

Caio Estevão de Oliveira

***Estudo de efeito Spin-Órbita na adsorção de Bi em
superfícies de Si(111)***

Orientador:
Prof. Dr Tomé Mauro Schmidt

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Uberlândia

2017

Caio Estevão de Oliveira

Estudo de efeito Spin-Órbita na adsorção de Bi em superfícies de Si(111)

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-graduação em Física da Universidade
Federal de Uberlândia, como requisito
parcial para a obtenção do título de Mestre
em Física.

**Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada.**

Orientador:
Prof. Dr Tomé Mauro Schmidt

Uberlândia
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

O48e Oliveira, Caio Estevão de, 1990-
2017 Estudo de efeito Spin-Orbita na adsorção de Bi em superfícies de
Si(111) / Caio Estevão de Oliveira. - 2017.
66 f. : il.

Orientador: Tomé Mauro Schmidt.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Estrutura eletrônica - Teses. 3. Topologia - Teses.
4. Bismuto - Teses. 5. Silício - Teses. 6. Funcionais de densidade - Teses.
7. Adsorção - Teses. I. Schmidt, Tomé Mauro. II. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53



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



CAIO ESTEVÃO DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 24 de Fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Edson Vernek
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Matheus Paes Lima
Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

AGRADECIMENTOS

Após dois anos de trabalho, venho agradecer à minha família por todo apoio dado nos mais difíceis momentos que passei ao longo desse período. Sou grato pela compreensão que recebi por parte deles, mesmo quando não havia de fato, motivos para agirem de tal maneira. Em especial, deixo aqui meu agradecimento para minha mãe que sempre me motivou nos momentos de fraqueza.

Venho agradecer também ao professor orientador Tomé Mauro Schmidt, que sempre se colocou à disposição, mesmo com seus inúmeros compromissos, para discutir física e aprendermos coisas novas juntos. Agradeço por esses maravilhosos quatro anos de trabalho, somando o período de graduação e pós. Agradeço também à todos os meus colegas do grupo de estrutura eletrônica, os quais sempre se mostraram dispostos à trocar conhecimento.

E evidentemente, deixo aqui meu singelo agradecimento para todos os meus amigos que em nenhum momento me abandonaram, alguns mesmo distantes como a Elissa e outros muito próximos como Murilo, Thomaz, Luiz e tantos outros que sempre se colocaram à disposição para descontrair em meio a toda tensão.

RESUMO

Este trabalho consiste em uma análise profunda via *ab initio* de superfícies Bi/Si(111) a fim de caracterizar magnetismo, bandas e propriedades topológicas. Inicialmente, fizemos uma revisão detalhada das bases teóricas para caracterização de sistemas topológicos e da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Vale ressaltar que na revisão dos métodos de caracterização de isolantes topológicos, partimos dos conceitos fundamentais apresentados por M.V Berry indo até os métodos das funções de Wannier e da paridade.

Com tais ferramentas em mãos, iniciamos nossos estudos com cálculos *ab initio* da bicamada de Bi caracterizado-a topologicamente via paridade, assim verificamos que as propriedades topológicas da folha se dão em razão de paridade em ponto M e não do ponto Γ , conforme previsto na literatura. Também realizamos a evolução dos Centro de Carga de Wannier para a bicamada no intuito de comparar os resultados entre os métodos. O segundo passo consistiu no estudo de estabilidade de adsorção de Bi em superfície Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ incluindo o efeito spin órbita, confirmamos assim, que a estrutura Milkstool é a estrutura mais estável como previsto no cálculo sem acoplamento SO e mais do que isso, o Spin-Órbita aumenta a diferença de energia entre as estruturas concorrentes à Milkstool. Posteriormente, realizamos o cálculo de bandas via DFT mostrando que SO acoplamento é pouco relevante no cálculo de estrutura de bandas Milkstool. Por fim, trabalhamos em diferentes estruturas de Si-(111) e concluímos que as camadas Bi têm forte interação com as camadas Si fazendo aparecer estados metálicos no nível de Fermi.

Palavras chave: Física, Estrutura eletrônica, Topologia, Bismuto, Silício, Funcionais de densidade, Adsorção.

ABSTRACT

This work consists on a deep analysis through *ab initio* of Bi/Si(111) surfaces in order to characterize magnetism, band and topological properties. Initially, we did a detailed review of the theoretical bases for characterization of topological systems and the Density Functional Theory (DFT). It's worth mentioning that in the review of the topological insulation characterization methods, we start from the fundamental concepts presented by M.V Berry going to the methods the Wannier functions and parity.

With such tools in hand, we began our studies with *ab initio* calculations of the bilayer of Bi, characterizing it topologically through parity, thus we verify that the topological properties of the sheet are given by its parity in point M and not point Γ , as proposed in bibliography. We also perform the evolution of the Wannier Charge Centers for the bilayer with the intention of comparing the results between methods. The second step consists on the study of the stability of Bi's adsorption in $Si(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ including the spin orbit coupling, thus confirming that the Milkstool Structure is the most stable structure as predicted by the calculation without SO coupling and more than that, the Spin-Orbit increases the energy difference between Milkstool and concurrent structures. Later on, we perform band structure calculations through DFT, showing that SO coupling is little relevant in Milkstool band structures calculations. Finally, we work on different Si-(111) structures and conclude that Bi layers do have strong interaction with the Si layers, displaying metallic states of Fermi level.

Keywords: Physics, Electronic structure, Topology, Bismuth, Silicon, Density functional, Adsorption.

Lista de Figuras

1.1	Figura esquemática do Grafeno 2D	p. 11
1.2	Arranjo experimental de monocamadas atômicas supercondutoras de Pb e In. (a-f), Modelos esquemáticos (a-c) e imagens de STM de alta resolução (d-f) de SIC-Pb (a,d), $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Pb (b,e) e $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In (c,f) crescidos em substrato de Si(111). Figura cedida por [5] com todos os direitos reservados à Nature Publishing Group.	p. 12
1.3	Visão superior de superfícies Bi/Si(111- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) para diferentes configurações:a)1/3ML, b)2/3 e c)1ML(Milkstool), imagem retirada de [13]	p. 13
3.1	Momentos invariantes por reversão temporal (TRIMs) para uma zona de Bril- louin (a) 2D e (b) 3D; esta figura exemplifica o caso de uma zona de Brillouin cúbica. Figura cedida por [39].	p. 43
4.1	Estrutura do bulk de Bi. As linhas sólidas nas cores vermelha e azul repre- sentam as células unitárias romboédrica e hexagonal, respectivamente. Cinza e vermelho marcam os dois átomos na célula unitária romboédrica. Os três eixos são: bissetriz (C_1 ,y), binário (C_2 ,x) e o trigonal (C_3 ,z). Figura cedida por [39].	p. 47
4.2	a)Bandas de valência relativas à bicamada de Bi. Os sinais + e - indicam as paridades de cada banda em seus respectivos pontos k, usamos + para par e - para ímpar, por meio do método das paridades conclui-se $v = 1$ afirmando seu caráter topológico. Ao lado b) bicamada de Bi suspensa	p. 48
4.3	WCC calculados para a folha de Bi, como o número de bandas que corta as transições do maior Gap entre os WCC é ímpar, trata-se de um isolante topológico.	p. 48
4.4	a)Visão superior do Bulk de Si-(111). b)Visão lateral do Bulk de Si-(111). c) Estrutura de bandas obtidas via DFT de Si-(111).	p. 49

4.5	Superfícies construídas em substrato Si-111- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Visão lateral das da estruturas a) 1/3ML,b) Milkstool e c) 2/3ML. Visão superior das da estruturas d) 1/3ML, e) Milkstool e f) 2/3ML.	p. 50
4.6	Cálculo de estabilidade, variação da energia de formação em função da diferença de potencial químico.	p. 51
4.7	As figuras a) e b) correspondem às bandas da estrutura Milkstool Sem e Com Spin-Órbita respectivamente.	p. 52
4.8	As figuras a) e c) correspondem à visão lateral e superior respectivamente, da construção nomeada como configuração 1. As figuras b) e d) correspondem à visão lateral e superior respectivamente, da construção nomeada como configuração 2.	p. 53
4.9	As figuras a) e b) correspondem às bandas das Configurações 1 e 2 respectivamente.	p. 53
4.10	Visão lateral a) e Superior b) da estrutura de Si(111)-1x1 como substrato de uma bicamada com parâmetro de rede 3.84Å.	p. 54
4.11	a)Bandas de energia da bicamada de Bi com a=3.84Å.b) Bandas de energia da bicamada no substrato Si(111)-1x1.	p. 54
4.12	As figuras a) e d) correspondem à visão lateral e superior respectivamente, da construção nomeada como Configuração Central. As figuras b) e e) correspondem à visão lateral e superior respectivamente, da construção nomeada como Configuração Delta-1. As figuras c) e f) correspondem à visão lateral e superior respectivamente, da construção nomeada como Configuração Delta-2.	p. 55
4.13	Respectivas bandas de energia das configurações: a) Central, b) Delta-1, c) Delta-2.	p. 56
4.14	a) Visão superior da Conf. Central com um átomo de hidrogênio no sítio pendente e b) sua respectiva estrutura de bandas.	p. 56
4.15	Bandas de energia da configuração Delta-2 com quantidades variadas de hidrogênio na superfície do substrato, sendo assim: 1H a), 3H b) e 4H c).	p. 57
4.16	WCC calculados para a configuração Delta-2 com 4 átomos de hidrogênio na superfície do substrato , como o número de bandas que corta as transições do maior Gap entre os WCC é ímpar, trata-se de um isolante topológico.	p. 58

Lista de Tabelas

4.1 Energia de formação das respectivas estruturas p. 55

Sumário

1 INTRODUÇÃO	p. 11
2 METODOLOGIA	p. 14
2.1 Equação fundamental	p. 14
2.2 Aproximação Born-Oppenheimer	p. 15
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	p. 16
2.4 Teoremas de Hohenberg e Kohn	p. 17
2.4.1 Teorema 1. A densidade eletrônica como variável básica	p. 17
2.4.2 Teorema 2. O princípio variacional	p. 20
2.5 Equações de Kohn-Sham	p. 21
2.6 Aproximações para Energia de Troca e Correlação	p. 23
2.6.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)	p. 23
2.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	p. 24
2.7 Correções na Correlação Eletrônica	p. 25
2.8 Descrição dos elétrons de caroço: Pseudopotenciais	p. 25
2.9 Funções Base	p. 28
2.10 Efeitos relativísticos - Spin Órbita	p. 31
2.11 Vienna Ab-initio Simulation Package - VASP	p. 34
3 ISOLANTES TOPOLOGICOS	p. 35
3.1 Introdução	p. 35
3.2 Teoria de Berry	p. 35

3.2.1	Curvatura de Berry	p. 35
3.3	Cálculo de Invariante Topológico Via Funções de Wannier	p. 38
3.4	Cálculo de Invariante Topológico de Sistemas Centrossimétricos	p. 42
4	RESULTADOS	
4.1	Bismuto	p. 46
4.2	Si-(111)	p. 48
4.3	Construção de superfícies	p. 50
4.3.1	Adsorção em Si-(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	p. 50
4.3.2	Milkstool	p. 51
4.3.3	Si(111)-2x2	p. 52
5	CONCLUSÕES	
6	Apêndice	
6.1	Operador Time Reversal	p. 60
6.2	Operador Paridade	p. 62
Referências Bibliográficas		p. 63

1 INTRODUÇÃO

Materiais isolantes ou metais, quando em diferentes arranjos podem apresentar distintas propriedades . Um caso bem conhecido é o grafite, que é um isolante bem caracterizado, mas quando é ajustado de modo a formar uma única camada [1, 2] (grafeno) Fig 1.1 possui propriedades completamente diferentes . Atualmente, há um enorme interesse da indústria por sistemas 2D ou de superfície desde que materiais como o grafeno apareceram. Alguns materiais podem apresentar em sua superfície estados de massa nula, como no caso do grafeno, ou quase nula que resultam em altíssima mobilidade eletrônica, por serem isentos de espalhamento. Tais características tornam os materiais 2D[3][4] atraentes candidatos para a eletrônica.

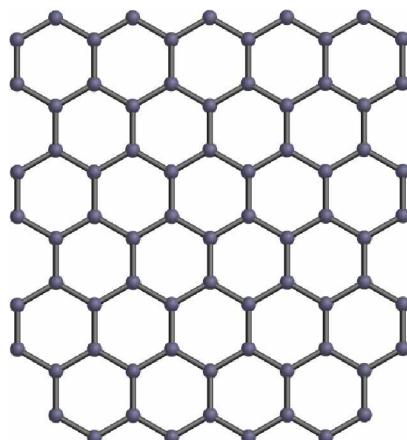


Figura 1.1: Figura esquemática do Grafeno 2D

Por outro lado, durante anos o silício foi a base do desenvolvimento de nossa tecnologia. Grande parte da eletrônica se desenvolveu graças aos enormes avanços da indústria no sentido de otimizar o uso desse cristal, tornando sua manipulação bastante conhecida. Portanto, o desafio atual é utilizar os novos materiais 2D aproveitando totalmente o conhecimento acumulado acerca da tecnologia do silício. Sendo assim, uma das propostas nesse sentido é buscar um novo material com características similares a do grafeno por meio de adsorção de diferentes átomos ou camadas na superfície de Si. Muitos pesquisadores tem explorado estas construções

na esperança de encontrar comportamentos do tipo grafeno [5][6, 7].

A Figura 1.2 mostra uma construção experimental realizada por meio da adsorção de diversos átomos em Si(111), além dessa reconstrução referencias como [6, 7] relatam arranjos baseados na adsorção de átomos diferentes ou até mesmo camadas diferentes.

