5.1.1 1º Zona de Brillouin das nano-fitas:

Para a obtenção da 1ª Zona de Brillouin (1ºZB) correspondente as nano-fitas de Siliceno e Germaneno, utilizaremos o mesmo procedimento efetuado para a obtenção da 1ºZB das folhas (seção 3.1). Abaixo encontram-se os vetores primitivos (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2) da célula unitária no espaço real e os correspondentes vetores primitivos da rede recíproca (\mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2).

$$\mathbf{a}_1 = 6d \mathbf{i} = 2a\sqrt{3} \mathbf{i}, \quad \mathbf{a}_2 = (\lambda \frac{d\sqrt{3}}{2} + 2 \cdot \text{vácuo}) \mathbf{j} = (\lambda \frac{a}{2} + 2 \cdot \text{vácuo}) \mathbf{j}$$

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{1}{6d} \mathbf{i} = \frac{\pi}{a\sqrt{3}} \mathbf{i}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{1}{(\lambda \frac{d\sqrt{3}}{2} + 2 \cdot \text{vácuo})} \mathbf{j} = 2\pi \frac{1}{(\lambda \frac{a}{2} + 2 \cdot \text{vácuo})} \mathbf{j}$$

Aqui $\lambda = (n-1)$, onde n denota o número de camadas atômicas que compõem a nano-fita.

Nas figuras abaixo, demonstramos a 1ºZB para duas nano-fitas com diferentes larguras, compostas por 3 e 17 camadas atômicas, respectivamente n_3 e n_{17} (figura 5.5). De acordo com a figura 5.6, observa-se que quanto mais larga for a nano-fita no espaço real, menor será a sua correspondente 1ºZB no espaço recíproco.

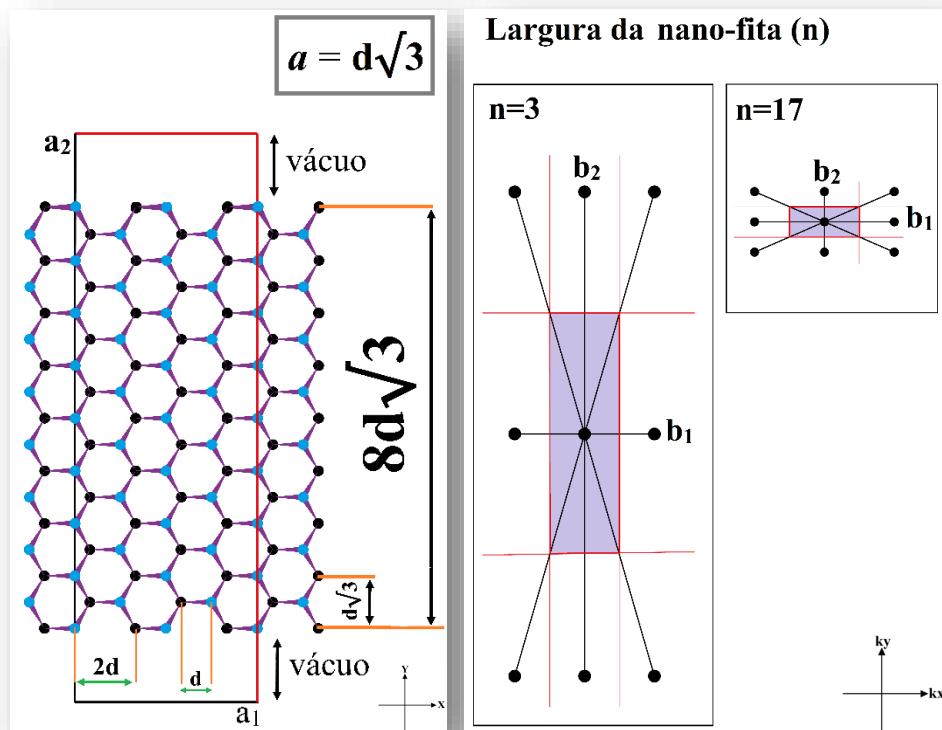


Figura 5.5 (esquerda): Exemplo de célula unitária no espaço real de uma nano-fita.

Figura 5.6.(direita): Exemplos de Zonas de Brillouin no espaço recíproco de nano-fitas com diferentes larguras.

Durante o processo de criação das nano-fitas, o processo de corte das folhas infinitas, acaba por originar um confinamento quântico dos estados eletrônicos, na direção perpendicular ao sentido de crescimento da nano-fita (eixo y no espaço real). Desta forma, nesta direção, sua estrutura eletrônica não apresenta dispersão, o qual pode ser verificado pela figura 5.7(a), que corresponde ao plote da banda de valência e condução de uma nano-fita reconstruída de Germaneno (composta por 9 camadas atômicas), sobre toda a sua 1°ZB.

Devido a este confinamento, durante a análise da estrutura de bandas das nano-fitas, iremos investigar o seu comportamento na direção de crescimento da nano-fita (eixo x no espaço real). Desta forma todas as estruturas de bandas que iremos obter com relação as nano-fitas irão corresponder a um caminho atravessa o ponto Γ (centro da 1°ZB) na direção de crescimento, como exemplificado na figura 5.7(b) pela região demarcada em amarelo, que se estende de $-\frac{1}{2}\mathbf{b}_1$ a $+\frac{1}{2}\mathbf{b}_1$ sobre a 1°ZB (região roxa).

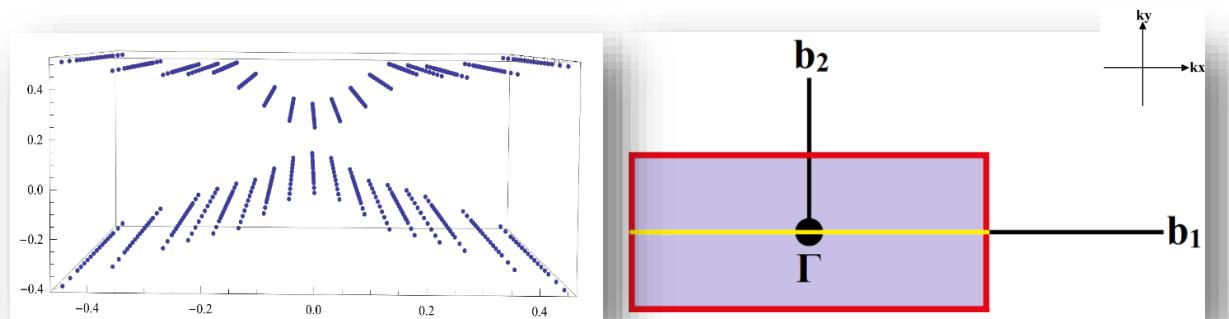


Figura 5.7a (esquerda): Bandas de valência e condução, sobre a 1°ZB de uma nano-fita de Germaneno reconstruída, mostrando a ausência de dispersão entre as bordas da nano-fita em função do confinamento quântico. Figura 5.7b (direita): Ilustração da região na 1°ZB (região roxa), onde será analisado a estrutura de bandas das nano-fitas (reta amarela), o qual se estende de $-\frac{1}{2}\mathbf{b}_1$ a $+\frac{1}{2}\mathbf{b}_1$.

Durante a obtenção da estrutura de bandas das nano-fitas, constataremos que elas apresentam um comportamento periódico do gap em função da largura da nano-fita, o que já fora observado em outros trabalhos^[1]. Para uma melhor compreensão ou visualização deste comportamento, classificaremos as nano-fitas com diferentes larguras em 3 grupos denominados de $3p$, $3p+1$ e $3p+2$ ^[1], onde estes termos na verdade representam números inteiros (uma vez que $p = 1, 2, 3, \dots$).

Como dito anteriormente o número de camadas atômicas n , determina a largura da nano-fita, desta forma para um dado n (largura), a nano-fita correspondente será classificada da seguinte forma:

$n = 8$, classifica-se como $3p+2$, pois para $p = 2$ temos que $3p+2=8$

$n = 9$, classifica-se como $3p$, pois para $p = 3$ temos que $3p=9$

$n = 10$, classifica-se como $3p+1$, pois para $p = 3$ temos que $3p+1=10$

$n = 11$, classifica-se como $3p+2$, pois para $p = 3$ temos que $3p+2=11$

$n = 12$, classifica-se como $3p$, pois para $p = 4$ temos que $3p=12$

$n = 13$, classifica-se como $3p+1$, pois para $p = 4$ temos que $3p+1=13$

Logo, as nano-fitas cuja largura são dadas por:

$n = 3,6,9,12,15,18,21,24,\dots$ classificam-se com $3p$

$n = 4,7,10,13,16,19,22,25,\dots$ classificam-se com $3p+1$

$n = 5,8,11,14,17,20,23,26,\dots,53,56,\dots$ classificam-se como $3p+2$

A razão para esta classificação será compreendida depois de obtida a estrutura de bandas das nano-fitas para diversas larguras.

Durante nossa análise da estrutura de bandas das nano-fitas de Siliceno e Germaneno, variamos dois parâmetros do sistema, que são a largura da nano-fita e a sua relaxação iônica. Com relação ao processo de relaxação, optamos por efetuar um cálculo “duro”, ou seja, sem relaxar nenhum íon da estrutura, e também um cálculo baseado na relaxação das camadas atômicas que compõem as bordas.

Para a relaxação iônica das bordas, inicialmente realizamos um teste com o intuito de estabelecer um número padrão de camadas atômicas que irá sofrer o processo de relaxação. Para esta tarefa analisamos as duas configurações de nano-fita (não reconstruída e reconstruída), e variamos o número de camadas atômicas a partir da camada atômica inicial ($n=1$) e final que irá ser relaxada. Este procedimento foi realizado com o intuito de observar o efeito que a relaxação progressiva da borda, tem sobre as propriedades eletrônicas e estruturais de ambas as configurações de nano-fita.

5.1.2 Relaxação das bordas:

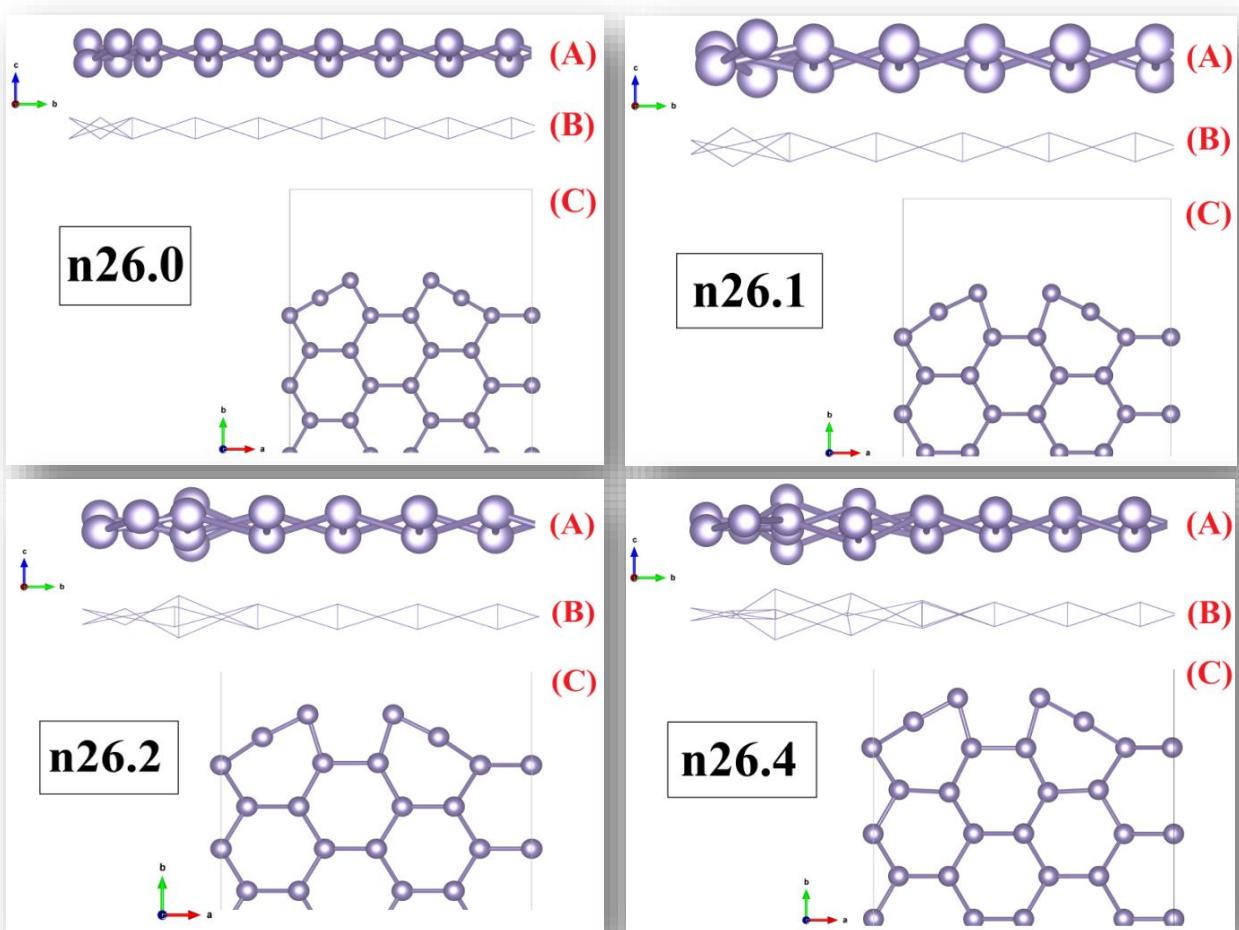
Para esta tarefa, inicialmente investigamos o efeito que a relaxação das bordas tem sobre uma nano-fita reconstruída de Ge de largura dada por $n=26$ (classificação $3p+2$). Para esta estrutura, efetuamos 4 distintas relaxações: os quais correspondem ao sistema sem relaxação “duro”, com o relaxamento da 1 camada atômica a partir das bordas, e relaxações de 2 e 4 camadas atômicas, os quais denotamos respectivamente por **n26.0**, **n26.1**, **n26.2** e **n26.4**. Abaixo segue uma tabela com os gaps no ponto Γ e a variação da energia total do sistema com relação à energia do sistema duro, ou seja, n26.0:

Relaxamento	GAP	Energia de Relaxação
n26.0	9.7 meV	0.0 eV
n26.1	6.8 meV	- 3,256 eV
n26.2	55.1 meV	- 3,516 eV
n26.4	59.4 meV	- 3,691 eV

Tabela 1: Gap e Variação da energia com relação ao sistema duro, para a nano-fita reconstruída de Ge ($n=26$), submetida a diferentes relaxações iônicas de suas bordas.