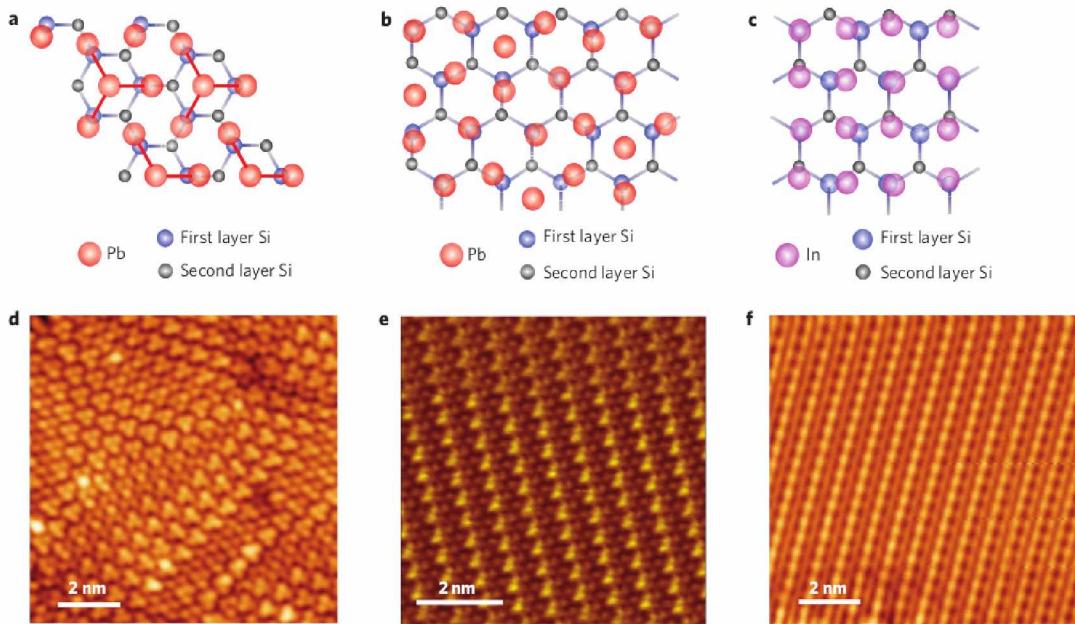


Figura 1.2: Arranjo experimental de monocamadas atômicas supercondutoras de Pb e In. (a-f), Modelos esquemáticos (a-c) e imagens de STM de alta resolução (d-f) de SIC-Pb (a,d), $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Pb (b,e) e $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In (c,f) crescidos em substrato de Si(111). Figura cedida por[5] com todos os direitos reservados à Nature Publishing Group.

Então, com base em todas essas motivações escolhemos o bismuto (Bi) como material a ser analisado em contato com o substrato de Si-(111) em virtude de sua baixa toxicidade e pelo fato de ser amplamente difundido que a bicamada isolada é um Isolante Topológico [8, 9][10, 11], aumentando assim nossa expectativa de encontrar propriedades similares em estruturas que derivam dela. Conforme apresentaremos no Capítulo 4, verificamos as mais diversas configurações estruturais buscando tais características.

Há também uma série de trabalhos que investigam a reconstrução de bismuto em silício como as ref [12, 13][14, 15], escolhemos o trabalho apresentado nas ref [12, 13] a fim de realizar uma revisão teórica minuciosa à cerca da deposição de bismuto em Si-(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Fig 1.3 levando em consideração a interação Spin Órbita e seus efeitos, tendo em vista que as referencias aqui citadas desprezaram o efeito em seu cálculo de estabilidade. Também realizamos

cálculos na tentativa de propor a reconstrução novas superfícies, utilizando de substrato estruturas como a Milkstool e Si-(111)- 2×2 , as quais serão devidamente abordados no Capítulo 4.

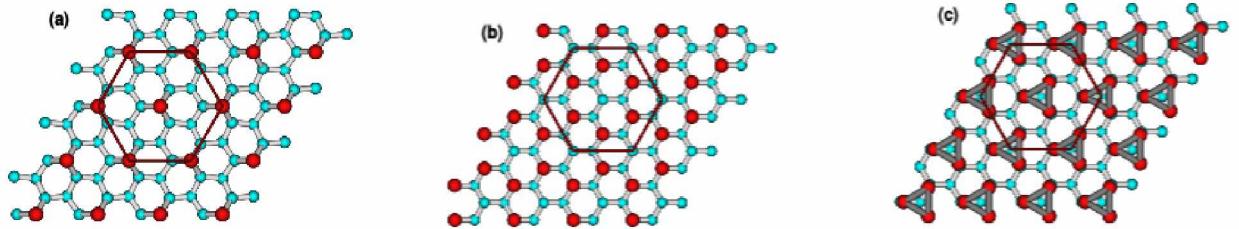


Figura 1.3: Visão superior de superfícies Bi/Si(111- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) para diferentes configurações:a)1/3ML, b)2/3 e c)1ML(Milkstool), imagem retirada de [13]

Para realizar tais investigações, escolhemos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que será abordada em mais detalhes no Capítulo 2. A DFT utiliza como variável fundamental a Densidade de carga reduzindo a complexidade de um problema de muitos corpos. Para nosso sistema utilizamos a DFT com correções relativísticas para baixas energias conforme descrito na sessão 2.10. Também apresentamos uma breve revisão sobre a fase de Berry no Capítulo 3, a qual é um dos fundamentos do campo da topologia aplicado à física, realizando assim uma breve discussão sobre as consequências disso para sistemas com simetria de reversão temporal.

Por fim, podemos afirmar que esse trabalho tem como objetivo explorar propriedades eletrônicas, estruturais e de Spin-Órbita da superfície (111) de Si adsorvida em Bi via DFT com Spin-Órbita e análise de invariante topológico.

2 METODOLOGIA

2.1 Equação fundamental

Antes de iniciar-se a discussão teórica, é necessário alertar sobre o uso das unidades atômicas[16], as quais serão usadas até a sessão 2.8:

$$\hbar = q = m_e = 1. \quad (2.1)$$

O mundo dos átomos é regido pela equação de Schrödinger, que incorpora o ponto de vista probabilístico aos sistemas físicos, associando a eles uma função de onda, a qual seu módulo quadrado é a densidade de probabilidade de encontrar o sistema em um dado estado. Uma das questões mais importantes dos últimos anos é o estudo de sistemas de muitos corpos interagentes tais como átomos, moléculas e sólidos. Se desprezarmos os efeitos relativísticos, podemos descrever da seguinte maneira um sistema de N partículas, em um estado estacionário

$$i \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\Phi(\vec{r}, t), \quad (2.2)$$

onde \hat{H} é o Hamiltoniano do sistema.

Em geral, problemas físicos de interesse possuem energia potencial independente do tempo. Portanto, escreve-se $\Phi(\vec{r}, t)$ como um produto entre duas funções, uma com dependência espacial e outra temporal

$$\Phi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})T(t). \quad (2.3)$$

Ao substituir a equação (2.3) na (2.2) obtém-se duas equações. Uma para parte espacial $\psi(\vec{r})$ e outra a temporal $T(t)$. A solução da parte temporal é dada por $e^{\frac{-Ei}{\hbar}t}$, sendo E a energia do sistema. Portanto, isso resulta na equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.4)$$

em que $\psi(r)$ é a função de onda de um determinado estado quântico e E o autovalor de energia referente ao estado representado pela função de onda. Essa equação retrata o problema central nos cálculos de estrutura eletrônica. Para um sistema de N -partículas interagentes o Hamiltoniano do sistema é dado por

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}), \quad (2.5)$$

onde \hat{T}_e e \hat{T}_n são os operadores energia cinética eletrônico e nuclear respectivamente, \hat{V}_{e-e} o operador energia potencial relativo a interação elétron-elétron, \hat{V}_{e-n} operador energia potencial associado interação elétron-núcleo e \hat{V}_{n-n} Operador que relaciona as interações núcleo-núcleo.

Reescrevendo adequadamente cada termo da equação (2.5), temos que o operador \hat{H} pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2M} \sum_I \nabla_I^2 - \sum_{c k i, I} \frac{Z_i}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (2.6)$$

As somas com índices i,j são relativas aos elétrons e I,J referentes a núcleos. O $\frac{1}{2}$ presente nos termos correspondentes aos potenciais elétron-elétron e núcleo-núcleo repara as interações repetidas.

Encontrar a função de onda $\psi(\vec{r})$ para um sistema físico constituído de N partículas descrito por esse hamiltoniano é inviável analiticamente. Deste modo, é necessário simplificar o problema utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer.

2.2 Aproximação Born-Oppenheimer

A Aproximação de Born-Oppenheimer (nomeado para seus inventores originais, Max Born e Robert Oppenheimer) baseia-se no fato de que os núcleos são milhares de vezes mais pesados do que os elétrons. O próton, em si, é aproximadamente 2000 vezes mais massivo do que um elétron. Em um sentido dinâmico, os elétrons podem ser considerados como partículas que acompanham o movimento nuclear adiabaticamente, o que significa que eles são arrastados, juntamente com o núcleo, sem exigir um tempo de relaxamento finito. Do ponto de vista algébrico, podemos escrever como

$$\Psi(R, r) = \Phi(R)_{nucl} \Phi(r; R)_{ele}. \quad (2.7)$$

Evidentemente, isto é uma aproximação, uma vez que é possível o aparecimento de efeitos não adiabáticos que não permitem os elétrons seguirem desta maneira; no entanto, em muitos sistemas é uma excelente aproximação.

Outra consequência da diferença de massa entre elétrons e núcleos é que os componentes nucleares da função de onda são espacialmente mais localizados do que os componentes eletrônicos. No limite clássico, o núcleo está totalmente localizado sobre pontos únicos que representam partículas pontuais clássicas. Portanto podemos considerar que $\hat{T}_n(\vec{R})$ nulo $\hat{V}_{n-n}(\vec{R})$ é constante.

Dessa forma, o hamiltoniano a ser resolvido será dado por

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (2.8)$$

Nomeia-se \hat{V}_{n-n} de potencial externo, tendo em vista que se analisa o problema do ponto de vista eletrônico. Podemos escrever da seguinte maneira a equação fundamental

$$\hat{H}_{el} \psi(\vec{r}) = [\hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r})] \psi(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_{el} \psi(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Apesar da equação estar aparentemente mais simples, a solução exata desse sistema é inviável, por se tratar de um problema de muitos corpos, para contornar essa dificuldade utiliza-se nesse trabalho a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Criada para determinar as soluções de sistemas de muitos corpos, é extremamente relevante para física do estado sólido, tendo em vista que seus resultados concordam, de maneira satisfatória, com os observados experimentalmente para solucionar o problema de muitos elétrons em um sólido. Outros métodos como o Hartree-Fock utilizam como variável fundamental a função de onda total $\psi(\vec{r})$, a vantagem da DFT repousa em seu custo computacional relativamente baixo para descrever os estados eletrônicos do sistema em comparação a métodos com o próprio Hartree-Fock.

Na DFT a grandeza fundamental é a densidade eletrônica total $\rho(\vec{r})$. A equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda total $\psi(\vec{r})$ com $4N$ variáveis (três variáveis espaciais e uma de spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis espaciais.

A ideia de propor um método para resolução de problemas de muitos elétrons baseia-se no modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres, que foi proposto originalmente nos trabalhos independentes de Thomas[17] e Fermi[18].

A revisão deste problema foi proposta por Hohenberg e Kohn[19] em seus teoremas, que são os fundamentos da DFT atual. Em 1965, um trabalho realizado por Kohn e Sham [20] deu uma nova formulação para a DFT. O estudo aumentou a aplicabilidade desta teoria na solução de problemas de estrutura eletrônica utilizando-se o método do campo auto-consistente.

2.4 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade está fundamentada basicamente em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn[19] em 1964, os quais demonstram que a energia do estado fundamental e outras propriedades de um sistema são unicamente definidas pela densidade eletrônica, podendo ser encontrada através de uma minimização do funcional energia total.

2.4.1 Teorema 1. A densidade eletrônica como variável básica

O potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é uma função única da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ [19].

De acordo com o primeiro teorema, conhecendo a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, pode-se determinar o potencial correspondente univocamente. Sua validade garante que a densidade eletrônica é suficiente para caracterizar completamente o sistema, pois os demais termos constituem em um Funcional Universal dependente apenas do número de elétrons.

Para provar, mostra-se que $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ é um potencial único de $\rho(\vec{r})$, a menos uma constante aditiva.

Inicialmente, pressupõe-se dois potenciais externos aos eletrons de valência $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ e $\hat{V}'_{ext}(\vec{r})$ diferentes por um termo não constante, mas que fornecem a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Com isso, têm-se dois hamiltonianos (\hat{H} e \hat{H}'), que possuem estados quânticos fundamentais descritos pelas funções de onda $\psi(\vec{r})$ e $\psi'(\vec{r})$. As energias do estado fundamental para estes sistemas serão E_0 e E'_0 respectivamente.

Pode-se escrever

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0 \quad (2.10)$$

e

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_0. \quad (2.11)$$

Como $\psi'(\vec{r})$ não é estado fundamental de \hat{H} , tem-se

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle. \quad (2.12)$$

Sabendo que $\hat{H} = \frac{1}{2}\nabla + \hat{V}_{ext}$, pode-se escrever

$$E_0 < E'_0 + \langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle. \quad (2.13)$$

De igual modo, pode-se fazer

$$\begin{aligned} E'_0 &< E_0 + \langle \psi | \frac{1}{2}\nabla - \frac{1}{2}\nabla + \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \\ E'_0 &< E_0 + \langle \psi | \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Para calcular a densidade de partículas, primeiramente é necessário definir o operador densidade eletrônica para um sistema com N elétrons

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.15)$$

A densidade de carga é simplesmente dada pelo valor médio do operador aplicado à função de onda $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ de N elétrons, portanto

$$\rho(\vec{r}) = \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N. \quad (2.16)$$

Aplicando agora a propriedade de filtragem da função delta de Dirac e utilizando da assimetria da função de onda

$$\rho(\vec{r}) = N \int \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3 \vec{r}_2 d^3 \vec{r}_3 \dots d^3 \vec{r}_N. \quad (2.17)$$

Da mesma construção, pode-se escrever:

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \dots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \dots d^3 \vec{r}_N. \quad (2.18)$$

Equivalentemente, usando a densidade eletrônica calculada em (2.17), escreve-se

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \int \rho_0(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d^3(\vec{r}). \quad (2.19)$$

Inicialmente assume-se que \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} tem mesma densidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, escreve-se as equações (2.13) (2.14) como

$$E_0 < E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [v_{ext} - v'_{ext}] d\vec{r} \quad (2.20)$$

e

$$E'_0 < E_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [v'_{ext} - v_{ext}] d\vec{r}. \quad (2.21)$$

Somando as equações (2.20) e (2.21):

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [v'_{ext} - v'_{ext} + v_{ext} - v_{ext}] d\vec{r}. \quad (2.22)$$

Entretanto, o resultado leva a uma contradição, pois se é possível assumir potenciais distintos para uma determinada densidade eletrônica no estado fundamental $\rho(\vec{r})$ temos $(E'_0 + E_0) < (E_0 + E'_0)$ que é evidentemente um absurdo, provando dessa maneira o teorema de Hohenberg e Kohn.