A partir destas informações, concluímos que quanto maior for a relaxação das bordas, ou seja, quanto maior for o número de camadas atômicas que sofrem o processo de relaxação iônica, maior será o gap de energia no ponto Γ . Entretanto, verificamos que do sistema duro para o que apresenta a relaxação de apenas 1 camada atômica, houve uma pequena diminuição do gap de energia. Mas para relaxações maiores, como de 1 para 2 camadas, o gap no ponto Γ aumentou mais de 8X (800%), enquanto que a relaxação de 2 para 4 camadas, o aumento do gap não foi tão considerável (8%). Verifica-se também que à medida que a relaxação do sistema aumenta, mais estável energeticamente este sistema se torna, uma vez que a energia do sistema tende a diminuir.

Na próxima página, apresentamos figuras que ilustram as correspondentes deformações estruturais nas bordas, oriundas dos processos de relaxação iônica mencionados acima. Em todas as figuras **(A)** denota a vista lateral da borda composta pelos átomos e suas ligações, em **(B)** apresentamos somente as ligações de forma a visualizar melhor a deformação estrutural que ocorre, e **(C)** corresponde a uma vista de cima da borda da nano-fita.



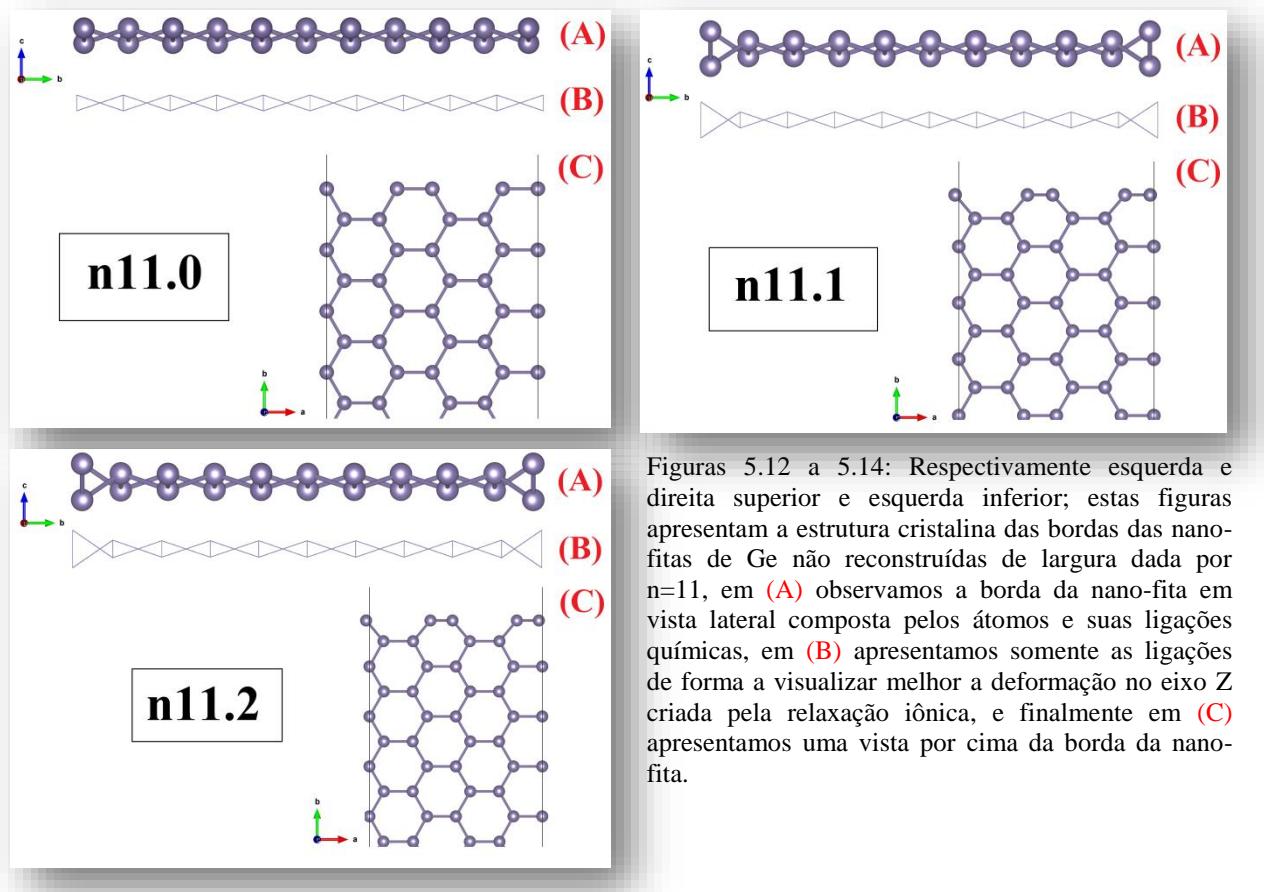
Figuras 5.8 a 5.11: Respectivamente esquerda e direita superior e esquerda e direita inferior; estas figuras apresentam a estrutura cristalina das bordas das nano-fitas de Ge reconstruídas de largura dada por $n=26$, submetidas a diferentes processos de relaxação iônica de suas bordas.

Observando-se as figuras, verificamos que a relaxação sobre as camadas atômicas que constituem a borda da nano-fita, tem como consequência principal o deslocamento de alguns átomos em relação ao eixo Z, ou seja, perpendicularmente ao plano da folha. Entretanto a extremidade mais superficial da borda sofre o processo inverso, tendendo a uma configuração mais planar. Agora realizaremos a mesma análise, entretanto considerando uma nano-fita não reconstruída de Ge de largura dada por $n=11$ (classificação 3p+2). Para esta estrutura, analisamos o sistema para 3 distintas relaxações, os quais correspondem ao sistema sem relaxação “duro”, e com a relaxação de 1 e 2 camadas atômicas, que serão denotadas respectivamente por **n11.0**, **n11.1** e **n11.2**. Abaixo seguem os gaps de energia e a variação da energia total do sistema com relação à energia do sistema duro, ou seja, n11.0:

Relaxamento	GAP	Energia de Relaxação
n11.0	(estado metálico)	0.0 eV
n11.1	30.3 meV	- 1,582 eV
n11.2	48.8 meV	- 1,656 eV

Tabela 2: Gap e Variação da energia com relação ao sistema duro, para a nano-fita não reconstruída de Ge ($n=11$), submetida a diferentes relaxações iônicas de suas bordas.

Abaixo, apresentamos figuras que ilustram a deformação estrutural nas bordas, oriundas dos processos de relaxação iônica acima mencionados.



Figuras 5.12 a 5.14: Respectivamente esquerda e direita superior e esquerda inferior; estas figuras apresentam a estrutura cristalina das bordas das nanofitas de Ge não reconstruídas de largura dada por $n=11$, em (A) observamos a borda da nano-fita em vista lateral composta pelos átomos e suas ligações químicas, em (B) apresentamos somente as ligações de forma a visualizar melhor a deformação no eixo Z criada pela relaxação iônica, e finalmente em (C) apresentamos uma vista por cima da borda da nano-fita.

Verificamos que da mesma forma que para as nano-fitas reconstruídas, quanto maior for a relaxação das bordas das nano-fitas não reconstruídas, maior será o gap de energia no ponto Γ , além de mais estável energeticamente. Entretanto o sistema “duro” não apresenta gap de energia, estando em um estado metálico, que desaparece com a relaxação do sistema (verificado ao plotar a estrutura de bandas, e que será apresentado adiante).

Como estamos interessados em uma nano-fita com caráter topológico, o qual seja caracterizado por um cruzamento linear das bandas de valência e condução ao nível de fermi, optamos por definir com padrão de relaxação das bordas, a relaxação de apenas 1 camada atômica, uma vez que este nos fornece o menor gap de energia para ambas as configurações de nano-fita (reconstruída e não reconstruída).

Prosseguimos agora com o nosso estudo, obtendo-se as estruturas de bandas das nano-fitas de Germaneno e Siliceno.

5.2 Estrutura de Bandas das Nano-fitas de Germaneno e Siliceno:

Nesta dissertação, à análise da estrutura de bandas das nano-fitas foi realizada levando-se em consideração a interação spin-órbita, com o intuito de estimar o efeito que esta interação tem sobre os sistemas analisados, além da posterior investigação de um sistema que possa apresentar um estado topológico. Neste contexto estamos à procura de uma nano-fita que no ponto Γ (ponto de alta simetria de interesse) apresente um gap nulo, ou então muito pequeno, além de uma determinada textura de spin, cujas bandas de valência e condução sejam spin polarizadas, ou seja, enquanto uma delas apresente somente spin-down à outra deva apresentar spin-up. Esta configuração para os estados superficiais é característica de um estado topológico que queremos verificar nas nano-fitas.

Nesta análise, desejamos ainda que a contribuição para cada par de bandas superficiais (cone de Dirac), seja proveniente essencialmente de um dos lados (borda) da nano-fita e cada par apresente uma polarização invertida em relação à outra. Este comportamento para a textura de spin é necessária para a obtenção de um estado topologicamente protegido.

Como já discutimos, a proteção topológica dos estados de borda em um IT, somente é válida caso haja em cada borda do material um número ímpar de estados que apresentem degenerescência de Kramers, ou em outras palavras, um número ímpar de cones de Dirac atravessando o nível de Fermi. Os estados de borda do IT são spin polarizados, logo se ambos os cones de Dirac apresentarem contribuições dos dois lados da nano-fita, isto significa que cada lado apresenta 4 estados (dois estados com spin-up e dois com spin-down, onde os estados com a mesma orientação de spin se deslocam em sentidos opostos na superfície da nano-fita), desta forma um portador de carga pode ser retroespalhado sem reverter seu spin, violando a proteção topológico do estado.

Abaixo apresentamos as correspondentes estruturas de bandas das nano-fitas de Germaneno e Siliceno, tanto para as configuração **reconstruída** quanto a **não reconstruída**. As estruturas de bandas apresentadas à esquerda da página correspondem ao sistema cujas bordas não são relaxadas, ou seja, o sistema “duro”, enquanto que as estruturas a direita correspondem as que passaram pelo processo de relaxação iônica das bordas definido anteriormente. Como mencionado, todas as estruturas de bandas plotadas a seguir, corresponderam a um caminho sobre a 1°ZB que atravessa o ponto Γ na direção de crescimento da nano-fita e que se estende de $-\frac{1}{2}\mathbf{b}_1$ a $+\frac{1}{2}\mathbf{b}_1$ e exemplificado na figura 5.7.

Siliceno: nano-fitas não reconstruídas

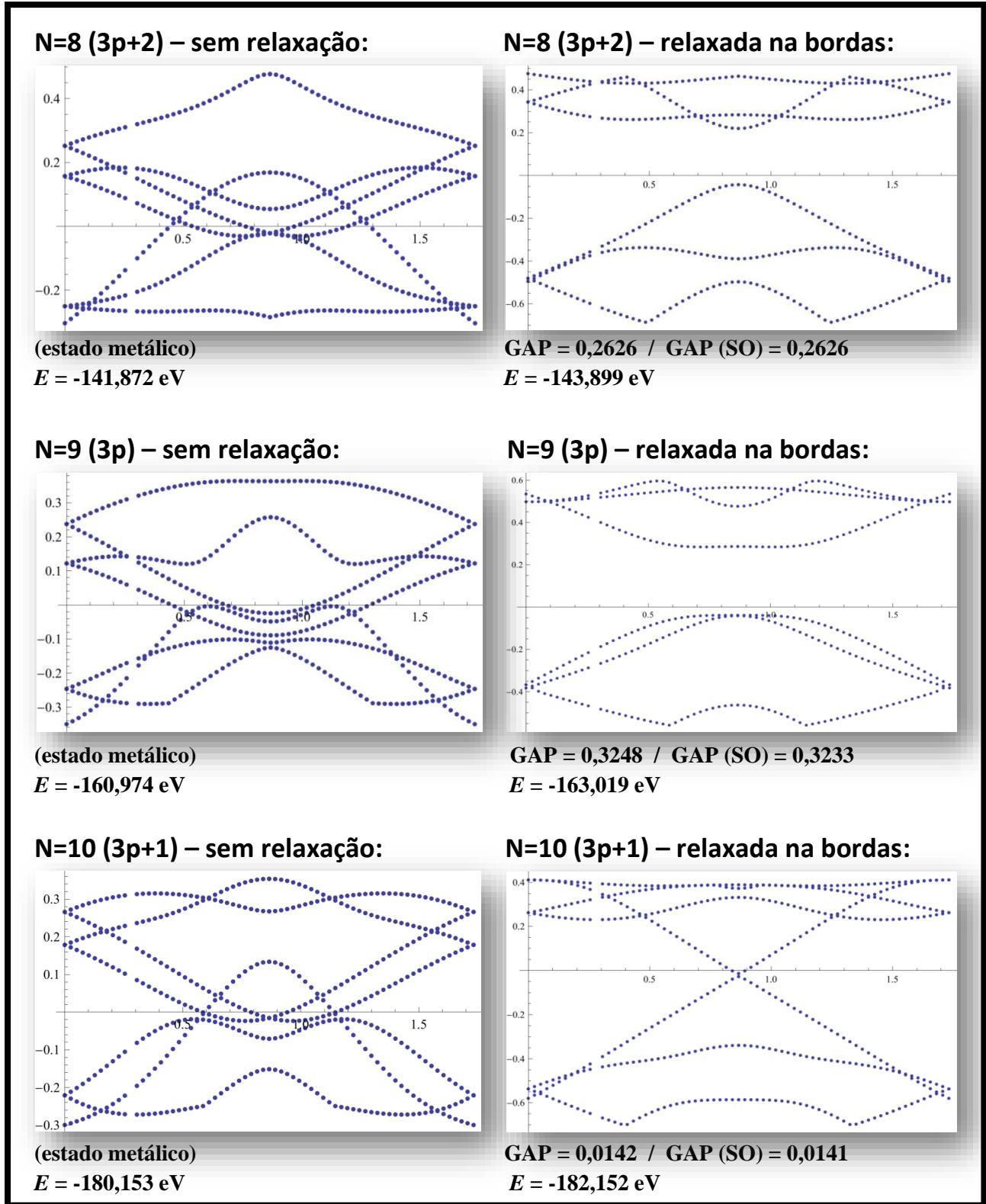


Figura 5.15: Estrutura de bandas para as nano-fitas de Siliceno não reconstruídas (bordas armchair), para diversas larguras de nano-fita. As estruturas a esquerda correspondem aos sistemas fixos (sem relaxação iônica), enquanto que as estruturas a direita correspondem aos sistemas que sofreram a relaxação iônica da 1^ª camada atômica a partir das bordas da nano-fita.