Deste modo, determinam-se todas as propriedades de um sistema caso conheça a densidade eletrônica do estado fundamental. Entretanto, é necessário ter certeza que a densidade encontrada para o sistema realmente é a densidade eletrônica do estado fundamental. A solução é enunciada pelo segundo teorema de Hohenberg e Kohn.

2.4.2 Teorema 2. O princípio variacional

A energia do estado fundamental $E_0[\rho_0]$ obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental[19].

Como visto na equação (2.8), o hamiltoniano para um sistema de N partículas é $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}$. Assim, pode-se escrever a energia como um funcional de densidade

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle. \quad (2.23)$$

Podemos reescrever o funcional $E[\rho]$ de modo a separá-lo em duas partes

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.24)$$

ou

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \quad (2.25)$$

Com auxílio da equação (2.19)

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \hat{v}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r. \quad (2.26)$$

O funcional F_{HK} é válido para qualquer sistema eletrônico, independentemente do potencial externo, ou seja, é invariante com relação ao ambiente em que os elétrons se encontram. O segundo termo do lado direito da equação (2.25) depende do sistema que está sendo analisado e representa a contribuição do potencial externo.

Desta forma, podemos considerar a energia como um funcional do estado fundamental dada por

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle, \quad (2.27)$$

onde ψ_0 é a função de onda no estado fundamental.

No segundo teorema de Hohenberg e Kohn, duas densidades eletrônicas $\rho(\vec{r})$ e $\rho_0(\vec{r})$ com suas respectivas funções de onda $\psi(\vec{r})$ e $\psi_0(\vec{r})$, fornecem duas energias E e E_0 . Além disso, a energia resultante da contribuição do potencial externo atingirá seu valor mínimo (igual ao valor de energia do estado fundamental) apenas para a verdadeira densidade eletrônica do

estado fundamental. Ou seja, se $\rho_0(\vec{r})$ for a densidade do estado fundamental tem-se

$$E[\psi_0] < E[\psi]. \quad (2.28)$$

Que pode ser escrito como

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \quad (2.29)$$

Conclui-se, portanto que

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.30)$$

Assim, se a energia calculada para qualquer densidade $\rho(\vec{r})$ não for a do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ sempre será maior que a energia obtida através da densidade $\rho_0(\vec{r})$.

Significa que, minimizando o funcional de energia dependente de $\rho(\vec{r})$, o único valor de densidade eletrônica que minimiza a função é a do estado fundamental.

Evidentemente, a densidade eletrônica está sujeita ao vínculo da conservação do número de partículas do sistema, isto é:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N \quad (2.31)$$

2.5 Equações de Kohn-Sham

A DFT considera que as propriedades eletrônicas do sistema de muitos corpos podem ser encontradas através da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Há um número infinito de possíveis densidades eletrônicas que podem ser encontradas, porém apenas a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ é responsável por minimizar a energia, que consequentemente nos leva a $E_0[\rho_0]$.

Entretanto, os teoremas de Hohenberg e Kohn[19] não estabelecem um procedimento para encontrar o funcional que gera a energia total do estado fundamental a partir da densidade eletrônica. Kohn e Sham propuseram um conjunto de equações, denominadas equações de Kohn-Sham[20], onde um sistema de partículas interagentes é substituído por um sistema de partículas não-interagentes submetidos a um potencial arbitrário, de tal modo que se reproduz as condições do sistema interagente.

A equação (2.25) pode ser escrita como

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r + \frac{1}{2} \int d^3 r \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + G[\rho], \quad (2.32)$$

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.33)$$

Inicialmente, o primeiro termo é referente ao potencial externo, o segundo está claramente associado à interação coulombiana clássica entre elétrons, a novidade até agora está no terceiro termo chamado funcional universal da densidade $G[\rho]$ que é a soma da energia cinética dos elétrons não interagentes $\hat{T}_s[\rho]$ com o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$, funcional o qual, tem como função incluir todas as contribuições energéticas não contadas, ou seja, a energia de troca, a energia de correlação, uma parte da energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes que imita um sistema de elétrons interagentes e a correção para o termo de troca introduzida pelo potencial de coulomb clássico.

Entretanto, para escrever o funcional, é necessário adicionar a condição de vínculo (2.31), após fazer isso temos

$$E[\rho] = T_s + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{e-e}[\rho] - \varepsilon \left[\int \rho(\vec{r}) d^3 r - N \right]. \quad (2.34)$$

Agora minimizando a energia com relação à $\psi^*(\vec{r})$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*} + \left[\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{ext}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{e-e}[\rho]}{\delta \rho} \right] \frac{\delta \rho}{\delta \psi_i^*} - \sum_i^N \varepsilon \psi_i(\vec{r}). \quad (2.35)$$

Conhece-se da mecânica quântica o operador energia cinética, portanto T_s é dado por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3 r. \quad (2.36)$$

Assim, substituindo (2.31) e (2.36) na equação (2.35) e tomado $\frac{\delta E}{\delta \psi^*} = 0$ temos

$$\left[v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r - \frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r})_{xc} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.37)$$

onde $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$. Definiremos então o potencial de Kohn-Sham como

$$v^{KS}[\rho] = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r + v_{xc}(\vec{r}). \quad (2.38)$$

Portanto, podemos reescrever a equação (2.37) em função de $v^{KS}[\rho]$:

$$\left[v^{KS}[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.39)$$

Evidentemente, para obter-se os autovalores ε_i e os orbitais $\psi_i(\vec{r})$, é fundamental conhecer a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, que por sua vez é construída pelos orbitais $\psi_i(\vec{r})$ chamados orbitais de Kohn-Sham.

Em geral, a solução das equações de Kohn-Sham é obtida pelo processo auto-consistente, o qual atribui-se um valor arbitrário para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ permitindo escrever o potencial $v^{KS}(\vec{r})$, definindo consequentemente os autovalores de energia ε_i e os seus correspondentes autoestados $\psi_i(\vec{r})$.

Deste modo, através da solução das equações de Kohn-Sham, gera-se uma nova densidade eletrônica. Caso a nova densidade eletrônica $\rho_n(\vec{r})$ tenha um valor igual à densidade eletrônica tentativa $\rho_{n-1}(\vec{r})$, o problema é resolvido. Porém, se o valor for distinto, o processo é reiniciado utilizando uma combinação entre as densidades de entrada e de saída. O Processo repete-se até obter-se o critério de convergência, quando a densidade da solução das equações de Kohn-Sham na n -ésima iteração for praticamente igual a densidade obtida no passo anterior.

2.6 Aproximações para Energia de Troca e Correlação

Como discutido nas sessões anteriores, a DFT tem na sua essência os Teoremas de Hohenberg-Kohn que levam às equações exatas de Kohn-Sham. Entretanto, as equações não dizem um caminho para o cálculo da energia de troca e correlação E_{xc} , diferentemente do método Hartree-Fock.

Portanto, para resolver o problema, utilizam-se aproximações que descrevam com confiabilidade o exchange. Apresentaremos as aproximações utilizadas para descrever fisicamente essa energia.

2.6.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A Aproximação da Densidade Local (LDA) considera que cada região do espaço do sistema não-homogêneo tem um volume infinitesimal, podendo ser tratado localmente como um gás de

elétrons homogêneo. A energia de troca e correlação[16] de todo sistema é obtida somando as contribuições de volume discreto. Assim, a energia de troca e correlação do sistema em questão pode ser substituída localmente pela energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade, ou seja

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (2.40)$$

Em que $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no ponto \vec{r} e ϵ_{xc}^{hom} é a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Termo que pode ser escrito como uma soma da energia de troca e da energia de correlação para esse gás de elétrons, isto é,

$$\epsilon_{xc}^{hom}(\rho) = \epsilon_x^{hom}(\rho) + \epsilon_c^{hom}(\rho). \quad (2.41)$$

A aproximação local é exata para o caso especial de um sistema eletrônico uniforme, o qual os elétrons se encontram em uma região do espaço infinito, com um potencial uniforme externo positivo, escolhido para preservar a neutralidade da carga total. As energias cinéticas e de troca e correlação de tal sistema são facilmente avaliadas, uma vez que as funções de onda de Kohn-Sham são simplesmente determinantes de Slater de ondas planas. O termo $\epsilon_x^{hom}(\rho)$ é analítico, já $\epsilon_c^{hom}(\rho)$ é extraído com grande precisão por meio do método de Monte Carlo combinado com valores teóricos limitantes.

2.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação do gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation, GGA)[21] foi posterior a LDA e tornou-se necessária para corrigir os erros provenientes da não-homogeneidade da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A energia de troca e correlação $E_{xc}(\rho)$ é escrita em termos da densidade local e, também, do gradiente da densidade eletrônica.

Existem diversas propostas para o funcional GGA; neste trabalho utilizou-se o funcional PBE[22], o qual o funcional de troca e correlação é escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}. \quad (2.42)$$

Em que a função $f(\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r}))$ descreve a formulação do funcional PBE.

2.7 Correções na Correlação Eletrônica

Conforme já descrito nas duas sessões anteriores, o sucesso da DFT é altamente dependente de uma boa descrição para o termo de troca e correlação. A LDA e a GGA alcançam grande sucesso para sistemas em que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ não varia de forma abrupta, assim E_{xc} pode ser modelada através de um gás de elétrons homogêneo conforme descrito na sessão 2.6.

O mesmo sucesso não é obtido para sistemas fortemente interagentes ou fortemente correlacionados. Para melhorar as aproximações do termo de troca e correlação, funcionais dependentes dos orbitais foram desenvolvidos. Exemplos dos novos funcionais são: o funcional que corrige a autointeração (SIC), os funcionais meta e hiper GGA's e os funcionais híbridos.

Os funcionais híbridos PBE[21] destacam-se por calcular parte do termo de troca (exchange) de maneira exata similarmente ao que é feito na aproximação de Hartree-Fock (HF) e parte via GGA. Esses funcionais têm alcançados grande sucesso, contudo a grande demanda computacional é o que restringe o problema a poucos átomos na célula unitária.

2.8 Descrição dos elétrons de caroço: Pseudopotenciais

Como visto nas seções anteriores, a DFT simplifica consideravelmente os cálculos de estrutura eletrônica para sistemas de muitos átomos em comparação a outros métodos. Ainda assim, essa metodologia é computacionalmente impraticável para um grande número de átomos (principalmente, para átomos com grande número de elétrons). Com a intenção de contornar esse problema desenvolveu-se os métodos de pseudopotenciais.

Os métodos de pseudopotenciais partem do princípio que somente os elétrons de valência participam das ligações químicas, sendo eles os responsáveis pela maior parte das propriedades de sólidos e moléculas, tais como transporte eletrônico e propriedades óticas.

Nos pseudopotenciais, os elétrons são classificados em: elétrons das camadas internas, que junto com o núcleo formam um caroço (inerte) atômico, criando assim um potencial efetivo; e elétrons de valência que participam ativamente das propriedades de sólidos e moléculas os quais deve-se tratar de forma autoconsistente dentro da DFT.

Os pseudopotenciais costumam ser divididos em dois grupos: o primeiro são os de potenciais empíricos obtidos através de parâmetros experimentais; o segundo grupo é constituído por potenciais provenientes de cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) pela solução autoconsistente da equação de Schrödinger, os quais podem ser transportados para diferentes ambientes onde o átomo se encontra. Neste trabalho, usou-se o pseudopotencial de primeiros princípios PAW (Projector Augmented Wave)

Na categoria dos pseudopotenciais de primeiros princípios temos os de norma conservada [23], suaves[24] e ultra-suaves[25]. Recentemente, uma nova classe foi desenvolvida, cujos potenciais são chamados de PAW [26]. O PAW não é exatamente um pseudopotencial, uma vez que retém a informação do comportamento correto da função de onda $\psi(\vec{r})$ que descreve os elétrons de caroço e geram os pseudopotenciais.

Os métodos de ondas aumentadas têm como origem as ideias de Slater [27]. Para Slater o espaço é dividido em duas regiões que apresentam comportamentos distintos: a região intersticial entre os átomos e as regiões próximas aos átomos. Na região intersticial, a função de onda $\psi(\vec{r})$ apresenta um comportamento suave, porém, em regiões próximas dos núcleos, a função de onda $\psi(\vec{r})$ mantém um comportamento perturbativo devido ao forte potencial nuclear atrativo.

O método PAW baseia-se na ideia de transformar a função de onda $\psi(\vec{r})$ em uma função suave próxima ao caroço atômico. Deste modo, no método PAW é introduzida uma função de onda auxiliar $\tilde{\psi}(\vec{r})$ para os elétrons de caroço, de modo a permitir a obtenção da função de onda $\psi(\vec{r})$ através dela.

Para descrever corretamente a função de onda de modo a obter funções compatíveis com a realidade, utiliza-se o operador T de modo que

$$|\psi_i(\vec{r})\rangle = T |\tilde{\psi}_i(\vec{r})\rangle. \quad (2.43)$$

Onde $|\psi_i(\vec{r})\rangle$ é a função de onda real e $|\tilde{\psi}_i(\vec{r})\rangle$ é a função de onda suave. É conveniente escrever o operador T como algo composto de uma parte perfeitamente descrita por ondas planas acrescido de um termo local, o que é completamente plausível para a descrição do problema envolvendo elétrons de caroço. Deste modo, operador é dado por

$$T = 1 + \sum_R S_R, \quad (2.44)$$

vale ressaltar que S_r é um termo de localidade aplicado região de enclausuramento atômico de raio R . Definido deste modo, temos agora um novo problema, que consiste em determinar a real forma do operador local S_r . Para isso, sabe-se que T aplicado em uma função suaves que buscam descrever orbitais de caroço $|\Phi_i\rangle$, nos leva aos próprios orbitais de caroço $|\tilde{\Phi}_i\rangle$, onde o índice i representa o conjunto de números quânticos. Assim pode-se escrever

$$\begin{aligned} |\Phi_i\rangle &= T |\tilde{\Phi}_i\rangle, \\ |\Phi_i\rangle &= (1 + S_R) |\tilde{\Phi}_i\rangle, \\ S_R |\tilde{\Phi}_i\rangle &= |\Phi_i\rangle - |\tilde{\Phi}_i\rangle. \end{aligned} \quad (2.45)$$

É conveniente aqui definir um operador $\langle \tilde{P}_i |$, é um operador projetor de localidade de modo que é nulo na região fora do caroço e obedece a relação

$$\langle \tilde{P}_i | \tilde{\Phi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.46)$$

Assim, podemos escrever a equação (2.45) como

$$S_R |\tilde{\Phi}_i\rangle = \sum_j (|\Phi_j\rangle - |\tilde{\Phi}_j\rangle) \langle \tilde{P}_j | \tilde{\Phi}_i \rangle. \quad (2.47)$$

Aplicando nas função de onda total, temos

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_j (|\Phi_j\rangle - |\tilde{\Phi}_j\rangle) \langle \tilde{P}_j | \tilde{\psi}_i \rangle. \quad (2.48)$$

Pode-se notar que o operador $\langle \tilde{P}_j |$ atua como uma sonda, e ajuda a descrever corretamente o caráter local da função de onda. Com tais operadores em mãos, é possível encontrar uma maneira interessante de descrever os operadores, de modo a representar corretamente os autovalores atuando em ondas planas suaves ao invés dos complicados potenciais de caroço. Para isso calcula-se o valor médio de um dado operador \hat{O}

$$\langle \psi_i | \hat{O} | \psi_i \rangle = \langle \tilde{\psi}_i | T^\dagger \hat{O} T | \tilde{\psi}_i \rangle. \quad (2.49)$$

Por dificuldade em calcular tal transformação, utiliza-se algumas aproximações, a primeira delas para o regime local, próximos do potencial de caroço. Nesse regime temos que $\sum |\tilde{\Phi}_j\rangle \langle P_j| =$

1, portanto

$$\begin{aligned}
 T &= 1 + \sum_j (|\Phi_j\rangle - |\tilde{\Phi}_j\rangle) \langle \tilde{P}_j|, \\
 T &= 1 + \sum_j |\Phi_j\rangle \langle \tilde{P}_j| - \sum_j |\tilde{\Phi}_j\rangle \langle \tilde{P}_j|, \\
 T &= 1 + \sum_j |\Phi_j\rangle \langle \tilde{P}_j| - 1, \\
 T &= \sum_j |\Phi_j\rangle \langle \tilde{P}_j|. \tag{2.50}
 \end{aligned}$$

Temos também que os orbitais de caroço são iguais à função suave fora da região de argumento, de modo que $|\Phi_j\rangle = |\tilde{\Phi}_j\rangle$ assim

$$T = 1. \tag{2.51}$$

Poranto, tais condições levam à seguinte configuração para o valor médio de um dado operador

$$\langle \tilde{\Psi}_i | T^\dagger \hat{O} T | \tilde{\Psi}_i \rangle = \langle \tilde{\Psi}_i | \hat{O} | \tilde{\Psi}_i \rangle + \sum_{j,k} \langle \tilde{\Psi}_i | \tilde{P}_k \rangle (\langle \Phi_k | \hat{O} | \Phi_j \rangle - \langle \tilde{\Phi}_k | \hat{O} | \Phi_j \rangle) \langle \tilde{P}_j | \tilde{\Psi}_i \rangle. \tag{2.52}$$

De modo que

$$\tilde{\hat{O}} = \hat{O} + \sum_{j,k} |\tilde{P}_k\rangle (\langle \Phi_k | \hat{O} | \Phi_j \rangle - \langle \tilde{\Phi}_k | \hat{O} | \Phi_j \rangle) \langle \tilde{P}_j|. \tag{2.53}$$

Pode-se adicionar também um termo devido à presença da região de caroço, neste modo o valor médio do operador será dado por

$$\langle \tilde{\Psi}_i | T^\dagger \hat{O} T | \tilde{\Psi}_i \rangle = \langle \tilde{\Psi}_i | \hat{O} | \tilde{\Psi}_i \rangle + \sum_{j,k} \langle \tilde{\Psi}_i | \tilde{P}_k \rangle (\langle \Phi_k | \hat{O} | \Phi_j \rangle - \langle \tilde{\Phi}_k | \hat{O} | \Phi_j \rangle) \langle \tilde{P}_j | \tilde{\Psi}_i \rangle + \langle \psi^c | \hat{O} | \psi^c \rangle. \tag{2.54}$$

2.9 Funções Base

Para realizar cálculos em estruturas cristalinas, é necessário considerarmos uma unidade fundamental de reprodução, a qual contém o número mínimo de átomos para se reproduzir o sistema infinito em todas as direções - Essa unidade é conhecida como célula unitária. Deste

modo, o problema é simplificado considerando pois, é possível considerar que o potencial externo sobre os elétrons é tal que $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$, sendo \vec{r} o vetor posição e \vec{R} um vetor de translação da rede cristalina.

Os orbitais de Kohn-Sham $\psi(\vec{r})$ devem ser escritos, de tal modo que o problema possa ser resolvido. A solução é escrevê-los como uma expansão de um conjunto de ondas planas (PW), que devem formar uma base completa e reproduzam a periodicidade da rede

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.55)$$

com $u_{n,\vec{k}}$ descrevendo a periodicidade da rede. Podemos escrever $u_{n,\vec{k}}$ como uma expansão de ondas planas

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.56)$$

portanto,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}}. \quad (2.57)$$

Deixando claro que \vec{G} são os vetores da rede recíproca. Com isso, a soma nos orbitais de Kohn-Sham $\psi_{n,\vec{k}}$ é feita no espaço dos momentos.

Entretanto, é necessário restringir a soma em \vec{G} a uma energia de corte. Quanto maior o número de termos considerados na expansão maior será a precisão do cálculo, porém existe um limite computacional a ser considerado, de tal modo que essa energia de corte é definida como o valor máximo de energia cinética para um elétron do sistema analisado

$$E_{encut} \geq \frac{1}{2} |\vec{G} + \vec{k}|^2. \quad (2.58)$$

Expandindo as equações de Kohn-Sham em ondas planas tem-se

$$\begin{aligned} & \langle C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot \vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + v^{KS} | \sum_G C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \rangle = \\ & \langle C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot \vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_G C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \rangle. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Iremos agora desenvolver cada termo separadamente, ou seja, (i) energia cinética e (ii) potencial de Kohn-Sham v^{KS} .

(i) Energia cinética,

$$\begin{aligned} \langle C'_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot r} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 | \sum_G C_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot r} \rangle = \\ \langle C_{n,\vec{G}'} e^{i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot r} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_G |\vec{G} + \vec{k}|^2 | C_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot r} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{G} + \vec{k}|^2 C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}'}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

(ii) Potencial de Kohn-Sham,

$$\begin{aligned} \langle C_{n,\vec{G}'} e^{i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot r} | v^{KS} | \sum_G C_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot r} \rangle = \\ \langle C_{n,\vec{G}'} | \sum_G v^{KS}(\vec{G} + \vec{k}, \vec{G}' + \vec{k}) | C_{n,\vec{G}} \rangle = \sum_G v^{KS}(\vec{G} + \vec{k}, \vec{G}' + \vec{k}) C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}}, \end{aligned} \quad (2.61)$$

em que $v^{KS}(\vec{G} + \vec{k}, \vec{G}' + \vec{k}) = \langle e^{i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot r} | v^{KS} | e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot r} \rangle$ é a transformada de Fourier do potencial de Kohn-Sham v^{KS}

Na equação (2.59) o termo a direita torna-se

$$\langle C_{n,\vec{G}'} e^{i(\vec{G}' + \vec{r}) \cdot r} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_G C_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{r}) \cdot r} \rangle = \epsilon_n(\vec{k}) C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}}. \quad (2.62)$$

Substituindo as equações (2.60), (2.61) e (2.62) na equação (2.59), teremos

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{G}'} + \sum_G v^{KS}(\vec{G} + \vec{k}, \vec{G}' + \vec{k}) C_{n,\vec{G}} = 0. \quad (2.63)$$

Ao multiplicarmos a equação acima por $C_{n,\vec{G}'}^*$ e somarmos sobre todos os \vec{G}' , encontra-se os autovalores de energia $\epsilon_n(\vec{k})$

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \sum_{G'} |C_{n,\vec{G}'}|^2 \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \right] + \sum_{G,G'} v^{KS}(\vec{G} + \vec{k}, \vec{G}' + \vec{k}) C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}}. \quad (2.64)$$

Logo, se somarmos os autovalores sobre todos os n elétrons e sobre todos os vetores \vec{k} poderemos escrever a energia total de um sistema de elétrons e núcleos interagentes no espaço dos momentos. Desta forma

$$E = \sum_{k,n} \epsilon_n(\vec{k}) + \left[\frac{1}{2} \sum_G V_{Coulomb}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \frac{1}{4} \sum_G \mu_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{v,\xi \\ v \neq \xi}} \frac{Z^2}{|\vec{R}_v - \vec{R}_\xi|}. \quad (2.65)$$

A soma sobre os autovalores fornece o valor exato da energia total. Com isso surgem os termos de Coulomb, Troca e Correlação, além de um termo coulombiano que inclui as interações entre núcleos, em que não é considerada na solução das equações de Kohn-Sham.

Essa energia é calculada pelo código computacional VASP. Para isso, é necessário fornecer a energia de corte para obtenção os coeficientes da expansão dos orbitais de Kohn-Sham $\psi(\vec{r})$. Deste modo, pode-se escrever a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

2.10 Efeitos relativísticos - Spin Órbita

A mecânica quântica tradicional, não leva em consideração a métrica relativística do espaço-tempo, sendo assim, incapaz de descrever de maneira espontânea alguns efeitos observados experimentalmente. Para solucionar esse problema P.A.M Dirac propôs o seguinte ansatz[28] para descrever partículas de spin semi inteiro

$$\hat{H} |\Psi\rangle = [c\alpha \otimes (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) + \beta \otimes (1_2)mc^2] |\Psi\rangle, \quad (2.66)$$

1_2 é a matriz unitária 2×2 e α e β são constantes sujeitas ao vínculo relativístico de modo que

$$\hat{H}^2 |\Psi\rangle = (c^2 p^2 + m^2 c^4) |\Psi\rangle. \quad (2.67)$$

Aplicando pela segunda vez o operador \hat{H} na equação (2.66) temos:

$$\hat{H}^2 |\Psi\rangle = [\alpha^2 \otimes (1_2)(\vec{p}c)^2 + (\alpha\beta + \beta\alpha) \otimes (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})mc^2 + \beta^2 \otimes (1_2)m^2 c^4] |\Psi\rangle. \quad (2.68)$$

Sabendo que $(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2 = p^2 1_2$ e comparando a equação (2.67) com (2.68), fica claro que os α respeitam relações de anticomutação, tais que:

$$\{\alpha, \beta\} = 0 \quad \text{também temos que: } \alpha^2 = \beta^2 = 1. \quad (2.69)$$

Assim, as matrizes α e β anticomutam, exatamente como as três matrizes de Pauli; portanto, elas não podem ser números reais ou complexos. Como as acima podem ser cumpridas por matrizes 2x2, tais que

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \alpha = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.70)$$

Assim temos que a dimensão do espaço é 4x4, dado pelo produto tensorial, que nos leva para

$$\beta \otimes 1_2 = \begin{pmatrix} 1_2 & 0 \\ 0 & -1_2 \end{pmatrix} \quad \alpha \otimes \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.71)$$

Com isso, adicionaremos agora um potencial qualquer V , deixando dessa forma o hamiltoniano da seguinte forma

$$\hat{H} |\Psi\rangle = [c\alpha \otimes (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) + \beta \otimes (1_2)mc^2 + \hat{V}] |\Psi\rangle. \quad (2.72)$$

É conveniente definir uma função de onda bidimensional de modo que

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \phi_l \\ \phi_r \end{pmatrix}. \quad (2.73)$$

O que nos leva imediatamente à seguinte matriz

$$\begin{pmatrix} E - \hat{V} - mc^2 & -c\vec{p} \cdot \vec{\sigma} \\ -c\vec{p} \cdot \vec{\sigma} & E - \hat{V} - mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_l \\ \phi_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.74)$$

consequentemente,

$$(E - \hat{V} - mc^2)\phi_l - (c\vec{p} \cdot \vec{\sigma})\phi_r = 0, \quad (2.75)$$

$$(E - \hat{V} + mc^2)\phi_r - (c\vec{p} \cdot \vec{\sigma})\phi_l = 0. \quad (2.76)$$

Combinando agora as duas equações e eliminando ϕ_r nós temos

$$(E - \hat{V} - mc^2)\phi_l = (c\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \left(\frac{1}{E - \hat{V} + mc^2} \right) (c\vec{p} \cdot \vec{\sigma})\phi_l. \quad (2.77)$$

Sabe-se que para regimes de baixas energias no caso reativístico temos: $E = E_s + mc^2$ onde E_s é a energia da equação de Schrödinger. Assim podemos concluir que

$$\frac{1}{E - \hat{V} + mc^2} = \frac{1}{2mc^2} \left(1 + \frac{E_s - V}{2mc^2} \right)^{-1} \approx \frac{1}{2mc^2} \left(1 - \frac{E_s - \hat{V}}{2mc^2} \right), \quad (2.78)$$

que consequentemente leva a equação (2.77) à

$$E_s \phi_l = (\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \frac{1}{2m} \left(1 - \frac{E_s - \hat{V}}{2mc^2} \right) (\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \phi_l. \quad (2.79)$$