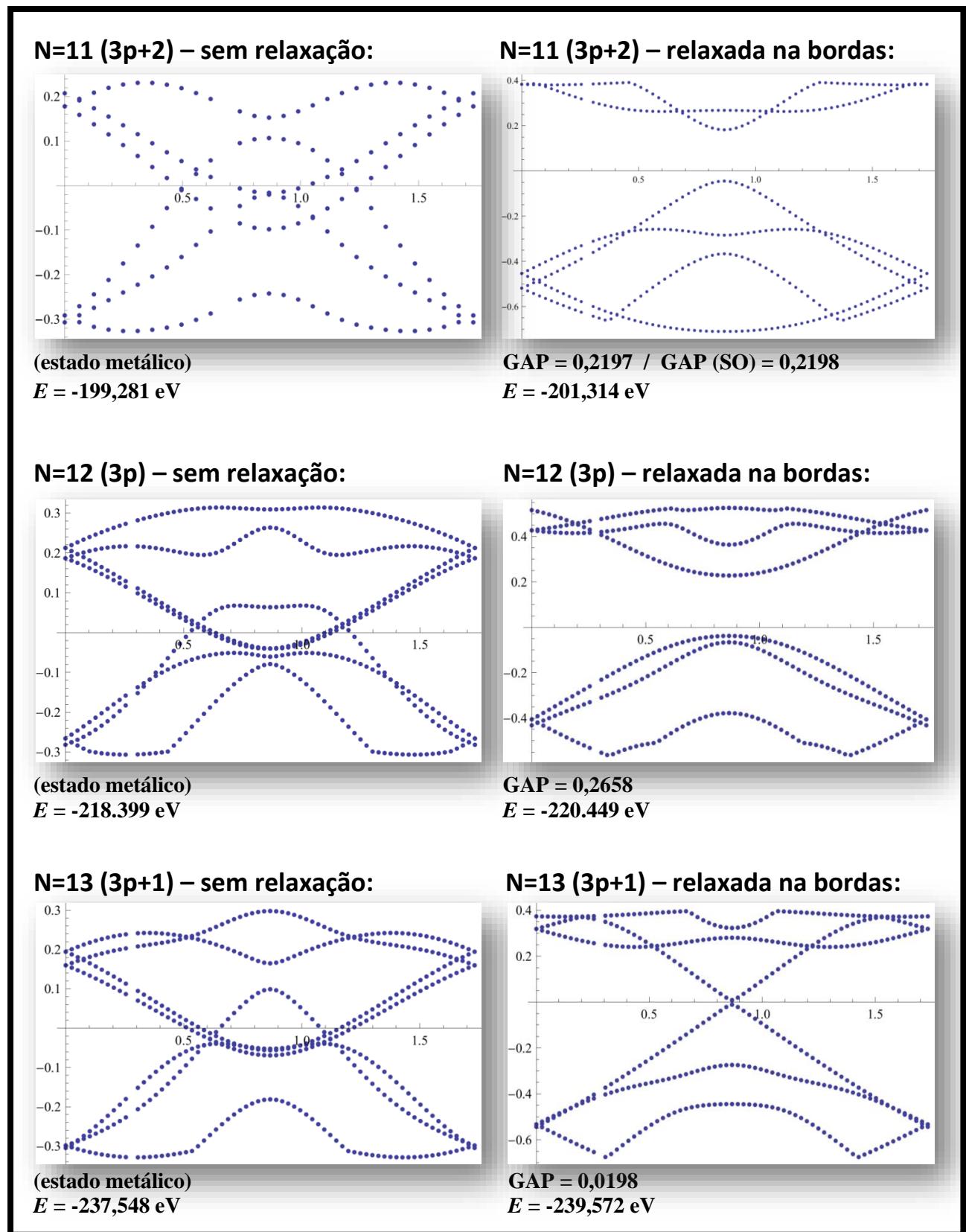


Figura 5.16: Estrutura de bandas para as nano-fitas de Siliceno não reconstruídas (bordas armchair), para diversas larguras de nano-fita. As estruturas a esquerda correspondem aos sistemas fixos (sem relaxação iônica), enquanto que as estruturas a direita correspondem aos sistemas que sofreram a relaxação iônica da 1º camada atômica a partir das bordas da nano-fita.

Com base nas estruturas de bandas das nano-fitas de Siliceno não reconstruídas, percebemos que as nano-fitas cujas bordas não são relaxadas apresentam um caráter metálico independente da largura da nano-fita, entretanto a simples relaxação das bordas do material modifica drasticamente sua estrutura eletrônica.

As nano-fitas que sofreram a relaxação das bordas, cuja largura se classificam como 3p e 3p+2, apresentam um elevado gap de energia no ponto Γ , ao se comparado com os gaps obtidos para as nano-fitas que se classificam como 3p+1. Estas apresentam um gap muito menor que as demais, além de que suas bandas de valência e condução apresentam uma dispersão bastante linear nas proximidades do nível de Fermi (limite de baixa energia).

Siliceno: nano-fitas reconstruídas

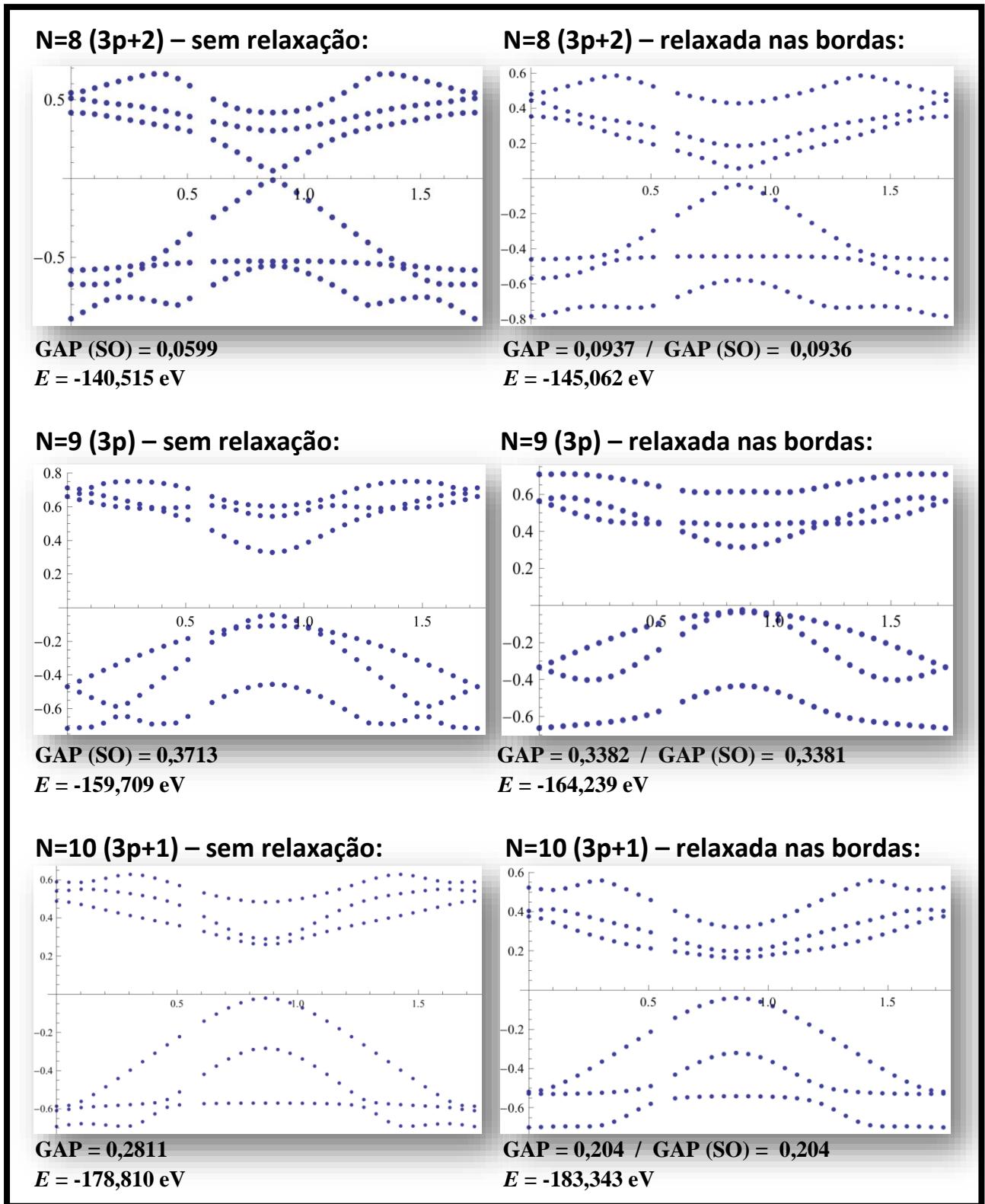


Figura 5.17: Estrutura de bandas para as nano-fitas de Siliceno reconstruídas, para diversas larguras de nano-fita. As estruturas a esquerda correspondem aos sistemas fixos (sem relaxação iônica), enquanto que as estruturas a direita correspondem aos sistemas que sofreram a relaxação iônica da 1^o camada atômica a partir das bordas da nano-fita.

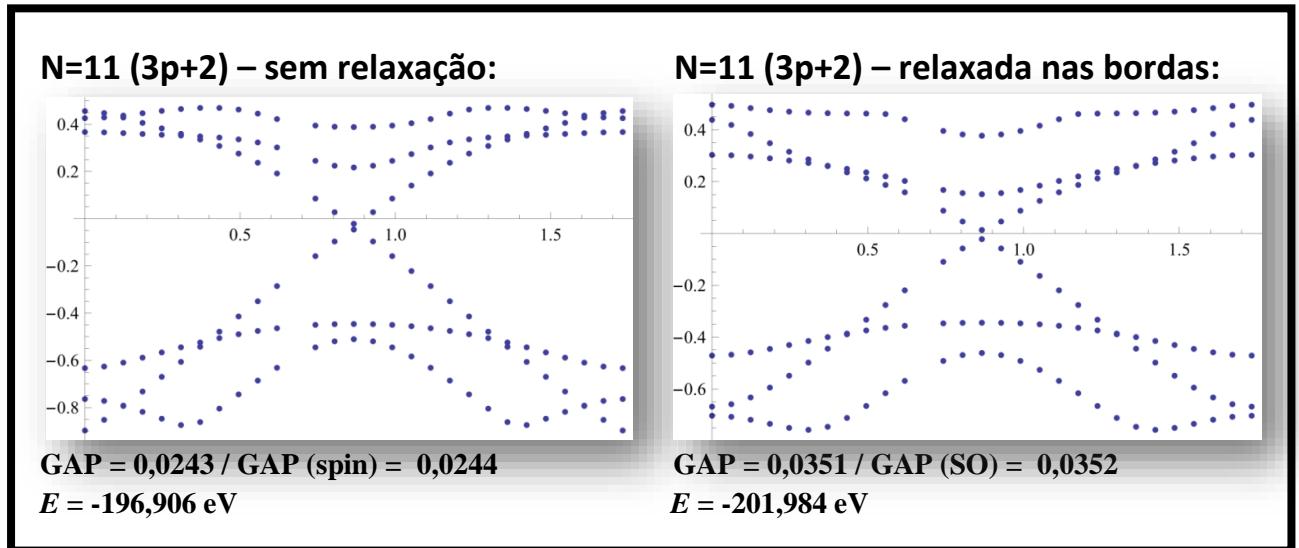


Figura 5.18: Estrutura de bandas para a nano-fita de Siliceno reconstruída, de largura correspondente a 11 camadas atômicas. As estruturas a esquerda correspondem aos sistemas fixos (sem relaxação iônica), enquanto que as estruturas a direita correspondem aos sistemas que sofreram a relaxação iônica da 1º camada atômica a partir das bordas da nano-fita.

Com base nas estruturas de bandas das nano-fitas de Siliceno reconstruídas, percebemos que as nano-fitas cujas bordas não são relaxadas, apresentam um comportamento distinto ao observado para as nano-fitas não reconstruídas. Estas apresentavam um comportamento metálico, enquanto que agora passam a apresentar um comportamento isolante. E também de forma distinta ao que ocorria anteriormente (nano-fita não reconstruída), durante a relaxação das bordas, não ocorre uma alteração significativa em sua estrutura eletrônica.

As nano-fitas reconstruídas independentemente da relaxação, cuja largura classifica-se como 3p e 3p+1, apresentam um elevado gap de energia no ponto Γ , ao ser comparado com as que se classificam como 3p+2. As nano-fitas 3p+2, apresentam um menor gap de energia, contrastando com as nano-fitas não reconstruídas onde o menor gap ocorria para a configuração 3p+1, e além disso apresentavam uma dispersão mais linear em torno de Γ , do que o apresentado agora, principalmente para as parcelas das bandas que se encontram acima do nível de Fermi.

Com esta última informação, concluímos que o processo de reconstrução da borda da nano-fita de Siliceno (vide figura 5.3), promove uma diminuição da velocidade de fermi de seus portadores de carga (o qual é estimada pela inclinação das bandas em torno do nível de fermi), ou seja, seus portadores de carga tornam-se mais massivos.