Entretanto, a expressão (2.79) não se trata de uma equação de autovalores, em virtude de contar o próprio E_s dentro dela. Para solucionar tal problema, deve-se impor as condições de normalização entre ϕ_l e ϕ_r de modo que

$$\int \left(\phi_l^\dagger \phi_l + \phi_r^\dagger \right) \phi_r = 1. \quad (2.80)$$

Pegando o termo de primeira ordem da expressão dada em (2.78) juntamente com a expressão (2.76), podemos escrever a expressão (2.80) como

$$\int \phi_l^\dagger \left(1 + \frac{p^2}{4m^2c^2} \right) \phi_l \approx 1. \quad (2.81)$$

A expressão (2.81) sugere que podemos definir a função de onda total como:

$$\Phi = \Omega \phi_l, \quad (2.82)$$

sendo $\Omega = \left(1 + \frac{p^2}{8m^2c^2} \right)$. Tomando essa escolha, temos que expandindo Ω^2 recaímos exatamente na equação (2.81). Agora para realizarmos as correções necessárias iremos multiplicar a expressão por Ω^{-1} em ambos os lados para aplicar a função em Φ em (2.79) ao invés de ϕ_l temos consequentemente

$$\left[\frac{p^2}{2m} + \hat{V} - \left\{ \frac{p^2}{8m^2c^2}, \left(\frac{p^2}{2m} + \hat{V} \right) \right\} - (\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \frac{1}{2m} \left(1 - \frac{E_s - \hat{V}}{2mc^2} \right) (\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \right] \Phi = E_s \left(1 - \frac{p^2}{4m^2c^2} \right) \Phi. \quad (2.83)$$

Através de um pouco de manipulação algébrica, a equação (2.83) se torna

$$\left[\hat{V} + \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} - \frac{i\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \times [\hat{p}, \hat{V}]}{4m^2c^2} - \frac{\vec{p} \cdot [\hat{p}, \hat{V}]}{4m^2c^2} \right] \phi_l = E_s \phi_l. \quad (2.84)$$

O terceiro termo é um termo de correção da energia cinética, o quarto é o de maior interesse para esse trabalho, que é o termo de interação Spin órbita. É fácil notar que $[\hat{V}, \hat{p}] = -i\hbar \nabla V$, desta forma, o termo de spin órbita pode ser escrito como

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\nabla \hat{V} \times \vec{p}). \quad (2.85)$$

Deste modo é possível acrescer o termo de interação Spin Órbita no potencial efetivo como termo de correção na DFT.

2.11 Vienna Ab-initio Simulation Package - VASP

O VASP [29, 30] é um programa de modelagem de materiais em escala atômica via cálculos de primeiros princípios. Seu desenvolvimento resultou em um pacote robusto capaz de calcular uma solução aproximada para a equação de Schrödinger de muitos corpos, seja por meio da teoria funcional da densidade (DFT), resolvendo as equações de Kohn-Sham ou dentro da aproximação de Hartree-Fock (HF), resolvendo as equações de Roothaan. Vale ressaltar que o pacote é capaz de suportar funcionais híbridos que misturam a abordagem Hartree-Fock com a DFT também são implementados. Além disso, o método de funções de Green (quasipartículas de GW e ACFDT-RPA) e a teoria de perturbações de muitos corpos podem ser resolvidos por meio dele.

Vale ressaltar que para o cálculo de quantidades centrais como: os orbitais de um elétron, a densidade de carga eletrônica e o potencial local, são calculados através de uma base de onda plana. As interações entre os elétrons e os íons são descritas usando pseudopotenciais de norma conservada, ultrasuaves, ou até mesmo via PAW.

Para os cálculos deste trabalho, optamos pelo código VASP para simular materiais via DFT motivados pelo grande sucesso de sua implementação computacional.

3 ISOLANTES TOPOLOGICOS

3.1 Introdução

Em virtude das novas descobertas, o estudo de materiais com propriedades quânticas diferentes tem chamado cada vez mais atenção do meio científico, um desses casos peculiares são os chamados Isolantes Topológicos (TI, Topological Insulators), sobre o qual discorreremos nessa tese

Isolantes topológicos são basicamente uma classe de materiais, os quais apresentam bulk isolante e superfície metálica em virtude da topologia das bandas do bulk. A origem desse estranho comportamento se deve à fase não trivial associada à função de onda de um isolante, e a sua caracterização é dada pelo invariante topológico. Vale ressaltar que os estados topológicos de superfície são protegidos em geral por algum tipo de simetria, como time reversal.

3.2 Teoria de Berry

3.2.1 Curvatura de Berry

Considere um sistema físico com um Hamiltoniano[31, 32] geral variando no tempo $H(R)$ através de vários parâmetros (tais como campo magnético, campo elétrico, fluxo e estresse) chamados de $R = (R_1, R_2, R_3, \dots)$ em que $R_i = R_i(t)$. Estamos interessados na evolução adiabática do sistema por um caminho C em função de um parâmetro do espaço. Para nossos propósitos, C pode agora ser qualquer caminho, fechado ou aberto. É conveniente definir um conjunto de bases ortonormais $|n(R)\rangle$ que são autoestados de $H(R)$ para cada ponto R obtido por meio da diagonalização

$$\hat{H}(R)|n(R(t))\rangle = E(R)|n(R(t))\rangle. \quad (3.1)$$

Podemos então escrever a equação fundamental dependente do tempo como

$$\hat{H}(R)|\Psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi\rangle. \quad (3.2)$$

Agora, expandindo $|\Psi\rangle$ em termos das projeções dos autoestados $|\Psi_n\rangle$, temos que

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n(t) |\Psi_n\rangle e^{i\theta_n}, \quad (3.3)$$

ab initio com $\theta_n = -\int_0^t \frac{E_n(t')}{\hbar} dt'$. Substituindo a expansão (3.3) em (3.2)

$$i\hbar \sum_n \left(\dot{c}_n |\Psi_n\rangle e^{i\theta_n} + c_n |\dot{\Psi}_n\rangle e^{i\theta_n} + i c_n |\Psi_n\rangle e^{i\theta_n} \dot{\theta}_n \right) = \sum_n c_n \hat{H} |\Psi_n\rangle. \quad (3.4)$$

O terceiro termo da esquerda se cancela com o da direita, portanto temos que

$$i\hbar \sum_n \dot{c}_n |\Psi_n\rangle e^{i\theta_n} = \sum_n -c_n |\dot{\Psi}_n\rangle e^{i\theta_n}. \quad (3.5)$$

Projetando $e^{-i\theta_m}$ $\langle \Psi_m |$ em (3.5), podemos escrever

$$\dot{c}_m = \sum_n -c_n \langle \Psi_m | \dot{\Psi}_n \rangle e^{i(\theta_n - \theta_m)}. \quad (3.6)$$

Para encontrar $\langle \Psi_m | \dot{\Psi}_n \rangle$ aplicaremos agora a derivada no tempo em (3.2)

$$\begin{aligned} & \dot{\hat{H}} |\Psi\rangle + \hat{H} |\dot{\Psi}\rangle = E \dot{\Psi}, \\ & H \sum_n \left(\dot{c}_n |\Psi_n\rangle e^{i\theta_n} + c_n |\dot{\Psi}_n\rangle e^{i\theta_n} + i c_n |\Psi_n\rangle e^{i\theta_n} \dot{\theta}_n \right) + \sum_n c_n \dot{\hat{H}} |\Psi_n\rangle e^{i\theta_n} \\ &= \sum_n E_n \left(\dot{c}_n |\Psi_n\rangle e^{i\theta_n} + c_n |\dot{\Psi}_n\rangle e^{i\theta_n} + i c_n |\Psi_n\rangle e^{i\theta_n} \dot{\theta}_n \right). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Agora, fazendo novamente a projeção $e^{-i\theta_m}$ $\langle \Psi_m |$ em (3.7)

$$\sum_{n \neq m} c_n \langle \Psi_m | \dot{\Psi}_n \rangle e^{i(\theta_n - \theta_m)} = - \sum_{n \neq m} c_n \frac{\langle \Psi_m | \dot{\hat{H}} | \Psi_n \rangle e^{i(\theta_n - \theta_m)}}{(E_m - E_n)}. \quad (3.8)$$

Podemos usar o resultado obtido em (3.8) para reescrever (3.6)

$$\dot{c}_m = -c_m \langle \Psi_m | \dot{\Psi}_n \rangle - \sum_{n \neq m} c_n \frac{\langle \Psi_m | \dot{\hat{H}} | \Psi_n \rangle e^{i(\theta_n - \theta_m)}}{(E_m - E_n)}, \quad (3.9)$$

tal expressão é exata, portanto, sem nenhuma aproximação. Para a aproximação adiabática, diremos que a derivada temporal do Hamiltoniano é muito pequena, consequentemente

$$\dot{c}_m = -c_m \langle \Psi_n | \dot{\Psi}_n \rangle, \quad (3.10)$$

resolvendo a equação (3.10) temos que,

$$c_m = c_m(0) \exp \left\{ - \int_0^t \langle \Psi_n | \frac{d}{dt} |\Psi_n \rangle dt' \right\}, \quad (3.11)$$

definimos então $\gamma_n = - \int_0^t \langle \Psi_n | \frac{d}{dt} |\Psi_n \rangle dt'$ como a fase geométrica ou fase de Berry. Podemos remover a dependência temporal apenas pensando na dependencia de \vec{R} com o tempo. Consequentemente,

$$\gamma_n = -i \int_0^t \langle n(\vec{R}(t)) | \vec{\nabla}_R | n(\vec{R}(t)) \rangle \frac{d\vec{R}}{dt} dt = -i \int_C \langle n(\vec{R}(t)) | \vec{\nabla}_R | n(\vec{R}(t)) \rangle \cdot d\vec{R}. \quad (3.12)$$

Assim, podemos definir a chamada conexão de Berry

$$\vec{A}_n(R) = -i \langle n(\vec{R}(t)) | \vec{\nabla}_R | n(\vec{R}(t)) \rangle; \quad \gamma_n = \int_C \vec{A}_n \cdot d\vec{R}. \quad (3.13)$$

Matematicamente a fase de Berry é uma holonomia da conexão de Berry. Na geometria diferencial holonomia nada mais é que a medida da mudança de um vetor tangente em uma superfície curva ao longo de um caminho fechado. Pode-se mostrar que a conexão de Berry é puramente real, o que preserva a norma da função de onda, portanto

$$\gamma_n = -Im \int_C \langle n(\vec{R}(t)) | \vec{\nabla}_R | n(\vec{R}(t)) \rangle \cdot d\vec{R} \quad (3.14)$$

Para um caminho fechado, a fase de Berry é invariante de calibre, portanto é conveniente aplicar o Teorema de Stokes na equação acima, o que nos conduz à:

$$\gamma_n = -Im \int_C d\vec{S} \cdot (\vec{\nabla} \times \langle n(\vec{R}(t)) | \nabla | n(\vec{R}(t)) \rangle) = -Im \int_C d\vec{S} \cdot (\langle \vec{\nabla} n(\vec{R}(t)) | \times | \vec{\nabla} n(\vec{R}(t)) \rangle). \quad (3.15)$$

Onde $\langle \vec{\nabla} n(\vec{R}(t)) | \times | \vec{\nabla} n(\vec{R}(t)) \rangle$ é a Curvatura de Berry.

3.3 Cálculo de Invariante Topológico Via Funções de Wannier

Podemos definir um conjunto de funções, chamadas funções de Wannier. Elas representam essencialmente[33], uma transformada de Fourier dos autoestados de Bloch, saindo assim das coordenadas [32] de pontos k para as coordenadas dos pontos da rede real \mathbf{R} [34]

$$|\mathbf{R}, n\rangle = \frac{1}{2\pi} \int e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\mathbf{r})} |u_{n,k}\rangle dk. \quad (3.16)$$

Portanto, há uma função de Wannier associada à cada célula unitária. Tal base é conveniente para nossos estudos de fase geométrica, pois nela podemos escrever é possível relacionar o valor médio da posição com a conexão de Berry. Podemos escrever então, a polarização de carga em uma dimensão para a primeira zona de Brillouin, somando em todas as bandas

$$P = \sum_n \frac{1}{2\pi} \langle 0, n | r | 0, n \rangle, \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} P &= \sum_n \frac{1}{(2\pi)^2} \int dr \oint \oint e^{ir(k_2-k_1)} \langle u_{k_1,n} | r | u_{k_2,n} \rangle dk_1 dk_2 \\ &= \sum_n \frac{i\hbar}{(2\pi)^2} \int dr \oint \oint e^{ir(k_2-k_1)} \langle u_{k_1,n} | \nabla_{k_1} | u_{k_2,n} \rangle dk_1 dk_2 \\ &= \sum_n \frac{i\hbar}{2\pi} \oint \oint \delta(k_2 - k_1) \langle u_{k_1,n} | \nabla_{k_1} | u_{k_2,n} \rangle dk_1 dk_2 \\ &= \sum_n \frac{\hbar}{2\pi} \oint i \langle u_{k,n} | \nabla_k | u_{k,n} \rangle dk. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Então temos os chamados Centro de Carga de Wannier (CCW). A ideia inicial, consiste em calcular a polarização de carga na direção x em um sistema fermiônico que seja invariante à Time Reversal, assim, podemos escrever as bandas dos pares de Kramers a menos de uma fase como

$$\begin{aligned} |u_n^I(-k_x)\rangle &= -e^{i\chi_{k_x,n}} \theta |u_n^{II}(k_x)\rangle, \\ |u_n^{II}(-k_x)\rangle &= e^{i\chi_{-k_x,n}} \theta |u_n^I(k_x)\rangle. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Agora, calcularemos separadamente a polarização para cada uma das bandas de Time Reversal

$$P^I = \sum_n \frac{\hbar}{2\pi} \left[\int_0^{\frac{\pi}{a}} A^I(k) dk + \int_{-\frac{\pi}{a}}^0 A^I(k) dk \right],$$

$$P^I = \sum_n \frac{\hbar}{2\pi} \left[\int_0^{\frac{\pi}{a}} A^I(k) dk + \int_0^{\frac{\pi}{a}} A^I(-k) dk \right]. \quad (3.20)$$