Germaneno: nano-fitas não reconstruídas

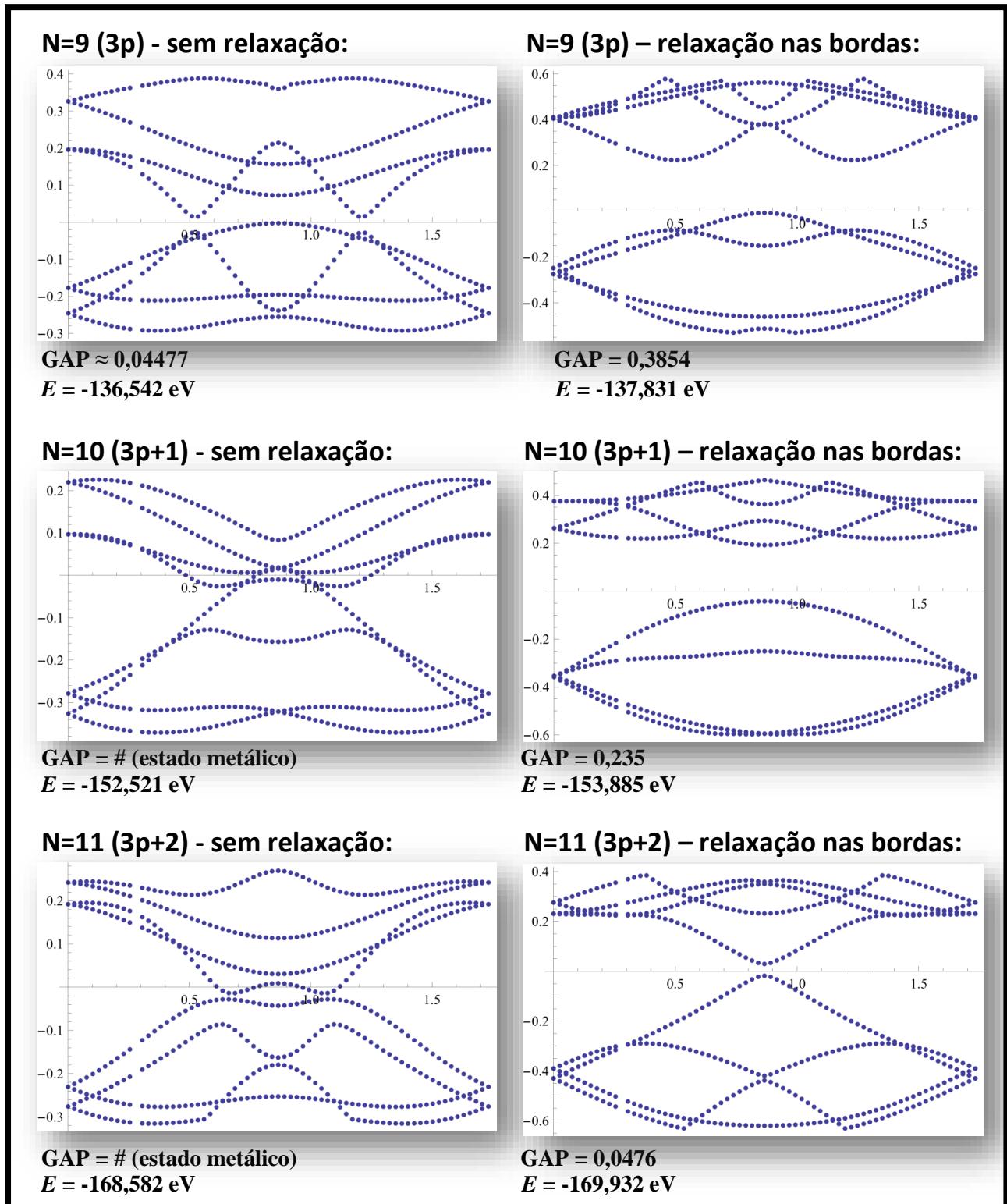


Figura 5.19: Estrutura de bandas para as nano-fitas de Germaneno não reconstruídas (bordas armchair), para diversas larguras de nano-fita. As estruturas a esquerda correspondem aos sistemas fixos (sem relaxação iônica), enquanto que as estruturas a direita correspondem aos sistemas que sofreram a relaxação iônica da 1^o camada atômica a partir das bordas da nano-fita.

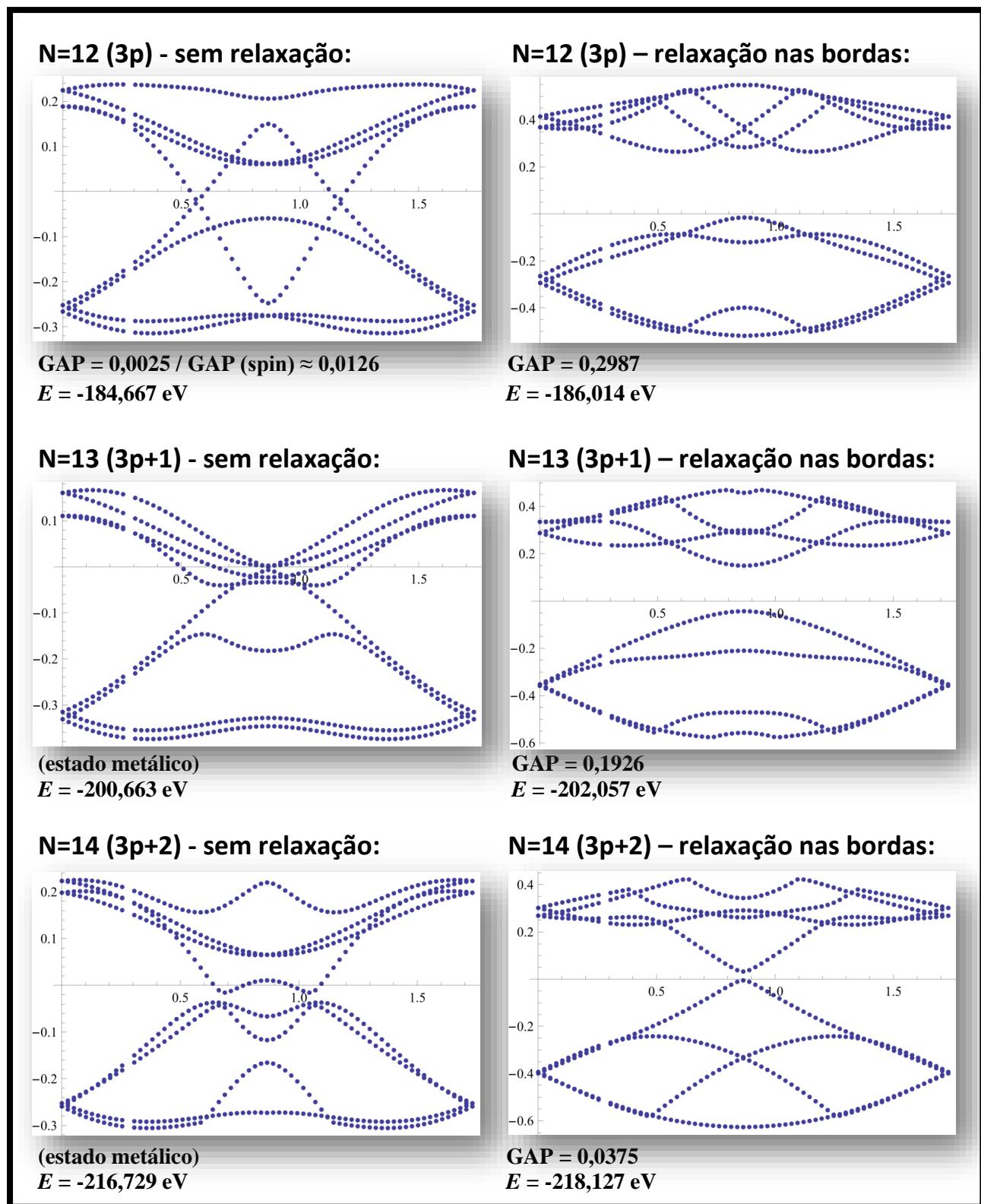


Figura 5.20: Estrutura de bandas para as nano-fitas de Germaneno não reconstruídas (bordas armchair), para diversas larguras de nano-fita. As estruturas a esquerda correspondem aos sistemas fixos (sem relaxação iônica), enquanto que as estruturas a direita correspondem aos sistemas que sofreram a relaxação iônica da 1º camada atômica a partir das bordas da nano-fita.

Observando-se as estruturas de bandas das nano-fitas de Germaneno não reconstruídas, percebemos que as nano-fitas cujas bordas não são relaxadas apresentam um caráter metálico independentemente da largura da nano-fita, entretanto a simples relaxação das bordas do material modifica drasticamente sua estrutura eletrônica, de forma similar ao que ocorreu para as nano-fitas de Siliceno não reconstruídas.

As nano-fitas cujas bordas foram relaxadas, e com larguras que se classificam como 3p e 3p+1 apresentam um elevado gap de energia no ponto Γ , ao ser comparadas com as que se classificam como 3p+2. Estas possuem um gap muito menor, e uma dispersão linear de suas bandas de valência e condução em torno do ponto Γ próximo ao nível de Fermi.

Em comparação com as nano-fitas de Siliceno não reconstruídas, as nano-fitas 3p e 3p+2 é quem apresentavam um gap elevado, enquanto a com configuração 3p+1 é quem possuía um pequeno gap. O comportamento acima somente ocorreu para as nano-fitas de Siliceno reconstruídas.

Germaneno: nano-fitas reconstruídas

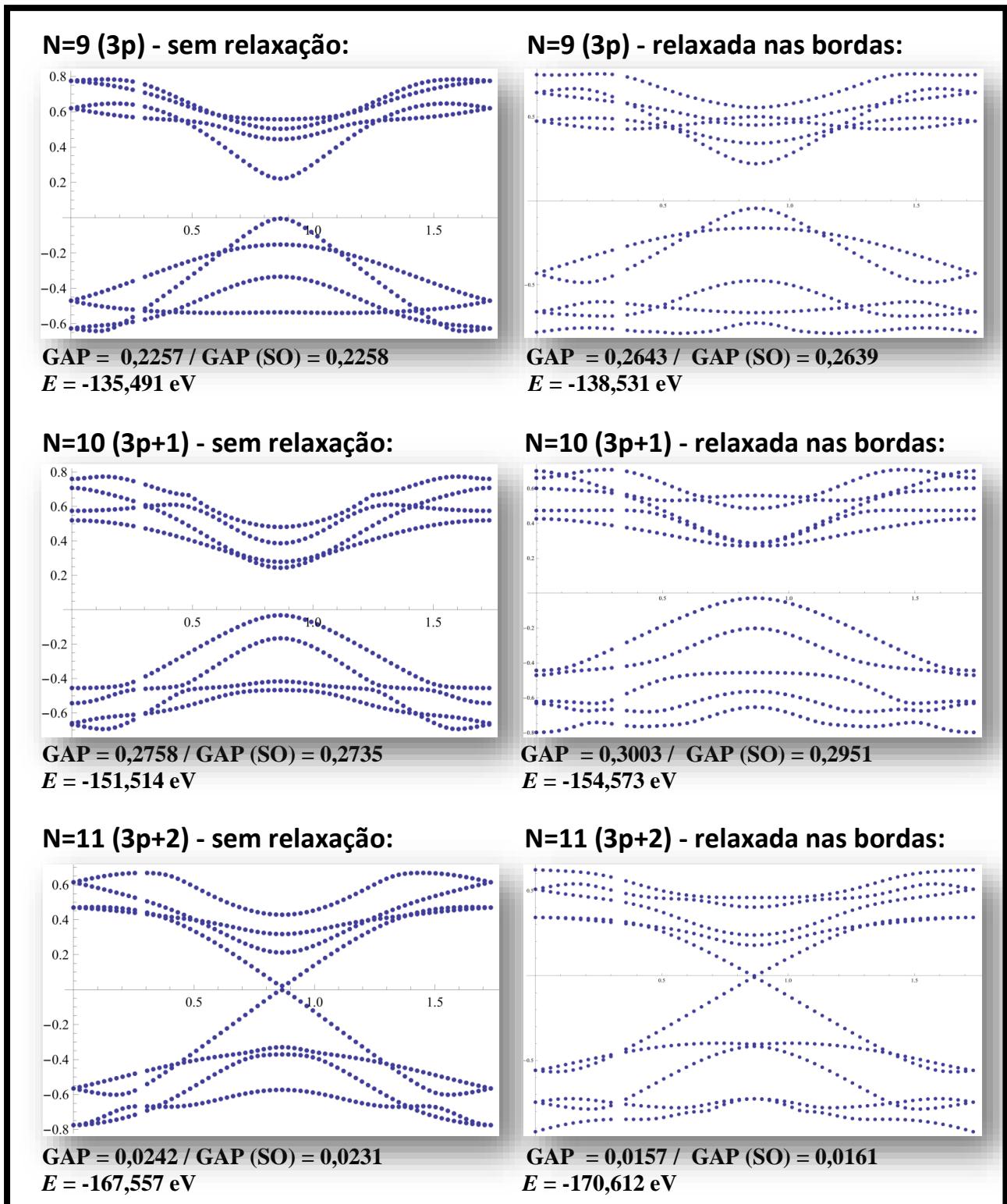


Figura 5.21: Estrutura de bandas para as nano-fitas de Germaneno reconstruídas, para diversas larguras de nano-fita. As estruturas a esquerda correspondem aos sistemas fixos (sem relaxação iônica), enquanto que as estruturas a direita correspondem aos sistemas que sofreram a relaxação iônica da 1^o camada atômica a partir das bordas da nano-fita.

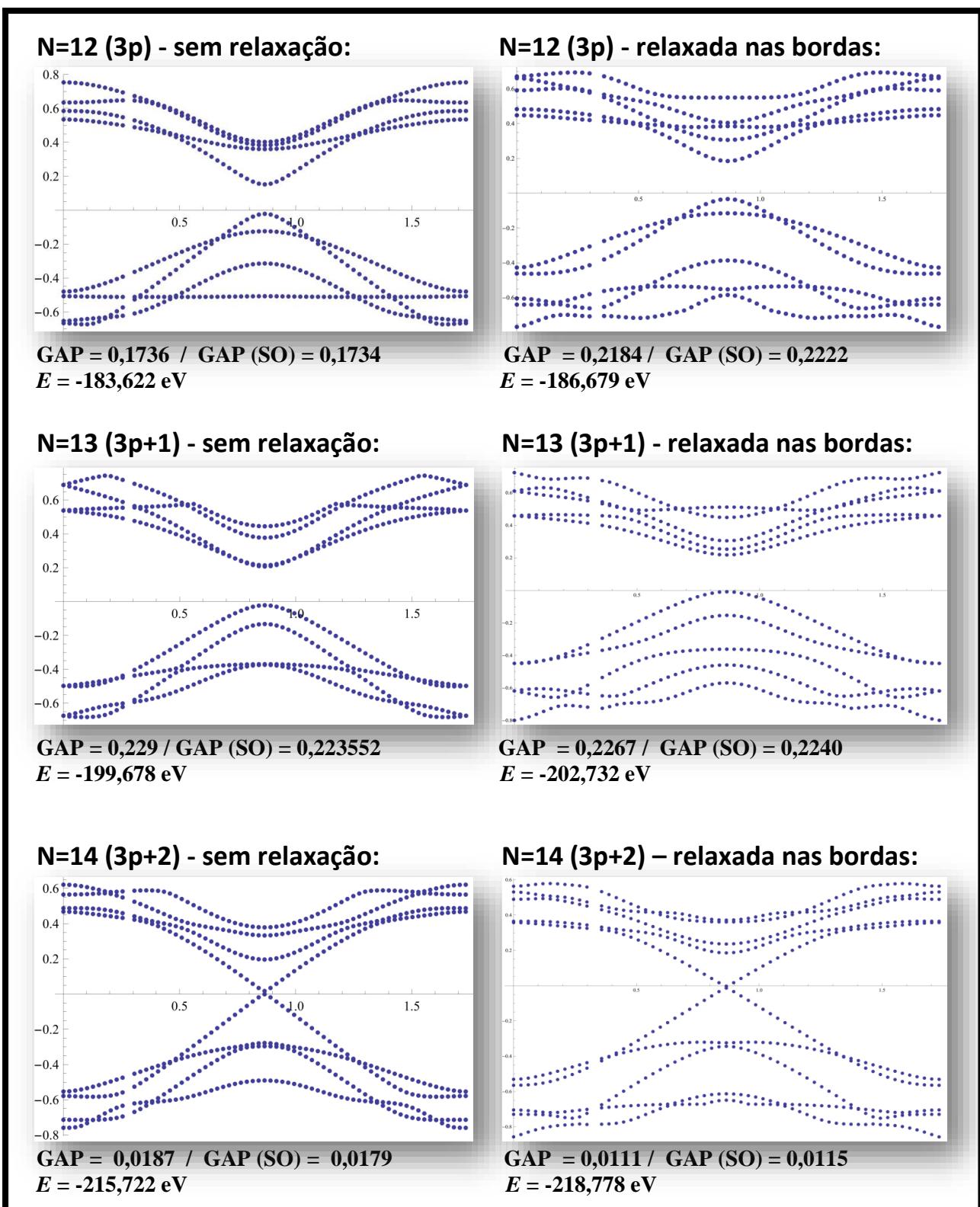


Figura 5.22: Estrutura de bandas para as nano-fitas de Germaneno reconstruídas, para diversas larguras de nano-fita. As estruturas a esquerda correspondem aos sistemas fixos (sem relaxação iônica), enquanto que as estruturas a direita correspondem aos sistemas que sofreram a relaxação iônica da 1º camada atômica a partir das bordas da nano-fita.

Com base nas estruturas de bandas das nano-fitas de Germaneno reconstruídas, percebemos que as nano-fitas cujas bordas não são relaxadas apresentam um comportamento distinto ao observado para as nano-fitas não reconstruídas. Estas apresentavam um comportamento metálico, enquanto que agora passam a apresentar um comportamento isolante. E também de forma distinta ao que ocorria anteriormente, durante a relaxação das bordas, não ocorre uma alteração significativa em sua estrutura eletrônica.

As nano-fitas independentemente da relaxação, cuja largura classificam-se como $3p$ e $3p+1$, apresentam um elevado gap de energia no ponto Γ , ao se comparar com as que se classificam como $3p+2$, sendo este comportamento semelhante ao que ocorre para as nano-fitas de Siliceno reconstruídas.

Outra característica que podemos observar, ao comparar as estruturas de bandas das nano-fitas de Germaneno não reconstruída e reconstruída, e que a configuração de borda reconstruída, promove sobre as nano-fitas de classificação $3p+2$, uma dispersão mais linear de energia, do que a observada para as nano-fitas não reconstruídas. Em outras palavras, para as nano-fitas de Germaneno, a reconstrução de suas bordas, promove um aumento da velocidade de fermi de seus portadores de carga, para o regime de baixa energia. Esta situação contrasta com a observada para as nano-fitas de Siliceno, onde o processo de reconstrução das bordas, promovia uma diminuição da velocidade de fermi dos portadores de carga.

Discussão:

Analizando-se as estruturas de bandas para os quatro tipos de nano-fitas de Germaneno e Siliceno: não reconstruída com bordas não relaxadas; não reconstruída com relaxação nas bordas; reconstruída sem relaxação nas bordas e reconstruída com relaxação nas bordas. Concluímos que das nano-fitas de Siliceno e Germaneno analisadas, as mais estáveis energeticamente correspondem à configuração dada pela reconstruída com relaxação nas bordas. Também percebemos que a interação spin-órbita nestes sistemas, não altera significativamente sua estrutura eletrônica, uma vez que a única contribuição que sentimos fora a de um leve aumento ou diminuição do gap de energia, da ordem de poucos mili eV.

Quanto à relaxação das bordas das nano-fitas, verificamos que quando aplicada a configuração não reconstruída ela tende a modificar drasticamente sua estrutura eletrônica. Entretanto, aplicada a configuração reconstruída, uma modesta alteração ocorre, estando mais

relacionada à magnitude do gap de energia no ponto Γ , que em alguns casos sofre um ligeiro aumento e em outros uma pequena diminuição.

Ressaltando, verificamos que com a variação da largura da nano-fita (exceto para a configuração não reconstruída e não relaxada que apresenta estados metálicos), a largura do gap de energia apresenta um comportamento periódico, oscilando entre valores elevados ou pequenos para as seguintes classificações de largura (3p, 3p+1 e 3p+2). Por final, verificamos que com o aumento da largura da nano-fita, o gap tende a diminuir independente de sua classificação, o qual é um resultado da diminuição do confinamento quântico aplicado ao sistema. Esta característica esta ilustrada na figura abaixo, que demonstra este comportamento para as nano-fitas reconstruídas de Ge com relaxação aplicada as bordas.

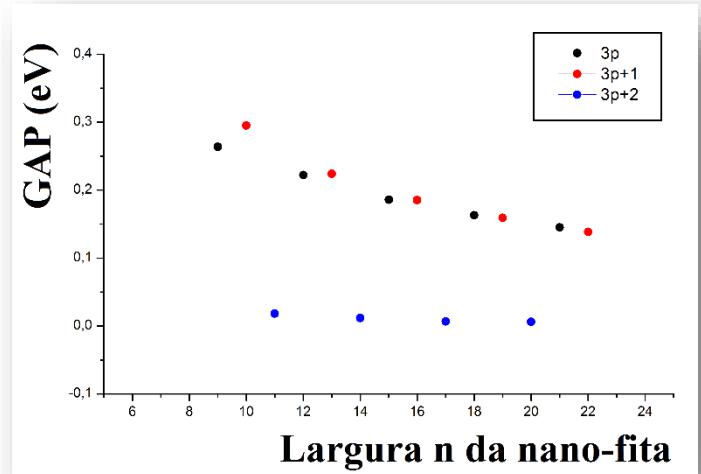


Figura 5.23: Variação do gap das nano-fitas de Ge reconstruídas e com relaxação iônica aplicada as bordas, demonstrando o seu caráter periódico.

5.3 Textura de Spin:

Uma importante etapa na busca por um estado topologicamente protegido nas nano-fitas de Siliceno e Germaneno é a análise da textura de spin destes sistemas. Como discutido anteriormente, um isolante topológico bidimensional deve ter em cada uma de suas bordas, dois canais de condução com spins opostos (up e down). De forma que em sua estrutura eletrônica possamos visualizar dois cones de Dirac, cada um proveniente de um dos lados da nano-fita e com textura de spin invertida um em relação ao outro. É justamente este comportamento que desejamos obter para as nano-fitas analisadas, dois cones de Dirac, formados pelo cruzamento das bandas de valência e condução no ponto Γ , onde cada uma das bandas apresente spins opostos entre si, e com relação às bandas oriundas de lados opostos da nano-fita.

Para a busca por este estado topologicamente protegido, decidimos analisar uma determinada configuração de nano-fita, o qual corresponde a uma nano-fita larga de Germaneno, composta por 56 camadas atômicas (n56 de classificação 3p+2), o que equivale a aproximadamente 11.6nm de largura, cujas bordas sejam reconstruídas e sofra o processo de relaxação iônica.

Esta configuração de nano-fita foi escolhida em função dos resultados obtidos anteriormente, que nos mostraram que o Germaneno possui uma maior interação spin-órbita em relação ao Siliceno, em virtude deste promover uma maior abertura do gap de energia. Devemos no lembrar que uma das principais características que dão origem aos isolantes topológicos é justamente a interação spin-órbita. Além disso, constatamos que o aumento da largura da nano-fita tende a diminuir o gap de energia, e que de todas as configurações de nano-fitas de Germaneno analisadas a que apresentou o menor valor de gap, além de ser a mais estável energeticamente, foi a nano-fita reconstruída com relaxação iônica das bordas, cuja classificação seja 3p+2.

5.3.1 Textura de Spin para a nano-fita de Germaneno:

Agora analisaremos a textura de spin da nano-fita reconstruída de Germaneno, de largura dada por $n=56$ (aproximadamente 11,6 nm), que classifica-se como 3p+2. De acordo com a análise feita anteriormente, esta nano-fita deve apresentar um baixo valor de gap em relação às nano-fitas classificadas como 3p ($n=55$) e 3p+1 ($n=54$).

Como definimos anteriormente, a relaxação padrão das nano-fitas corresponde à relaxação da 1º camada atômica a partir das bordas. Entretanto, também investigaremos a textura de spin referente à relaxação de 2 camadas atômicas; mesmo este sistema apresentando um maior gap de energia, ele será analisado pelo fato de ser mais estável energeticamente e a fim de avaliarmos o efeito que a relaxação do sistema tem sobre a textura de spin.

n56: Relaxação de 1 camada atômica

Para analisarmos a textura de spin desta nano-fita, inicialmente faremos uma observação do comportamento das componentes de spin (Sx, Sy e Sz) das bandas de valência e condução, que se cruzam linearmente ao nível de Fermi em torno do ponto Γ . Desta forma, iremos determinar qual destas componentes de spin predominam na sua estrutura de bandas. Para esta observação plotamos o gráfico abaixo, que demonstra as intensidades de cada uma das três componentes, de um ponto afastado de Γ à medida que caminhamos em direção a este ponto.

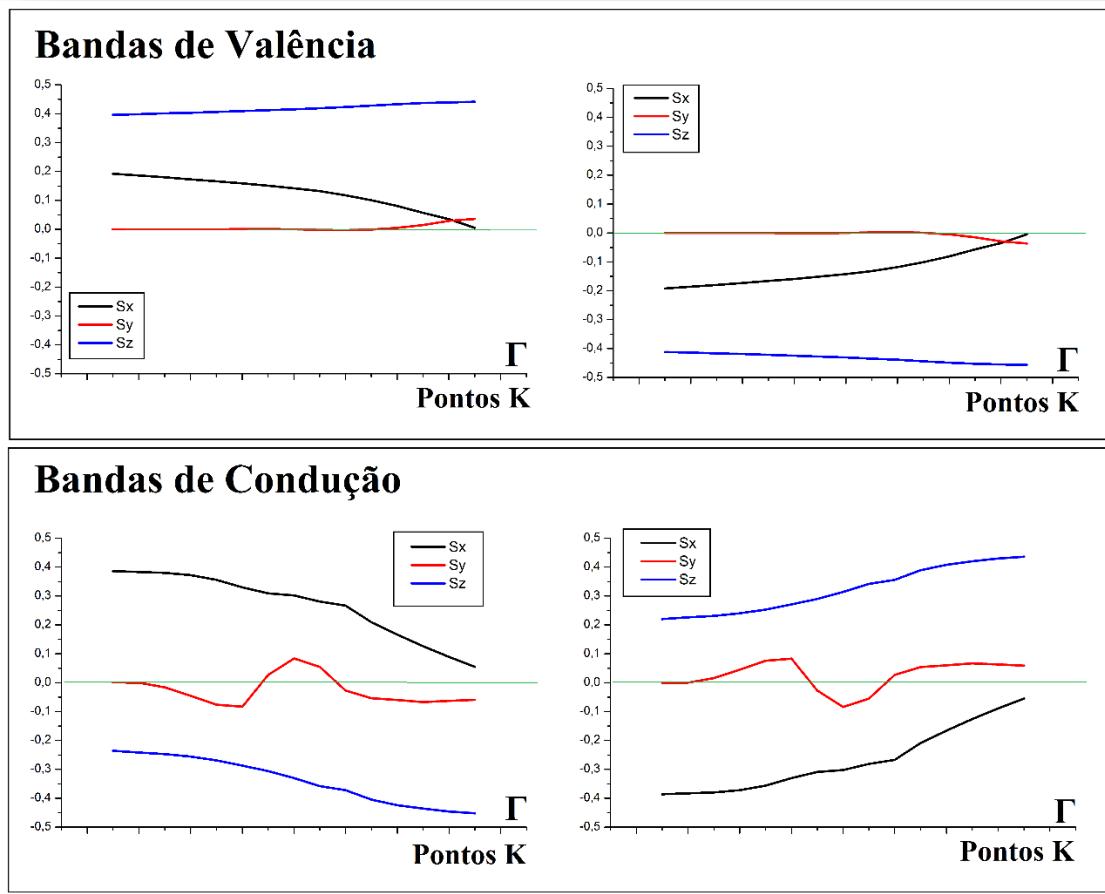


Figura 5.24: Comportamento das componentes de spin (Sx, Sy e Sz) das bandas de valência e condução, nas proximidades do ponto Γ .

Observando-se a figura 5.24, observamos que nas proximidades do ponto Γ , tanto para as bandas de valência quanto as de condução, a componente de spin que predomina é Sz , enquanto as demais componentes (Sx e Sy) são desprezíveis, logo analisaremos a componente Sz . Antes de plotarmos a textura de spin da componente Sz , devemos nos lembrar que devido ao teorema de Kramers, as bandas de valência e condução são degeneradas. Desta forma para uma melhor visualização da textura, optamos por plotar dois gráficos, cada um correspondendo a um par de bandas spin polarizadas que constituem um cone de Dirac. Abaixo segue as texturas da componente Sz .

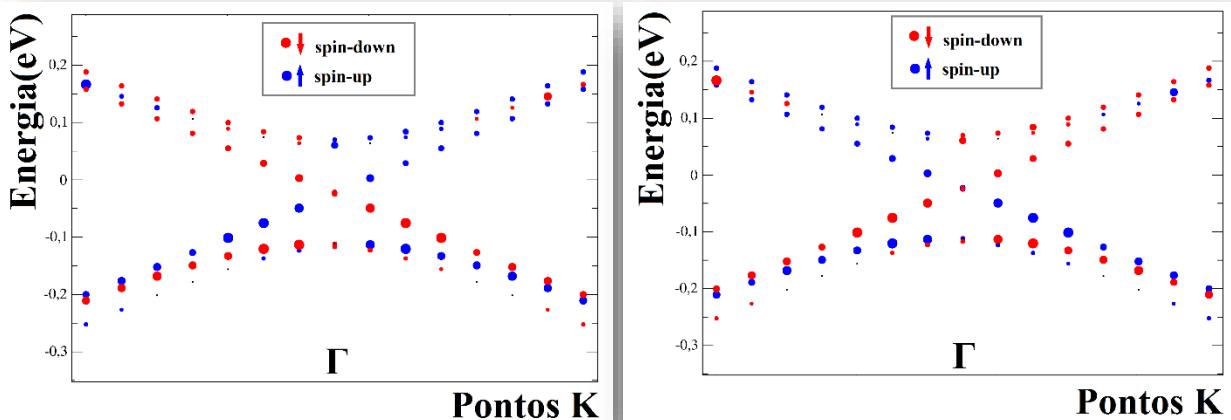


Figura 5.25 (esquerda): Textura de spin (Sz) em torno do ponto Γ , ao nível de Fermi, de um cone de Dirac.

Figura 5.26 (direita): Textura de spin (Sz) em torno do ponto Γ , ao nível de Fermi, do outro cone.

Através das figuras 5.25 e 5.26, percebemos que esta nano-fita claramente apresenta um comportamento que desejamos observar de um estado topologicamente protegido, ou seja, as bandas de valência e condução são spin polarizadas e se cruzam linearmente ao nível de Fermi. Entretanto não observamos um fechamento efetivo do gap, que para esta configuração equivale a 2.6 meV. E também como será verificado a diante, cada um dos estados superficiais que compõem os cruzamentos acima, não estão se originando exclusivamente de cada uma das bordas da nano-fita, mesmo que apresentem uma contribuição predominante de uma das bordas.