Vale relembrar que $A(k) = \sum_n i \langle u_{k,n} | \nabla_k | u_{k,n} \rangle$. Como consequencia da equação (3.19) temos que

$$A^I(-k) = A^{II}(k) - \sum_n \chi_{k_x,n}. \quad (3.21)$$

Assim a equação (3.20) se transforma em:

$$\begin{aligned} P^I &= \frac{\hbar}{2\pi} \left[\int_0^{\frac{\pi}{a}} A(k) dk - \sum_n (\chi_{n,\frac{\pi}{a}} - \chi_{n,0}) \right], \\ P^{II} &= \frac{\hbar}{2\pi} \left[\int_{-\frac{\pi}{a}}^0 A(k) dk + \sum_n (\chi_{n,\frac{\pi}{a}} - \chi_{n,0}) \right]. \end{aligned} \quad (3.22)$$

É importante lembrar que $A(k) = A^I(k) + A^{II}(k)$. A partir de agora definiremos a polarização de time reversal como a diferença entre as polarições das bandas I e II, consequentemente

$$P_\theta = \frac{\hbar}{2\pi} \left[\int_0^{\frac{\pi}{a}} A(k) dk - \int_{-\frac{\pi}{a}}^0 A(k) dk + 2 \sum_n (\chi_{n,\frac{\pi}{a}} - \chi_{n,0}) \right]. \quad (3.23)$$

Para compreendermos melhor a polarização TR, é conveniente introduzir uma matriz unitária que relaciona o operador Time Reversal com os estados de Bloch de modo que

$$w_{nm}^{II,I}(k) = \langle u_n^{II}(-k) | \theta | u_m^I(k) \rangle \quad w_{nm}^{I,II}(k) = -w_{nm}^{II,I}(-k). \quad (3.24)$$

Essa matriz é bloco diagonal, onde cada bloco é dado por

$$\begin{pmatrix} 0 & e^{-i\chi_{-k_x,n}} \\ -e^{-i\chi_{k_x,n}} & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Sabe-se que os pontos 0 e $\frac{\pi}{a}$ são invariantes à Time Reversal, consequentemente a matriz w_{nm} se torna antissimétrica nesses pontos. Assim, podemos escrever fazendo uso de um operador matemático chamado Pfafiano que está associado com o determinante de uma matriz antissimétrica, com tal ferramenta em nossas mãos, pode-se escrever

$$\frac{Pf[w(\frac{\pi}{a})]}{Pf[w(0)]} = \exp \left[\sum_n i(\chi_{n,0} - \chi_{n,\frac{\pi}{a}}) \right]. \quad (3.26)$$

Deste modo, podemos explicitar o segundo termo da equação (3.20) como

$$\sum_n (\chi_{n,\frac{\pi}{a}} - \chi_{n,0}) = -i \cdot \ln \left(\frac{Pf[w(\frac{\pi}{a})]}{Pf[w(0)]} \right). \quad (3.27)$$

Portanto, podemos escrever a polarização TR do seguinte modo

$$P_\theta = \frac{\hbar}{2\pi} \left[\int_0^{\frac{\pi}{a}} A(k) - \int_{-\frac{\pi}{a}}^0 A(k) + 2i \cdot \ln \left(\frac{Pf[w(\frac{\pi}{a})]}{Pf[w(0)]} \right) \right]. \quad (3.28)$$

Para escrever elegantemente os dois primeiros termos da equação, iremos submeter os autoestados de Bloch à seguinte transformação unitária

$$\begin{aligned} |u_{-k,\alpha}\rangle &= \sum_\gamma w_{\alpha\gamma}^*(k) \theta |u_{k,\gamma}\rangle, \\ |u_{-k,\alpha}\rangle &= \sum_{\gamma,m,p} w_{\alpha\gamma}^*(k) U_{m,p} (u_{k,\gamma})_p^*. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Definiremos agora, baseado nessa transformação, um potencial de Berry não abeliano, de tal modo que

$$\begin{aligned} i \langle u_{-k,\eta} | \partial_{-k} | u_{-k,\gamma} \rangle &= a_i^{\eta\gamma}(-k) \\ &= -i \sum_{\gamma,\eta,m,p,n,l} \left(w_{\beta\eta}(k) w_{\alpha\gamma}^*(k) U_{n,l}^* U_{m,p} (u_{k,\eta})_l \partial_k (u_{k,\gamma})_p^* + U_{n,l}^* U_{m,p} (u_{k,\eta})_l (u_{k,\gamma})_p^* w_{\beta\eta}(k) \partial_k w_{\alpha\gamma}^*(k) \right) \\ &= -i \sum_{\gamma,\eta,m,p,n,l} \left(w_{\beta\eta}(k) w_{\alpha\gamma}^*(k) U_{n,l}^* U_{m,p} (u_{k,\eta})_l \partial_k (u_{k,\gamma})_p^* + (u_{k,\eta})_p (u_{k,\gamma})_l^* w_{\beta\eta}(k) \partial_k w_{\alpha\gamma}^*(k) \right) \\ &= \sum_{\gamma,\eta,l} \left(w_{\beta\eta}(k) w_{\alpha\gamma}^*(k) (-i (u_{k,\eta})_l \partial_k (u_{k,\gamma})_l^*) - i (u_{k,\eta})_l (u_{k,\gamma})_l^* (w_{\beta\eta}(k) \partial_k w_{\alpha\gamma}^*(k)) \right) \\ &= \sum_{\gamma,\eta,l} \left(w_{\beta\eta}(k) (-i (u_{k,\eta})_l \partial_k (u_{k,\gamma})_l^*) w_{\alpha\gamma}^*(k) \right) - \sum_\eta i (w_{\beta\eta}(k) \partial_k w_{\alpha\eta}^*(k)). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Temos que $a_i^{\eta\gamma*}(k) = -i (u_{k,\eta})_l \partial_k (u_{k,\gamma})_l^*$, consequentemente, podemos escrever na forma matricial

$$a_l(-k) = w(k) a_i^*(k) w^\dagger(k) - i \left(w(k) \partial_k w^\dagger(k) \right). \quad (3.31)$$

Observando a equação (3.31) com calma, pode-se notar que a conexão de Berry é dada pelo traço do potencial de Berry não abeliano. Assim, sabendo que o traço é invariante à transformações e que o potencial de Berry é real pra os termos da diagonal, temos a seguinte

relação

$$\begin{aligned} Tr[a_i(-k)] = A_i(-k) &= Tr \left[w(k) a_i^*(k) w^\dagger(k) \right] - i Tr \left[w(k) \partial_k w^\dagger(k) \right], \\ \frac{[A_i(k-) - A_i(k)]}{i} &= Tr \left[w^\dagger(k) \partial_k w(k) \right]. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Portanto, podemos escrever a polarização Time Reversal como

$$P_\theta = \frac{\hbar}{2i\pi} \left[\int_0^{\frac{\pi}{a}} Tr \left[w^\dagger(k) \partial_k w(k) \right] - \ln \left(\frac{Pf[w(\frac{\pi}{a})]}{Pf[w(0)]} \right) \right]. \quad (3.33)$$

Para o primeiro termo, temos que $Tr \left[w^\dagger(k) \partial_k w(k) \right] = \nabla_k \ln [Det[w(k)]]$. Deste modo, a polarização de time reversal é dada por

$$P_\theta = \frac{\hbar}{2i\pi} \left[\ln \left(\frac{Det[w(\frac{\pi}{a})]}{Det[w(0)]} \right) - 2 \ln \left(\frac{Pf[w(\frac{\pi}{a})]}{Pf[w(0)]} \right) \right],$$

como a matriz w é antissimétrica, temos finalmente que

$$\begin{aligned} P_\theta &= \frac{\hbar}{i\pi} \left[\ln \left(\frac{\sqrt{Det[w(\frac{\pi}{a})]}}{\sqrt{Det[w(0)]}} \right) - \ln \left(\frac{Pf[w(\frac{\pi}{a})]}{Pf[w(0)]} \right) \right], \\ e^{i\pi P_\theta} &= \left(\frac{\sqrt{Det[w(\frac{\pi}{a})]}}{\sqrt{Det[w(0)]}} \frac{Pf[w(0)]}{Pf[w(\frac{\pi}{a})]} \right). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Apesar da expressão (3.34) nos levar aparentemente para uma maneira de calcular o invariante topológico, essa não é uma boa escolha, em virtude do valor da polarização não ser invariante com relação à transformações de calibre do tipo $|u_{nk}^I\rangle \rightarrow e^{-i\theta_k} |u_{nk}^I\rangle$. Entretanto, a ideia de polarização em uma única direção nos dá a base para o cálculo de invariante topológico Z_2 em um cristal bidimensional.

Fazendo uso da equação (3.34), iremos evoluir o estado de Bloch nos valores de k_2 . Liang Fu and C. L. Kane de 2007, afirmavam que fazer essa evolução suave em k_2 era equivalente à provocar um bombeamento adiabático periódico de spin. Nesse trabalho exigia-se duas coisas do parâmetro de evolução, a primeira é que cumprisse as condições periódicas de contorno dadas por: $H(0) = H(T)$. A segunda, é que o parâmetro possuísse pontos de invariância de Time Reversal, analisando isoladamente a direção k_2 temos 2 pontos: $k_2 = 0$ e $k_2 = T/2$. Como tais pontos são invariantes por TR, a diferença entre a polarização de carga no eixo x em nos pontos $k_2 = T/2$ e $k_2 = 0$, é invariante com relação à transformações de calibre, portanto

podemos escrever o v como

$$v = P_\theta(T/2) - P_\theta(0) \mod 2. \quad (3.35)$$

Ao combinar a equação (3.34) com (3.35), temos que o invariante topológico pode ser calculado por meio de

$$(-1)^v = \prod_{i,j=1}^2 \frac{Pf[w(\Gamma_{ij})]}{\sqrt{Det[w(\Gamma_{ij})]}}. \quad (3.36)$$

Para sistemas complexos com múltiplas bandas, esse cálculo não é nada trivial, entretanto, Vanderbilt propôs uma interessante metodologia para cálculo Z_2 , baseado na ideia de evolução dos centros de carga de Wannier para cada banda. O conceito básico está no que chamam de "Maior Gap entre os Centros de Cargas de Wannier"[35].

O método consiste essencialmente em calcular o número de vezes que bandas cruzam o ponto médio de tais pontos, para um número ímpar de vezes temos um isolante topológico, já para o caso par, temos um isolante trivial. A classificação topológica de um determinado sistema está ligada às bandas do bulk e é garantida por meio do princípio de "Bulk Boundary Correspondence"[36].

3.4 Cálculo de Invariante Topológico de Sistemas Centros-simétricos

Fu e Kane em 2006[34] proporam um método eficiente para calcular invariantes topológicos em sistemas com centro de simetria[37]. Vamos definir então alguns pontos especiais na Zona de Brillouin, os chamamos TRIM ("Time reversal invariant momenta") tais pontos respeitam a seguinte relação de comutação

$$[\theta, H(\gamma_\alpha)] = 0, \quad H(\gamma_\alpha) = H(-\gamma_\alpha). \quad (3.37)$$

Temos também nos pontos TRIM, invariância mediante ao operador paridade, o que nos leva à conclusão de que neles, sempre existirá degenerescência de spin. Além disso, possuir as duas simetrias implica que a curvatura de Berry é nula em tais pontos.

Para reconhecer um TRIM devemos antes de mais nada verificar se esses pontos possuem simetria de inversão espacial e se são equivalentes na Zona de Brillouin, ou seja, distantes de 2π no espaço k , conforme mostrado na Figura 3.1.

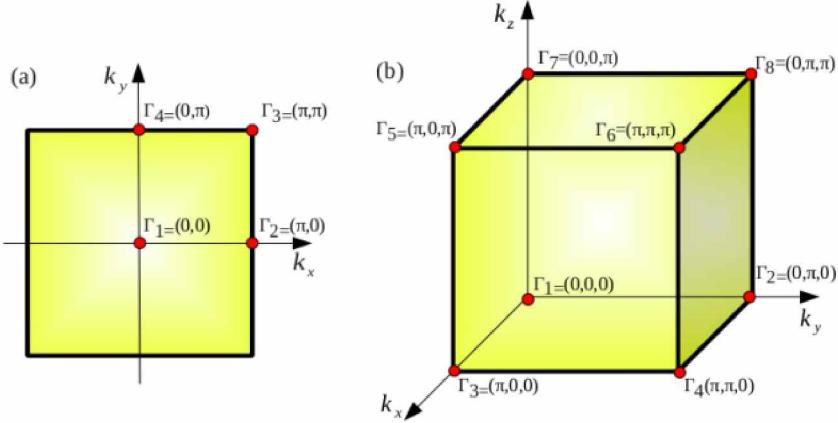


Figura 3.1: Momentos invariantes por reversão temporal (TRIMs) para uma zona de Brillouin (a) 2D e (b) 3D; esta figura exemplifica o caso de uma zona de Brillouin cúbica. Figura cedida por [39].

Para um Hamiltoniano de Bloch $H(k)$ centrossimétrico, sabemos que as posições dos átomos da rede real possuem autovalor bem definidos mediante ao operador paridade. Isso implica que as funções de onda nos pontos de alta simetria da rede, também são autoesatados do operador paridade. Portanto, as funções de onda nos TRIMs são autoestados do operador paridade.