A seguir, iremos repetir a análise feita acima para o mesmo sistema (nano-fita de Ge reconstruída e de largura dada por $n=56$), entretanto apresentando uma maior relaxação de suas bordas (2 camadas atômicas).

n56: Relaxação de 2 camadas atômicas

Da mesma forma que o caso anterior, inicialmente analisaremos o comportamento das componentes de spin (S_x , S_y e S_z) das bandas de condução e valência que se cruzam linearmente ao nível de Fermi, a fim de determinar qual componente predomina e que será levada em consideração durante a análise da textura de spin. Abaixo apresentamos o comportamento obtido para esta nova configuração.

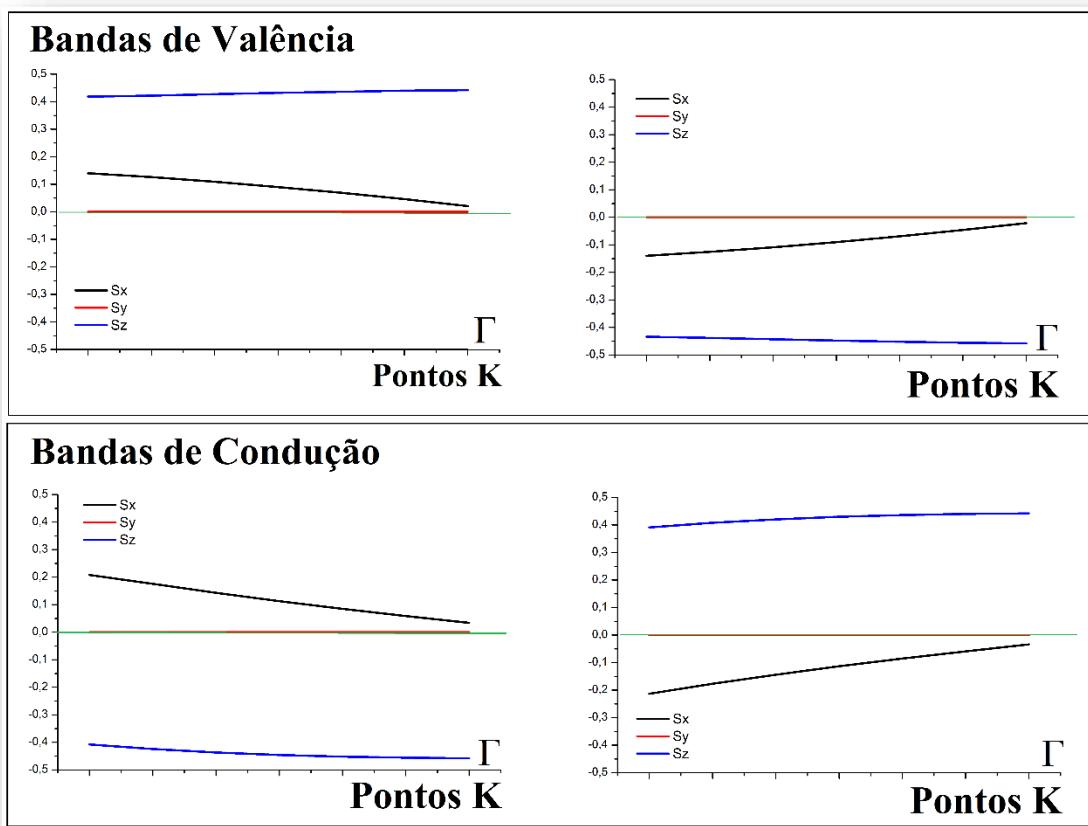
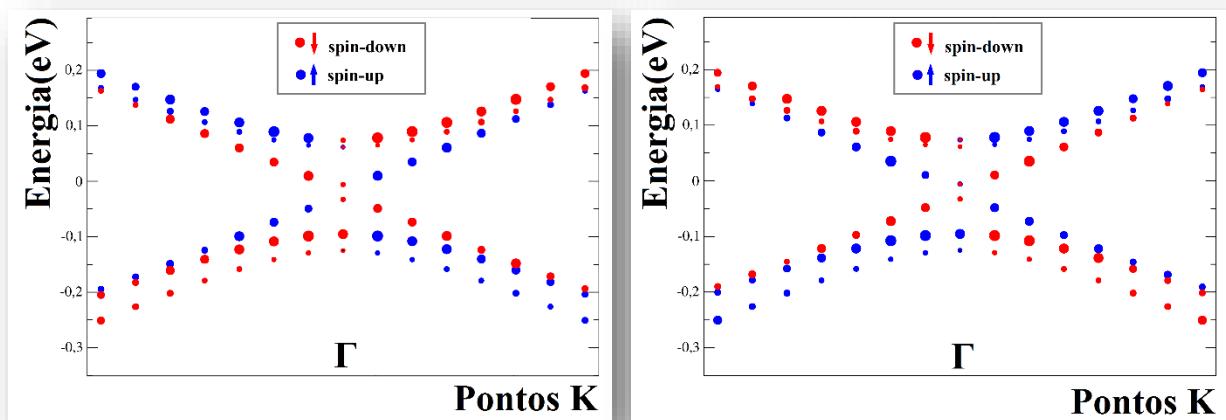


Figura 5.27: Comportamento das componentes de spin (S_x , S_y e S_z) das bandas de valência e condução, nas proximidades do ponto Γ .

Observando-se a figura 5.27, observamos que da mesma forma que para o sistema anterior, a componente predominante é S_z , o qual se intensifica à medida que nos aproximamos de Γ . Entretanto, neste caso todas as componentes apresentam um comportamento linear, tanto para as bandas de valência quanto para as de condução, a despeito do caso anterior em que o comportamento não era muito linear e chegava mesmo a ser oscilatório, como para a componente S_y das bandas de condução. Aqui observamos que S_y é nulo enquanto S_x decai linearmente a medida que nos aproximamos de Γ ; abaixo segue a textura de S_z .

Figura 5.28 (esquerda): Textura de spin (Sz) em torno do ponto Γ , ao nível de Fermi, de um cone de Dirac.Figura 5.29 (direita): Textura de spin (Sz) em torno do ponto Γ , ao nível de Fermi, do outro cone.

A textura de Sz desta configuração, apresenta o mesmo comportamento observado para o caso anterior, onde as bandas de valência e condução são spin polarizadas e se cruzam linearmente ao nível de Fermi. A única diferença, corresponde a um grande aumento do gap de energia, que agora vale 26.7 meV, ou seja, um aumento de 1 ordem de grandeza, mas que já era esperado.

Agora iremos demonstrar uma característica mencionada anteriormente, que é o fato das bandas de valência e condução que se cruzam, não estarem localizadas exclusivamente em uma das bordas da nano-fita, o que geraria a quebra da proteção dos estados pela simetria de reversão temporal. Para efetuar esta verificação, iremos plotar um gráfico para cada uma das quatro bandas que se cruzam ao nível de Fermi, que demonstra a contribuição que cada camada atômica (n) tem para o spin da banda, ou em outras palavras, os átomos que contribuem para aquele estado. Entretanto, este comportamento se modifica à medida que nos afastamos do ponto Γ , logo iremos analisá-lo em dois distintos pontos, um ponto próximo (1) a Γ e um afastado (2); estes correspondem aos pontos destacados na figura abaixo.

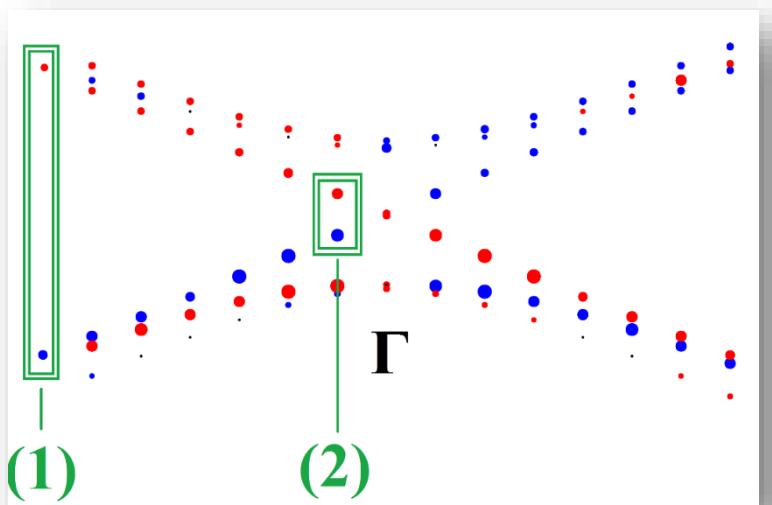
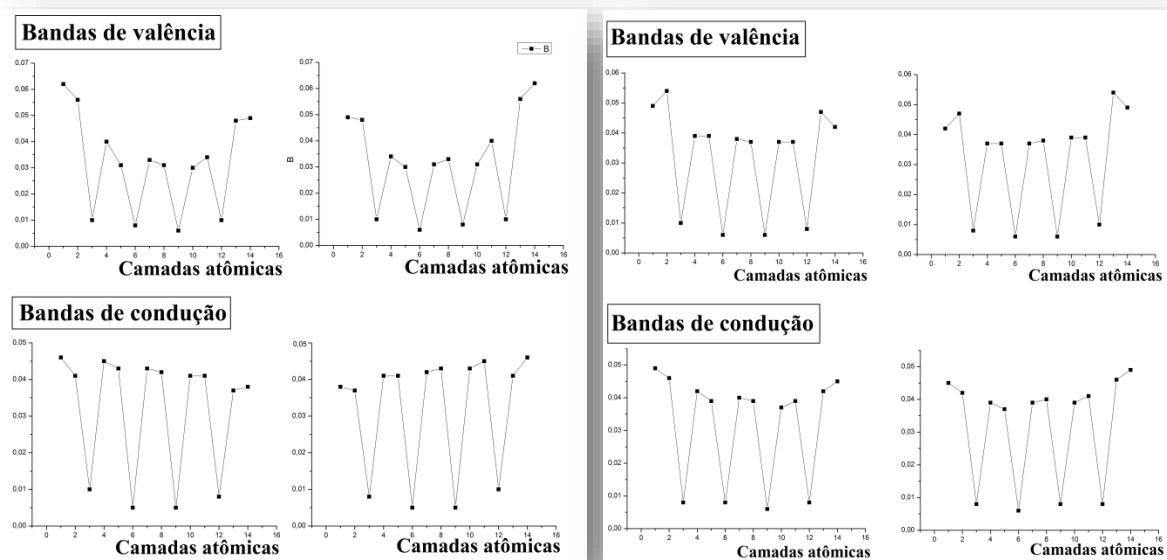


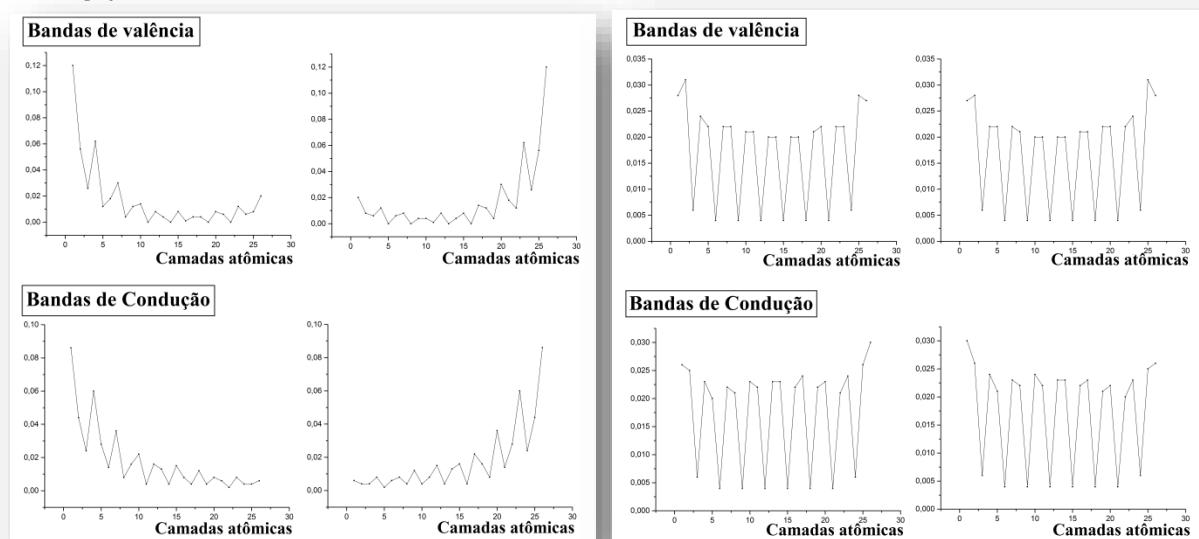
Figura 5.30: Pontos K a serem analisados, quanto à contribuição de cada borda da nano-fita para os estados que se cruzam linearmente ao nível de Fermi.

Realizamos esta análise para algumas larguras de nano-fitas de Germaneno, com o intuito de demonstrar como a contribuição das bordas para os estados superficiais, se modifica em função da variação da largura. As nano-fitas analisadas, correspondem a configuração reconstruída com a relaxação de 1 camada atômica das bordas, e cuja classificação seja 3p+2. Novamente, devido ao fato desta configuração ser a mais favorável para se observar um estado topológico. As larguras analisadas foram n14, n26 e n56.

n14:



n26:



n56:

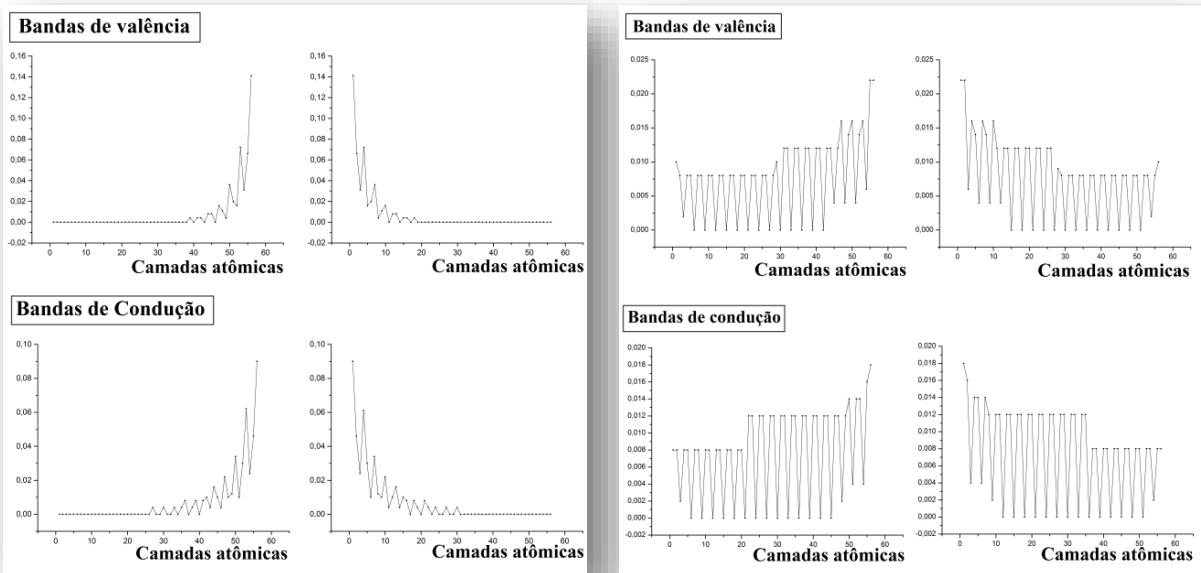


Figura 5.35 (esquerda): Contribuição das camadas atômicas para as bandas de um ponto k (1) afastado de Γ para a nano-fita n56. Figura 5.36 (direita): Contribuição das camadas atômicas para as bandas de um ponto k (2) próximo a Γ para a nano-fita n56.

Observando-se os resultados acima, concluímos que para as três configurações de nano-fita analisadas, somente a nano-fita com largura correspondente a 56 camadas atômicas, apresenta estados superficiais que se originam predominantemente de uma das bordas da nano-fita, principalmente para pontos afastados de Γ . Entretanto para as nano-fitas mais estreitas, observamos que os estados superficiais, apresentam uma forte contribuição de ambas as bordas, não apresentando efetivamente um estado de borda topologicamente protegido.

Desta forma, estes resultados evidenciam, que o aumento da largura da nano-fita reforça a localização dos estados superficiais em um dos lados da nano-fita. Desta forma esperamos que para uma nano-fita extremamente larga irá ocorrer um gradual fechamento do gap e também a completa dependência destas bandas com relação a uma das bordas da nano-fita. Este comportamento, juntamente com o caráter da textura de spin evidenciado pela nano-fita de largura n56, irá constituir uma nano-fita com estados de borda topologicamente protegidos.

Capítulo 6: Conclusões

Neste trabalho, utilizamos cálculos de primeiros princípios fundamentados na teoria do funcional da densidade, para a análise das propriedades eletrônicas e estruturais do Siliceno e Germaneno. Também estudamos suas respectivas nano-fitas com relação a duas configurações de borda, uma com terminação armchair e a outra correspondendo a uma reconstrução desta borda.

Ao longo de nosso estudo, verificamos que as nano-fitas, tanto de Siliceno quanto as de Germaneno, cuja configuração corresponde a bordas no padrão armchair não relaxadas, apresentam estados metálicos. Estes estados provem das ligações pendentes nas bordas da nano-fita, oriundas do processo de corte da folha infinita para sua criação. Constatamos que a relaxação iônica dos íons presentes nas bordas das nano-fitas com terminação armchair, bem como a reconstrução desta borda, abrem um gap de energia no ponto Γ , dando origem a um estado isolante. Este estado é caracterizado por uma largura de gap que varia em função do número de camadas atômicas que compõem a nano-fita, ou em outras palavras, varia em função de sua largura.

Verificamos que as nano-fitas podem ser classificadas entre três configurações padrões ($3p$, $3p+1$ e $3p+2$). Onde cada padrão corresponde a um valor típico para a largura do gap de energia; os menores gaps ocorrem para uma determinada configuração ($3p+2$ para a nano-fita de Germaneno), enquanto as demais configurações apresentam valores mais elevados. Ainda com relação ao gap de energia, constatamos que este tende a aumentar com a diminuição da largura da nano-fita (devido ao aumento do confinamento eletrônico) e com o emprego de uma maior relaxação iônica de suas bordas.

Neste trabalho, verificamos que os estados topologicamente protegidos ficam melhor descritas para nano-fitas largas, principalmente para nano-fitas compostas a partir de 56 camadas atômicas, o que corresponde aproximadamente a uma largura de 12 nm. Para esta situação, os estados que se cruzam ao nível de Fermi são spin polarizadas. Além disto eles passam a se originar predominantemente de uma das bordas da nano-fita, evitando desta forma a quebra da proteção topológica pela simetria de reversão temporal e nos permitindo classificar estas estruturas como um isolante topológico com estados protegidos.

Em contraste, nano-fitas menores apresentam uma forte interação entre os seus estados de borda, e desta forma não apresentam efetivamente um estado topologicamente protegido. Como discutido no capítulo 1, este fato permite o retroespalhamento de um portador de carga e desta forma a quebra do estado protegido. Para estas nano-fitas, sua textura de spin não é bem definida, em virtude de apresentarem um gap de energia não desprezível, apresentando desta forma estados massivos.

Como perspectiva de continuação do trabalho apresentado nesta dissertação, queremos analisar com uma maior profundidade a textura de spin que realizamos para a nano-fita de Ge (reconstruída e relaxada, de largura n56), para larguras ainda maiores deste sistema, bem como o estudo da nano-fita reconstruída de Siliceno. Esperamos reforçar o resultado encontrado nesta dissertação, de que as nano-fitas tendem a apresentar um estado topologicamente protegido para grandes larguras, bem como evidenciar a formação de um efetivo estado topológico para a nano-fita, caracterizado pelo fechamento do gap e o aparecimento de estados spin polarizados de uma única borda.

Apêndice A: Operador de Reversão Temporal

A1: Demonstração que Θ , deve ser um operador anti-unitário:

Inicialmente avaliemos a evolução temporal de um estado $|\alpha\rangle$, sob a influência do operador Hamiltoniano H do sistema, através da equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\alpha\rangle = H|\alpha\rangle$$

Após um tempo infinitesimal δt , o sistema se encontrará em um novo estado dado por:

$$|\alpha, t_0 = 0; t = \delta t\rangle = \left(1 - i \frac{H}{\hbar} \delta t\right) |\alpha\rangle, \text{ onde } \left(1 - i \frac{H}{\hbar} \delta t\right) \text{ é o operador de evolução temporal infinitesimal.}$$

Agora analisemos dois conjuntos de operações (A) e (B) que levam ao mesmo estado:

(A) Aplicamos o operador de reversão temporal Θ , no estado $|\alpha\rangle$ para $t=0$ (estado inicial), e em seguida deixamos o sistema evoluir no tempo sob a influência do Hamiltoniano H :

∴

$$\left(1 - i \frac{H}{\hbar} \delta t\right) \Theta |\alpha\rangle$$

Para o estado inicial ($t=0$), temos que $\Theta|\alpha\rangle = |\alpha\rangle$, uma vez que $-t = t$.

∴

$$\left(1 - i \frac{H}{\hbar} \delta t\right) \Theta |\alpha\rangle = \left(1 - i \frac{H}{\hbar} \delta t\right) |\alpha\rangle = |\alpha, t_0 = 0; t = \delta t\rangle$$

(B) Consideremos agora, um estado ket no instante $t = -\delta t$, e em seguida aplicamos o operador de reversão temporal Θ , cuja ação seja a de reverter δt , ou seja, $-\delta t \rightarrow \delta t$:

$$\Theta|\alpha, t_0 = 0; t = -\delta t\rangle = |\alpha, t_0 = 0; t = \delta t\rangle$$

Desta forma, matematicamente temos que (A) = (B):

$$\boxed{\left(1 - i \frac{H}{\hbar} \delta t\right) \Theta |\alpha\rangle = \Theta|\alpha, t_0 = 0; t = -\delta t\rangle}$$

$$\text{mas } |\alpha, t_0 = 0; t = -\delta t\rangle = \left(1 - i \frac{H}{\hbar} (-\delta t)\right) |\alpha\rangle = \left(1 + i \frac{H}{\hbar} \delta t\right) |\alpha\rangle$$

∴

$$\left(1 - i \frac{H}{\hbar} \delta t\right) \Theta |\alpha\rangle = \Theta \left(1 + i \frac{H}{\hbar} \delta t\right) |\alpha\rangle$$

Logo:

$$\begin{aligned} \Theta |\alpha\rangle - iH \frac{\delta t}{\hbar} \Theta |\alpha\rangle &= \Theta |\alpha\rangle + \Theta iH \frac{\delta t}{\hbar} |\alpha\rangle \\ -iH \frac{\delta t}{\hbar} \Theta |\alpha\rangle &= \Theta iH \frac{\delta t}{\hbar} |\alpha\rangle \end{aligned}$$

ou

$-iH\Theta = \Theta iH$

Agora iremos argumentar, porque o operador Θ não pode ser unitário; um operador unitário possui a seguinte propriedade: $UU^* = I$, ou $U^{-1} = U^*$. Suponhamos que Θ fosse unitário, desta forma poderíamos reescrever a expressão acima ($-iH\Theta = \Theta iH$) da seguinte forma:

$$-iH\Theta = \Theta iH$$

$$-iH\Theta = i\Theta H, \text{ uma vez que } i \text{ é apenas um número imaginário.}$$

$$-H\Theta = \Theta H, \text{ nesta situação o Hamiltoniano do sistema anti-comuta com } \Theta.$$

Consideremos que o auto-estado $|\alpha\rangle$ possua auto-energias dadas por E_n , logo:

$$H|\alpha\rangle = E_n |\alpha\rangle$$

∴

$$-H\Theta|\alpha\rangle = \Theta H|\alpha\rangle = \Theta E_n |\alpha\rangle$$

$$H\Theta|\alpha\rangle = -E_n \Theta|\alpha\rangle$$

Esta equação no diz que o auto-estado $\Theta|\alpha\rangle$, corresponde a um auto-estado negativo do Hamiltoniano do sistema com energia dada por $-E_n$, entretanto isto se configura como um absurdo, pois mesmo para o caso mais elementar de uma partícula livre, sua energia é definida no intervalo de 0 até $+\infty$, logo um espectro de energia de $-\infty$ a 0 é completamente inaceitável.

A única forma de que Θ seja um operador de simetria útil, é que ele seja unitário antilinear, isto é, um operador anti-unitário. Um operador anti-unitário, pode ser escrito da seguinte forma:

$$\Theta = UK, \text{ em que } K \text{ é o operador de conjugação complexa e } U \text{ um operador unitário.}$$

∴

$$\Theta i = UK i = U(-i)K = -iUK$$

∴

$$\Theta i = -i\Theta$$

Desta forma podemos reescrever:

$$\begin{aligned} -iH\Theta &= \Theta iH = -i\Theta H \\ H\Theta &= \Theta H \quad \text{ou} \quad H\Theta - \Theta H = 0 \\ \therefore \\ [H, \Theta] &= 0, \text{ agora o Hamiltoniano do sistema comuta com } \Theta. \end{aligned}$$

Concluímos que os operadores Hamiltoniano e de reversão temporal comutam, ou em outras palavras, que o Hamiltoniano seja invariante sobre reversão temporal.

Voltando na expressão das auto-energias, agora teremos:

$$\begin{aligned} H\Theta|\alpha\rangle &= \Theta H|\alpha\rangle = \Theta E_n|\alpha\rangle = E_n \Theta|\alpha\rangle \\ H\Theta|\alpha\rangle &= E_n \Theta|\alpha\rangle \end{aligned}$$

Agora obtivemos que $\Theta|\alpha\rangle$, corresponde a um auto-estado positivo do Hamiltoniano do sistema com energia dada por E_n , em contraste com o absurdo obtido anteriormente. Desta forma demonstramos que o operador de reversão temporal deve ser anti-unitário.

A2: Forma funcional do operador Θ , para sistemas de spin $\frac{1}{2}$:

Iremos obter a forma do operador de reversão temporal para sistemas de spin $\frac{1}{2}$, para esta tarefa faremos uma breve revisão sobre o operador de rotação \mathbb{R} . Este operador realiza uma rotação do sistema por um ângulo infinitesimal $d\phi$, em torno de um eixo que é caracterizado pelo vedor $\hat{\mathbf{n}}$. Para uma rotação infinitesimal o operador \mathbb{R} , apresenta a seguinte forma^[8]:

$$\mathbb{R}(\hat{\mathbf{n}}, d\phi) = 1 - i\left(\frac{\mathbf{J}\hat{\mathbf{n}}}{\hbar}\right), \text{ na mecânica clássica o momento angular } \mathbf{J} \text{ é o gerador de rotações.}$$

Já a rotação finita, em torno de um dado eixo, por exemplo, o eixo z, é dado pela expressão:

$$\mathbb{R}_z(d\phi) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - i\left(\frac{J_z}{\hbar}\right)\left(\frac{\phi}{n}\right)\right)^n = \exp\left(-i\frac{J_z\phi}{\hbar}\right)$$

Na mecânica quântica os S_k (S_x, S_y, S_z), no sistema de spin $\frac{1}{2}$ também satisfazem as relações de comutação do momento angular, de forma que podemos escrever o operador de rotação da seguinte forma:

$$\mathbb{R}_z(d\phi) = e^{(-iS_z\phi/\hbar)}$$

Após uma rotação, um estado dado pelo $|\alpha\rangle$ passa a ser dado por:

$$|\alpha\rangle_R = \mathbb{R}_z(d\phi) |\alpha\rangle = e^{(-iS_z\phi/\hbar)} |\alpha\rangle$$

Relembremos algumas notações da mecânica quântica:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \{ (|+\rangle\langle-|) + (|-\rangle\langle+|) \}$$

$$S_y = \frac{\hbar}{2} \{ (|+\rangle\langle-|) - (|-\rangle\langle+|) \}$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \{ (|+\rangle\langle+|) - (|-\rangle\langle-|) \}$$

Onde:

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \langle +| = (1, 0); \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \langle -| = (0, 1)$$

As matrizes de Pauli, são escritas da seguinte forma:

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

De forma que podemos escrever:

$$S = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}; \text{ onde } S = (S_x, S_y, S_z) \text{ e } \boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$$

Continuemos agora nossa análise, consideremos que o sistema esteja no estado inicial dado pelo $|+\rangle$, e em seguida aplicamos sobre este duas rotações, uma em torno do eixo Y por um ângulo β , e a outra em sequência em torno do eixo Z por um ângulo α ; desta forma o estado resultante pode ser escrito como^[8]:

$$|\hat{n}; +\rangle = \mathbb{R}_z(\hat{n}, \alpha) \mathbb{R}_y(\hat{n}, \beta) |+\rangle$$

$$|\hat{n}; +\rangle = e^{(-iS_z\alpha/\hbar)} e^{(-iS_y\beta/\hbar)} |+\rangle$$

Onde $|\hat{n}; +\rangle$, corresponde a um auto-estado de $S \cdot \hat{n}$

Agora sobre este estado, apliquemos o operador de reversão temporal Θ :

$$\Theta|\hat{n}; +\rangle = \Theta \left(e^{(-iS_z\alpha/\hbar)} e^{(-iS_y\beta/\hbar)} |+\rangle \right)$$

$$\Theta|\hat{n}; +\rangle = \Theta e^{(-iS_z\alpha/\hbar)} \Theta^{-1} \Theta e^{(-iS_y\beta/\hbar)} \Theta^{-1} \Theta |+\rangle$$

$$\Theta|\hat{n}; +\rangle = e^{(-i(-S_z)\alpha/\hbar)*} e^{(-i(-S_y)\beta/\hbar)*} \Theta |+\rangle, \quad \text{onde } * \text{ é o complexo conjugado}$$

$$\Theta|\hat{n}; +\rangle = e^{(-iS_z\alpha/\hbar)} e^{(-iS_y\beta/\hbar)} \Theta |+\rangle$$

Visto que o operador Θ , promove tanto a inversão de S_z , quanto a conjugação complexa, uma vez que $\Theta = UK$.