Ainda assim, tais informações não nos apontam uma maneira de calcular o invariante topológico de sistemas centrossimétricos. A primeira ideia para cálculo de invariante utilizando tal abordagem, foi apresentada por Liang Fu and C. L. Kane, eles provaram que o invariante pode ser relacionado com as paridades das bandas nos TRIMs de forma simples via polarização Time Reversal. Tal facilidade se repousa no fato de que, é possível definir uma matriz $v(k)$ que relaciona os estados de Bloch com os operadores Time Reversal e Paridade

$$v_{mn}(k) = \langle u_{m,k} | \theta P | u_{n,k} \rangle, \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} v_{nn}(k) &= \langle u_{n,k} | \theta P | u_{n,k} \rangle = \sum_{\alpha,\gamma} (u_{nk})_{\alpha}^* P_{\alpha\beta} U_{\beta,\gamma} (u_{nk})_{\gamma}^* \\ &= \sum_{\alpha,\gamma} (u_{nk})_{\gamma}^* P_{\alpha\beta} U_{\beta,\gamma} (u_{nk})_{\alpha}^* = \sum_{\alpha,\gamma} (u_{nk})_{\gamma}^* U_{\beta,\gamma} P_{\alpha\beta}^* (u_{nk})_{\alpha}^* = \sum_{\alpha,\gamma} - (u_{nk})_{\gamma}^* U_{\gamma,\beta} P_{\alpha\beta}^* (u_{nk})_{\alpha}^* \\ &= - \sum_{\alpha,\gamma} (u_{nk})_{\gamma}^* U_{\gamma,\beta} P_{\beta\alpha} (u_{nk})_{\alpha}^* = - \langle u_{n,k} | \theta P | u_{n,k} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Como a matriz U é antissimétrica e $P = P^\dagger$, consequentemente a matriz $v(k)$ possui termos da diagonal principal nulos, conforme mostrado na equação (3.39), é antissimétrica e unitária; de modo que conecta os termos dos autoestados de Bloch uns nos outros. Pode-se então, realizar a seguinte transformação unitária

$$|u_{m,k}\rangle = \sum_n v_{mn}^*(k) \theta P |u_{n,k}\rangle. \quad (3.40)$$

Utilizaremos então a equação (3.40) para desenvolver novamente o potencial Berry não abeliano

$$\begin{aligned} i \langle u_{k,\eta} | \partial_k | u_{k,\gamma} \rangle &= a_i^{\eta\gamma}(k) \\ &= i \sum_{\gamma,\eta,m,p,n,l} \left(v_{\beta\eta}(k) v_{\alpha\gamma}^*(k) U_{n,l}^* U_{m,p} (u_{k,\eta})_l \partial_k (u_{k,\gamma})_p^* + U_{n,l}^* U_{m,p} (u_{k,\eta})_l (u_{k,\gamma})_p^* v_{\beta\eta}(k) \partial_k v_{\alpha\gamma}^*(k) \right) \\ &= i \sum_{\gamma,\eta,m,p,n,l} \left(v_{\beta\eta}(k) v_{\alpha\gamma}^*(k) U_{n,l}^* U_{m,p} (u_{k,\eta})_l \partial_k (u_{k,\gamma})_p^* + (u_{k,\eta})_p (u_{k,\gamma})_p^* v_{\beta\eta}(k) \partial_k v_{\alpha\gamma}^*(k) \right) \\ &= \sum_{\gamma,\eta,l} \left(-v_{\beta\eta}(k) v_{\alpha\gamma}^*(k) (-i(u_{k,\eta})_l \partial_k (u_{k,\gamma})_l^*) + i(u_{k,\eta})_l (u_{k,\gamma})_l^* (v_{\beta\eta}(k) \partial_k v_{\alpha\gamma}^*(k)) \right) \\ &= \sum_{\gamma,\eta,l} - \left(v_{\beta\eta}(k) (-i(u_{k,\eta})_l \partial_k (u_{k,\gamma})_l^*) v_{\alpha\gamma}^*(k) \right) + \sum_{\eta} i (v_{\beta\eta}(k) \partial_k v_{\alpha\eta}^*(k)). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Consequentemente, a forma matricial é dada por

$$a_i(k) = -v(k) a_i^*(k) v^\dagger(k) + i \left(v(k) \partial_k v^\dagger(k) \right). \quad (3.42)$$

Como a conexão de Berry é dada pelo traço do potencial de Berry não abeliano

$$\begin{aligned} Tr[a_i(k)] = A_i(k) &= -Tr \left[v(k) a_i^*(k) v^\dagger(k) \right] + i Tr \left[v(k) \partial_k v^\dagger(k) \right], \\ A_i(k) &= -\frac{i}{2} Tr \left[v^\dagger(k) \partial_k v(k) \right] = -\frac{i}{2} \nabla \ln [Det[v]] = -i \nabla \ln [Pf[v]]. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Podemos ajustar os autoestados de Bloch, de modo a fazer $A(k) = 0$, que é solução para a nulidade da curvatura de Berry, consequentemente

$$Pf[v] = 1. \quad (3.44)$$

Agora, iremos ajustar a matriz w para escrevê-la em termos da matriz v , para isso usaremos o fato de que $P^2 = 1$

$$w_{mn} = \langle u_{m,\Gamma_i} | P^2 \theta | u_{n,\Gamma_i} \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle u_{m,\Gamma_i} | P(P\theta) | u_{n,\Gamma_i} \rangle \\
&= \xi_m(\Gamma_i) \langle u_{m,\Gamma_i} | (P\theta) | u_{n,\Gamma_i} \rangle, \\
w_{mn} &= \xi_m(\Gamma_i) v_{mn}.
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Pela equação (3.45), temos que

$$Pf[w]^2 = Det[w] = Det[v] \prod_{m=1}^{2N} \xi_m(\Gamma_i). \tag{3.46}$$

Em virtude da degenerescência de Kramers, temos que as bandas $|u_{2m,\Gamma_i}\rangle$ e $|u_{2m+1,\Gamma_i}\rangle$ compartilham a mesma paridade, então cada valor aparece duplamente no produto da equação (3.45), tomado a raiz, podemos encontrar

$$\begin{aligned}
Pf[w] &= Pf[v] \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i) = \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i), \\
\delta(\Gamma_i) &= \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i).
\end{aligned} \tag{3.47}$$

Isso significa que, com simetria de inversão, os invariantes topológicos podem ser deduzidos a partir do conhecimento da paridade de cada par de Kramers degeneram bandas de energia ocupadas nos TRIM's. Tal abordagem, fornece um método simples para determinar a fase topológica de qualquer isolante que preserve tais simetrias, sem precisar saber muitos detalhes sobre a banda de energia. Portanto, a expressão final para o cálculo de invariante topológico bidimensional dada por

$$(-1)^v = \prod_{ij}^2 \delta(\Gamma_{i,j}). \tag{3.48}$$

Se o resultado do produtório for 1 então $v = 0$ portanto o material se trata de um isolante trivial, se $v = 1$ se trata de um isolante topológico.

4 RESULTADOS

4.1 Bismuto

Para este trabalho utilizamos extensivamente superfícies de Bismuto cortadas na direção cristalográfica (111) por isso, faremos aqui uma breve explicação sobre as propriedades de bulk e das bicamadas do material.

O cristal de Bismuto é encontrado na natureza cristalizado com simetria romboédrica. Mas em virtude de sua geometria, quando se observa o cristal na direção (111) visualiza-se claramente a presença de bicamadas em zigue-zagues conforme mostra-se na Figura 1, as quais facilitam a clivagem da estrutura romboédrica nessa direção cristalográfica. Allen e Liu em 1995[38] fizeram um estudo extensivo sobre as estruturas cristalinas de Bi e Sb, e por meio deste, verificaram que a rede destes materiais poderiam ser descritas por uma rede cúbica de face centrada distorcida, com dois átomos na base, de modo que os vetores da rede são dados por:

$$\vec{a}_1 = \left(-\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{6}a, \frac{1}{3}c \right), \quad (4.1)$$

$$\vec{a}_2 = \left(\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{6}a, \frac{1}{3}c \right), \quad (4.2)$$

$$\vec{a}_3 = \left(0, -\frac{\sqrt{3}}{3}a, \frac{1}{3}c \right). \quad (4.3)$$

Sendo os átomos da base dados por:

$$\vec{x}_1 = (0, 0, 0) \quad \vec{x}_2 = (0, 0, \mu c). \quad (4.4)$$

Onde $\mu = 0.4680\text{\AA}$, $a = 4.533\text{\AA}$ e $c = 11.796\text{\AA}$. Tais parâmetros são experimentais, obtidos via cristalografia.

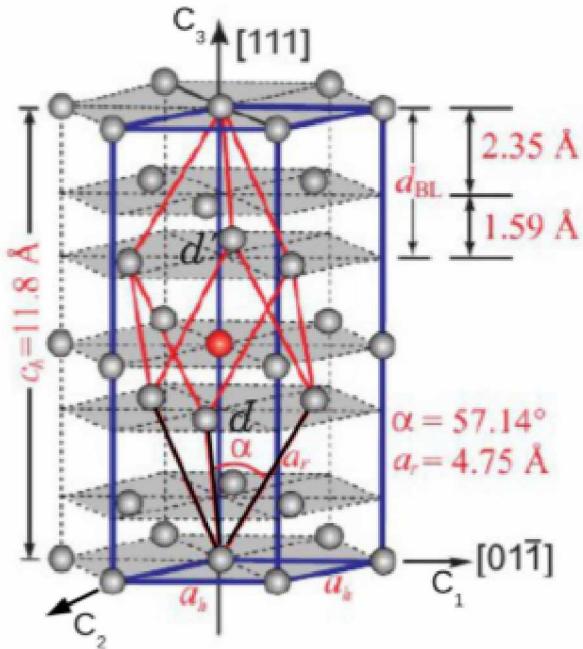


Figura 4.1: Estrutura do bulk de Bi. As linhas sólidas nas cores vermelha e azul representam as células unitárias romboédrica e hexagonal, respectivamente. Cinza e vermelho marcam os dois átomos na célula unitária romboédrica. Os três eixos são: bissetriz (C_1 ,y), binário (C_2 ,x) e o trigonal (C_3 ,z).

Figura cedida por [39].

Sabe-se que a bicamada de bismuto apresenta simetria de grupo pontual D_{3d} e Wallpaper Group $p31m$, iniciamos por ela nossas investigações calculando suas propriedades eletrônicas. Sabendo que seu parâmetro de rede é $a = 4.33$ angstrons, construimos a célula unitária com vácuo de 4 vezes o tamanho de a , a fim analizarmos posteriormente o efeito do substrato na folha. Deste modo obtém-se a seguinte estrutura de bandas via DFT, verifica-se o GAP indireto característico da bicamada de $\Delta = 0.49\text{eV}$ dentro dos $\Delta = 0.50\text{eV}$ esperados[10]. Além disso, por meio da análise das paridades das bandas abaixo do nível de Fermi, conforme mostrado na Figura 4.2 a), conclui-se que a bicamada isolada se trata de um Isolante Topológico com $v = 1$, e que suas características topológicas se dão em virtude dos pontos M da BZ, contrariando o resultado apresentado em [40], onde o autor afirma que os efeitos topológicos se dão em razão da paridade do ponto Γ . Também analisamos as propriedade topológicas da folha de Bi via centro de carga de Wannier, e conforme esperávamos o método concluiu, assim como demonstrado via paridade, que se tratava de um isolante topológico com $Z_2 = -1$

Com base nessas informações, daremos início às investigações das propriedade das camadas em contato com o substrato de Silício.

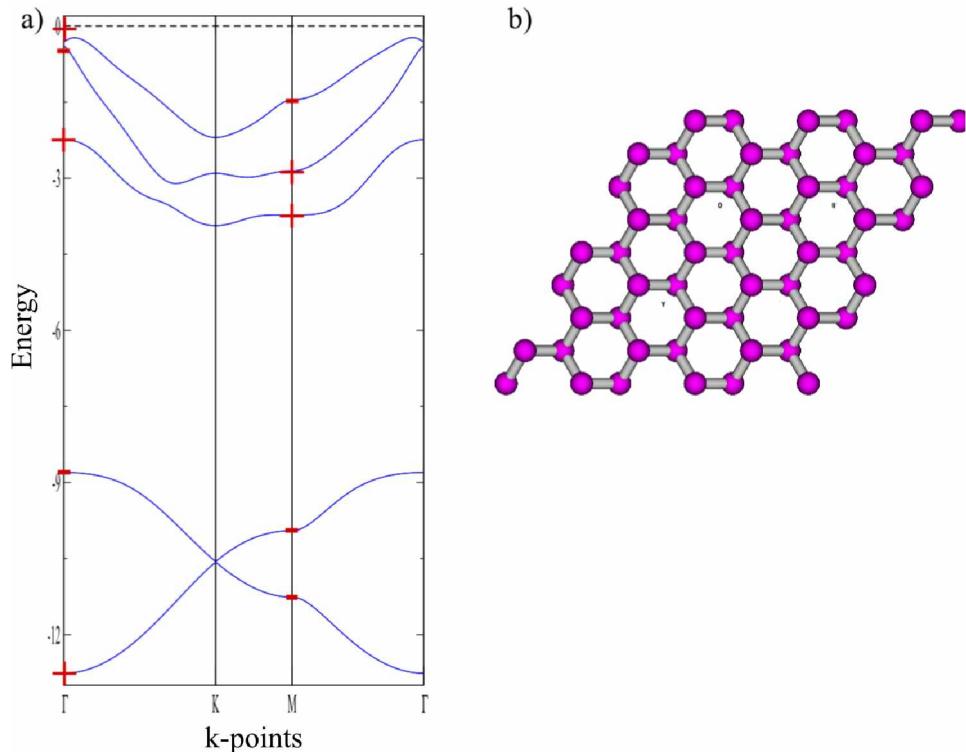


Figura 4.2: a)Bandas de valência relativas à bicamada de Bi. Os sinais + e - indicam as paridades de cada banda em seus respectivos pontos k, usamos + para par e - para ímpar, por meio do método das paridades conclui-se $v = 1$ afirmando seu caráter topológico. Ao lado b) bicamada de Bi suspensa

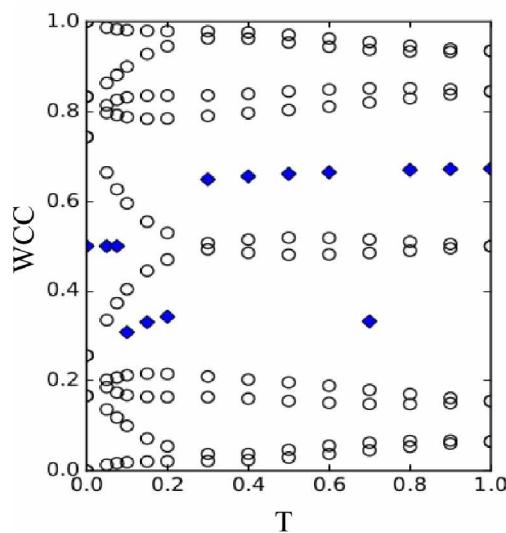


Figura 4.3: WCC calculados para a folha de Bi, como o número de bandas que corta as transições do maior Gap entre os WCC é ímpar, trata-se de um isolante topológico.