Sabemos o resultado da aplicação do operador Θ no ket $|\hat{\mathbf{n}}; +\rangle$, uma vez que $\Theta \mathbf{J} \Theta^{-1} = -\mathbf{J}$, logo teremos que: $\Theta|\hat{\mathbf{n}}; +\rangle = \eta|\hat{\mathbf{n}}; -\rangle$, sendo η uma fase arbitrária (número complexo de módulo 1).

..

$$\Theta|\hat{\mathbf{n}}; +\rangle = e^{(-iS_z\alpha/\hbar)} e^{(-iS_y\beta/\hbar)} \Theta|+\rangle = \eta|\hat{\mathbf{n}}; -\rangle$$

Por outro lado, podemos escrever $|\hat{\mathbf{n}}, -\rangle$ da mesma forma que escrevemos $|\hat{\mathbf{n}}, +\rangle$, utilizando-se o ângulo de $(\beta + \pi)$ na rotação sobre o eixo Y:

$$|\hat{\mathbf{n}}, -\rangle = \mathbb{R}_z(\hat{\mathbf{n}}, \alpha) \mathbb{R}_y(\hat{\mathbf{n}}, \beta + \pi) |+\rangle$$

$$|\hat{\mathbf{n}}, -\rangle = e^{(-iS_z\alpha/\hbar)} e^{-iS_y\frac{(\beta+\pi)}{\hbar}} |+\rangle$$

Desta forma, temos que:

$$\Theta|\hat{\mathbf{n}}; +\rangle = e^{(-iS_z\alpha/\hbar)} e^{(-iS_y\beta/\hbar)} \Theta|+\rangle = \eta|\hat{\mathbf{n}}; -\rangle = \eta e^{(-iS_z\alpha/\hbar)} e^{-iS_y\frac{(\beta+\pi)}{\hbar}} |+\rangle$$

..

$$e^{(-iS_z\alpha/\hbar)} e^{(-iS_y\beta/\hbar)} \Theta|+\rangle = \eta e^{(-iS_z\alpha/\hbar)} e^{(-iS_y\beta/\hbar)} e^{-iS_y\pi/\hbar} |+\rangle$$

$$\Theta|+\rangle = \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} |+\rangle$$

Já vimos que para o operador Θ ser anti-unitário, ele deve possuir a seguinte forma $\Theta = UK$, em que K é o operador de conjugação complexa e U um operador unitário. Na expressão acima, podemos tomar o termo $\eta e^{-iS_y\pi/\hbar}$, como sendo um operador unitário, uma vez que $(\eta e^{-iS_y\pi/\hbar})(\eta e^{-iS_y\pi/\hbar})^* = \eta^* \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} e^{+iS_y\pi/\hbar} = 1$.

Para obtermos o segundo termo que corresponde ao operador de conjugação complexa K , podemos utilizar a seguinte relação: $K|+\rangle = |+\rangle$, uma vez que $|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, desta forma podemos escrever:

$$\Theta|+\rangle = \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} |+\rangle = \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} K|+\rangle$$

Obtendo a seguinte expressão para o operador de reversão temporal:

$$\Theta = \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} K$$

Agora, iremos analisar a expressão acima, para o caso em que o spin esteja orientado sobre o eixo y, neste caso devemos tomar:

$$\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{y}}, \phi = \pi \text{ e } \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \boldsymbol{\sigma}_y \cdot \hat{\mathbf{y}} = \sigma_y = \frac{2}{\hbar} S_y, \text{ (pois } S_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y \text{)}$$

Utilizando-se a seguinte relação:

$$e^{-i\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}} \phi / 2} = \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) - i \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}} \sin\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

Teremos que:

$$e^{-iS_y\pi/\hbar} = e^{-i\frac{\hbar}{2}\sigma_y\pi/\hbar} = e^{-i\sigma_y\pi/2} = e^{-i\sigma_y\hat{y}\pi/2} = \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - i\sigma_y\hat{y}\sin\left(\frac{\pi}{2}\right)$$

$$e^{-iS_y\pi/\hbar} = -i\sigma_y\hat{y} = -i\sigma_y = -i\frac{2}{\hbar}S_y$$

Logo, podemos reescrever a expressão para o operador de reversão temporal:

$$\Theta = \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} K = -i\eta\frac{2}{\hbar}S_y$$

A3: Demonstração que $\Theta^2 = -1$:

Observemos que:

$$e^{-iS_y\pi/\hbar}|+\rangle = -i\frac{2}{\hbar}S_y|+\rangle = -i\frac{2}{\hbar}\frac{\hbar}{2}\sigma_y|+\rangle = -i\sigma_y|+\rangle = -i\binom{0-i}{i0}\binom{1}{0} = -i\binom{0}{i} = \binom{0}{1}$$

$$e^{-iS_y\pi/\hbar}|+\rangle = +|-\rangle$$

Enquanto:

$$e^{-iS_y\pi/\hbar}|-\rangle = -i\frac{2}{\hbar}S_y|-\rangle = -i\frac{2}{\hbar}\frac{\hbar}{2}\sigma_y|-\rangle = -i\sigma_y|-\rangle = -i\binom{0-i}{i0}\binom{0}{1} = -i\binom{-i}{0} = \binom{1}{0}$$

$$e^{-iS_y\pi/\hbar}|-\rangle = -|+\rangle$$

Agora, iremos aplicar o operador Θ , a um estado geral dado por $C_+|+\rangle + C_-|-\rangle$.

$$\begin{aligned} \Theta(C_+|+\rangle + C_-|-\rangle) &= \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} K(C_+|+\rangle + C_-|-\rangle) = \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} (C_+^*|+\rangle + C_-^*|-\rangle) \\ &= \eta(C_+^*|-\rangle - C_-^*|+\rangle) \end{aligned}$$

Aplicando-se novamente o operador Θ :

$$\begin{aligned} \Theta \eta (C_+^*|-\rangle - C_-^*|+\rangle) &= \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} K \{ \eta (C_+^*|-\rangle - C_-^*|+\rangle) \} \\ &= \eta e^{-iS_y\pi/\hbar} \{ \eta^* (C_+|-\rangle - C_-|+\rangle) \} = \eta \{ \eta^* (-C_+|+\rangle - C_-|-\rangle) \} \\ &= -\eta \eta^* C_+|+\rangle - \eta \eta^* C_-|-\rangle = -|\eta|^2 C_+|+\rangle - |\eta|^2 C_-|-\rangle = -(C_+|+\rangle + C_-|-\rangle) \end{aligned}$$

Ao final obtivemos o seguinte resultado: $\Theta^2 (C_+|+\rangle + C_-|-\rangle) = -(C_+|+\rangle + C_-|-\rangle)$

Ou seja, $\Theta^2 = -1$

Este resultado na verdade é generalizável; pode-se demonstrar que em qualquer sistema descrito por momento angular total semi-inteiro $\Theta^2 = -1$.

Referências Bibliográficas

- [1] Cahangirov, S.; Topsakal, M.; Aktürk, E.; Sahin, H. and Ciraci, S. Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium, *Physical Review Letters*, 102, 236804 (2009)
- [2] Shyam Trivedi; Anurag Srivastava and Rajnish Kurchania, Silicene and Germanene: A First Principle Study of Electronic Structure and Effect of Hydrogenation-Passivation. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. Vol. 11, 1–8, 2014
- [3] Chen Si, Junwei Liu, Yong Xu, Jian Wu, Bing-Lin Gu and Wenhui Duan, Functionalized Germanene as a Prototype of Large-Gap Two-Dimensional Topological Insulators. January 17, 2014
- [4] Kittel, C. Introdução a Física do Estado Sólido, *Editora Guanabara Dois S. A.* RJ, 5^a Edição, Ano 1978
- [5] Shun-Qing Shen. Topological Insulators: Dirac Equation in Condensed Matters, *Editora: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, The University of Hong Kong, Department of Physics*, 2012
- [6] Nakahara, M. *Geometry, topology and physics*. A. Hilger (1990)
- [7] Joseph E. Avron; Daniel Osadchy and Ruedi Seiler, A Topological Look at the Quantum Hall Effect. *Physics Today*, August 2003
- [8] Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. *Addison-Wesley Publishing Company Inc.*, (1994)
- [9] Klitzing, K. V.; Dorda, G.; Pepper, M. New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance. *Physical Review Letters*, v.45, p.494-497, 1980
- [10] Landau, L. D.; Collected Papers, Oxford Pergamon Press, p.546, 1965
- [11] Laughlin, R. B. Quantized Hall Conductivity in Two Dimensions. *Physics Review B*, v.23, p.5632-5633, 1981
- [12] Mahito Kohmoto, Topological Invariant and the Quantization of the Hall Conductance. *Annals of Physics* 160, 343-354 (1985)
- [13] Murakami, S.; Nagaoka, N.; Zhang, S. C.; *Physical Review Letters*, 93, 156804 (2004)
- [14] Thouless, D. J.; Kohmoto, M.; Nightingale, M. P.; den Nijs, M. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. *Physical Review Letters*, v.49, p.405-408, 1982.
- [15] Kane, C. L.; Mele, E. J.; *Physical Review Letters*, 95, 226801 (2005)
- [16] Bernevig, B. A. and Zhang, S. C. Quantum Spin Hall Effect. *Physical Review Letters*, 96, 106802 (2006)
- [17] Bernevig, B. A.; Hughes, T. L. and Zhang, S. C. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. *Science*, 314, 1757 (2006)
- [18] König, M.; Wiedmann, S.; Brüne, C.; Roth, A.; Buhmann, H.; Molenkamo, L.; Qi, X. L. and Zhang S. C. Quantum Spin Hall Insulator in HgTe Quantum Wells. *Science*, 318, 766 (2007)

- [19] Fu, L. and Kane, C. L., Topological insulators with inversion symmetry. *Physical Review B*, 76, 045302 (2007)
- [20] Hsieh, D.; Qian, D.; Wray, L.; Xia, Y.; Hor, Y. S.; Cava, R. J. and Hasan, M. Z.; *Nature*, 452, 970 (2008)
- [21] Zhang, H.; Liu, C. X.; Qi, X. L.; Dai, X.; Fang, Z. and Zhang, S. C.; *Nature Physics*, 5, 438 (2009)
- [22] Qi, X. L. and Zhang, S. C. The quantum spin Hall effect and topological insulators. *Phys. Today*, 63, 33 (2010)
- [23] Hasan, M. Z. and Kane, C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82, 3045 (2010)
- [24] Fu, L.; Kane, C. L.; *Physical Review Letters*, 100, 096407 (2008)
- [25] Balentine, L. Quantum Mechanics: a Modern Development. *World Scientific Publishing*, (1998)
- [26] Moore, J. E. and Balents, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structure. *Physics Review B*, 75, 121306 (2007)
- [27] Kane, C. L. and Mele, E. J. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. *Physical Review Letters*, 95, 226801 (2005)
- [28] Kane, C. L. and Mele, E. J. Z2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect. *Physical Review Letters*, 95, 146802 (2005)
- [29] Roy, R. Z2 classification of quantum spin Hall systems: An approach using time-reversal invariance. *Physics Review B*, 79, 195321 (2009)
- [30] Wang, Z.; Qi, X. L. and Zhang, S. C. Equivalent topological invariants of topological insulators. *New J. Phys.*, 12, 065007 (2010)
- [31] Wu, C.; Bernevig, B. A. and Zhang S. C. Helical Liquid and the Edge of Quantum Spin Hall Systems. *Physical Review Letters*, 96, 106401 (2006)
- [32] Weinberg, S. The Quantum Theory of Fields. *Cambridge University Press*, (1995)
- [33] Qi, X. L. and Zhang, S. C. Topological insulators and superconductors, *Rev. Mod. Phys.*, 83, 1057 (2011)
- [34] Zhang, S. C. Topological states of quantum matter. *Physics 1*, 6 (2008)
- [35] Eisberg R.; Resnick, R. Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas, 21^a edição. *Editora: Elsevier*, 1979
- [36] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A. and COUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos. Simulação Computacional. *Editora Livraria da Física*, 1st edition, São Paulo, 2004
- [37] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys. Leipzig*, v.84, p.457, 1927
- [38] Hohenberg, P. and Kohn, W. *Phys. Rev.* 136(3B), B864-B871 Nov (1964)
- [39] Morgan, N. H.; Custodio K., Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo: Livraria da Física, 2007

- [40] R. G. Parr, and W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989
- [41] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133-A1138, Nov 1965
- [42] Kohn, W.; Sham, L. J. Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. vol. 137, no 6A, pp. A1697-A1705, 1965
- [43] P. L. Taylor, and O. Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press. Cambridge (2002)
- [44] J. P. Perdew e Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron system. *Physical Review B*, 23(10):5048-5079, May 1981
- [45] D. Ceperley. *Phys. Rev. B* 18. 3126, (1978)
- [46] D. M. Ceperley e B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45(7):566-569, Aug 1980
- [47] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*.vol. 77, no 18, pp. 3865-3868, 1996
- [48] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Física do Estado Sólido*. São Paulo: Cengage Learning, 2011
- [49] N. Troullier, and J. L. Martins. *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991)
- [50] P. E. Bröchl, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994)
- [51] Singh, D. J.; Nordstrom, L. *Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method*. Washington: Springer, 2ed., 2006
- [52] Kresese, G; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*. vol.59, no 3, pp. 1758-1775, 1999
- [53] Pureur, P. *Estado Sólido*, Porto Alegre: Instituto de Física – UFRGS, 2001
- [54] Qi, X. L.; Hughes, T. L. and Zhang, S. C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators. *Physics Review B*, 78, 195424 (2008)
- [55] Georg Kresse, Martijn Marsman, and Jürgen Furthmüller. *VASP the GUIDE*, Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria, 2009
- [56] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D., *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 5188, 1976