4.2 Si-(111)

Desde o início da indústria dos semicondutores, o silício despertou enorme interesse por sua abundância na crosta terrestre, tendo em vista que no planeta terra, a porcentagem de SiO_2 encontrada corresponde à 59.71% de sua totalidade. Por essa razão, a manipulação de tal

material, do ponto de vista experimental é muito bem conhecida por suas inúmeras aplicações tecnológicas, motivados por esse fato, e em virtude da geometria do Si na direção (111) ser hexagonal, optamos pelo uso do Si-(111) como substrato para as estruturas de Bi. Nessa sessão discorreremos sobre algumas propriedades de Bulk e superfície dessa direção.

O Silício é conhecido por ser um semicondutor de Gap indireto, para os funcionais PBE o encontra-se em referencias[25] Gap $\Delta = 0.5\text{eV}$. Em nossos resultados obtivemos $\Delta = 0.67\text{eV}$, que está completamente de acordo com os cálculos da literatura[41]. Para os cálculos apresentados na Figura 4.4 c) utilizamos uma célula hexagonal com 6 átomos na base, os vetores de rede são dados por

$$\vec{a}_1 = (a, 0, 0), \quad (4.5)$$

$$\vec{a}_2 = \left(-\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0 \right), \quad (4.6)$$

$$\vec{a}_3 = (0, 0, c), \quad (4.7)$$

onde $a = 3.84\text{\AA}$ e $c = 9.41\text{\AA}$. Na próxima sessão investigaremos os efeitos de Spin-Órbita na adsorção de Bi em superfície Si-(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

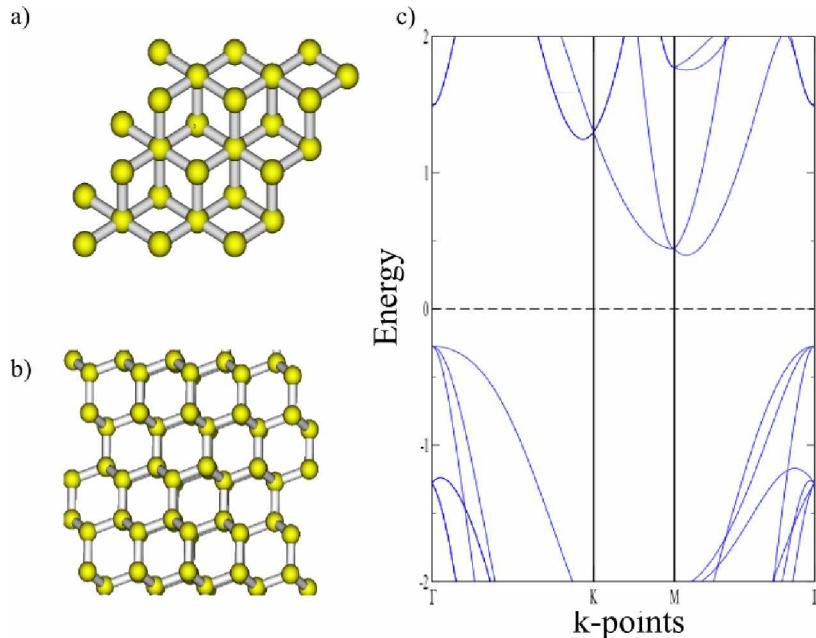


Figura 4.4: a) Visão superior do Bulk de Si-(111). b) Visão lateral do Bulk de Si-(111). c) Estrutura de bandas obtidas via DFT de Si-(111).

4.3 Construção de superfícies

4.3.1 Adsorção em Si-(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Nossa primeira construção se baseou no trabalho publicado em 2003 por R H Miwa, T M Schmidt e G P Srivastava [12, 13], nessa publicação investigava-se qual seria a superfície mais estável energeticamente formada pela deposição de Bi em Si-111- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, os cálculos ali apresentados abriam margem para questionamento, tendo em vista que a não inclusão do efeito SO nos resultados apresentados, poderia ocultar a realidade acerca do cálculo de estabilidade.

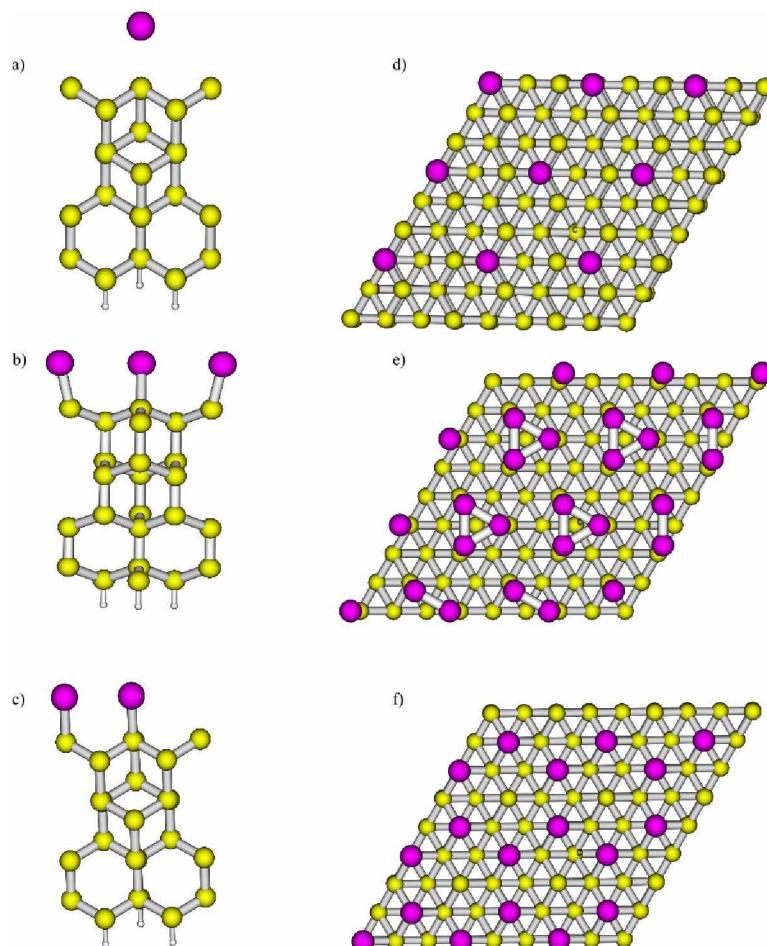


Figura 4.5: Superfícies construídas em substrato Si-111- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Visão lateral das estruturas a) 1/3ML, b) Milkstool e c) 2/3ML. Visão superior das estruturas d) 1/3ML, e) Milkstool e f) 2/3ML.

No intuito de solucionar de vez tal dúvida, reconstruímos as três superfícies conforme mostrado na Figura 4.5. Após construí-las utilizamos a mesma metodologia apresentada nos trabalhos de R H Miwa, T M Schmidt e G P Srivastava[12, 13] a fim de comparar os resultados por meio da seguinte curva de estabilidade:

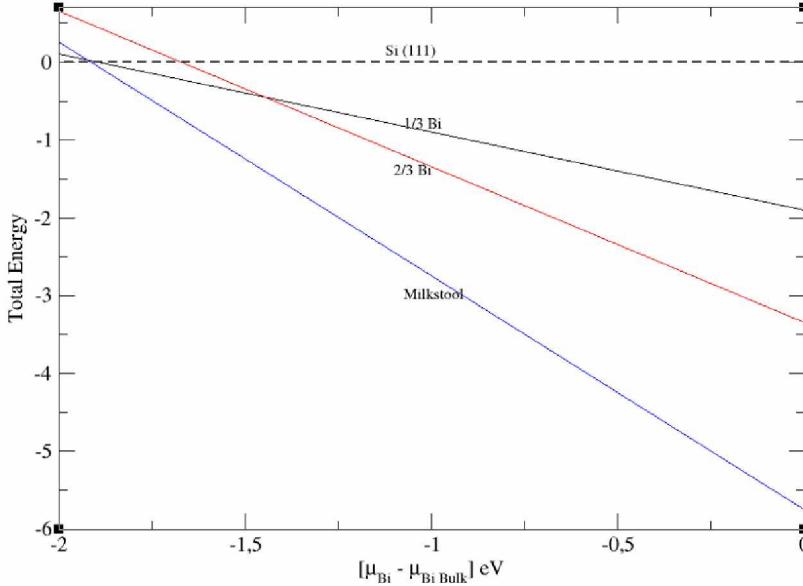


Figura 4.6: Cálculo de estabilidade, variação da energia de formação em função da diferença de potencial químico.

$$\Delta E(n) = E[\text{Si}(111) - Bi(n)] - E[\text{Si}(111)] - n \times \mu_{Bi} \quad (4.8)$$

Tomamos como referência a energia de formação do Si-(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $E[\text{Si}(111)]$, consideramos metade da energia de formação do Bismuto Bulk calculado via *ab initio* como potencial químico μ_{Bi} e $E[\text{Si}(111) - Bi(n)]$ a energia de formação da superfície com n átomos de Bi por célula unitária. Após tais considerações, sabendo[12] que $\mu_{Bi} \leq \mu_{Bi}^{Bulk}$ realizamos o plot das diferenças de potenciais químicos de Bulk e estrutural pela variação da energia, e conforme mostrado na Figura 4.6 observamos que a estrutura mais estável é de fato a Milkstool e para nossa surpresa, o Spin Órbita aumenta ainda mais a diferença entre a Milkstool e as outras fases concorrentes. A partir daí, iniciamos uma investigação, com objetivo de verificar mudanças nas bandas de energia em virtude da aplicação do acoplamento Spin Órbita.

4.3.2 Milkstool

Inicialmente, geramos as bandas com e sem Spin órbita a fim de comparar as reais diferenças entre as estruturas, e para nossa surpresa, conforme mostrado na Figura 4.7, os efeitos da interação Spin Órbita foram praticamente irrelevantes para eletrônica do sistema apesar do aparecimento de algumas quebras de degenerescência, o Gap permanece praticamente inalterado. Desta forma, comprovamos que a construção elaborada em [12, 13] é completamente

aceitável, retirando qualquer margem de dúvida. A partir daí iniciamos a construção de novas superfícies de Bi, mas utilizando dessa vez a configuração Milkstool como substrato.

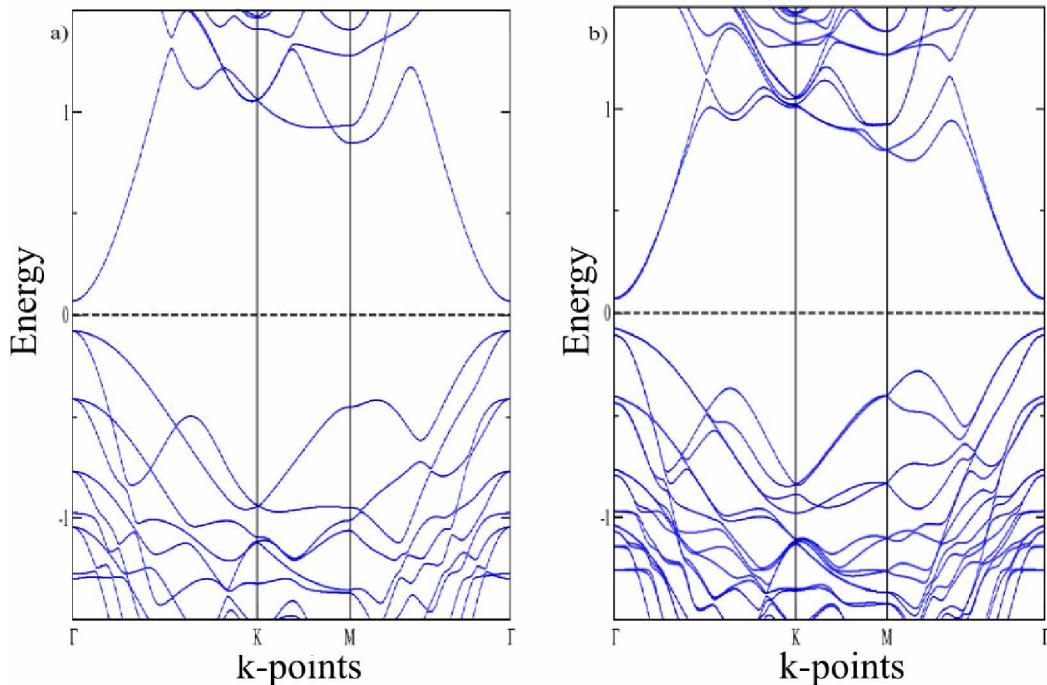


Figura 4.7: As figuras a) e b) correspondem às bandas da estrutura Milkstool Sem e Com Spin-Órbita respectivamente.

Nossa ideia inicial consistiu em construir duas diferentes superfícies as quais estão ilustradas na Figura 4.8. Tais estruturas são basicamente bicamadas colocadas sobre o substrato em diferentes sítios. A configuração 1 foi construída de modo à não possuir nenhum átomo no sítio dos trímeros de Bi, em contrapartida na configuração 2, deseja-se a presença de Bi em tal sítio.

Após calcularmos as bandas de energia para cada sistema, conforme mostrado na Figura 4.9, encontramos uma infinidade de estados acima do nível de Fermi. Tais resultados frustraram totalmente nossas expectativas de encontrar um material semicondutor para o uso de Milkstool como substrato. Entretanto, iniciamos pesquisas a fim de encontrar outras alternativas mais viáveis para nosso estudo.

4.3.3 Si(111)-2x2

Em busca da estrutura ideal para construir um semicondutor por meio de arranjo Si-Bi, testamos a substituição de átomos de Si na superfície (111) por átomos de bismuto conforme mostrado na Figura 4.10, deste modo, cria-se uma bicamada de Bi com parâmetro de rede

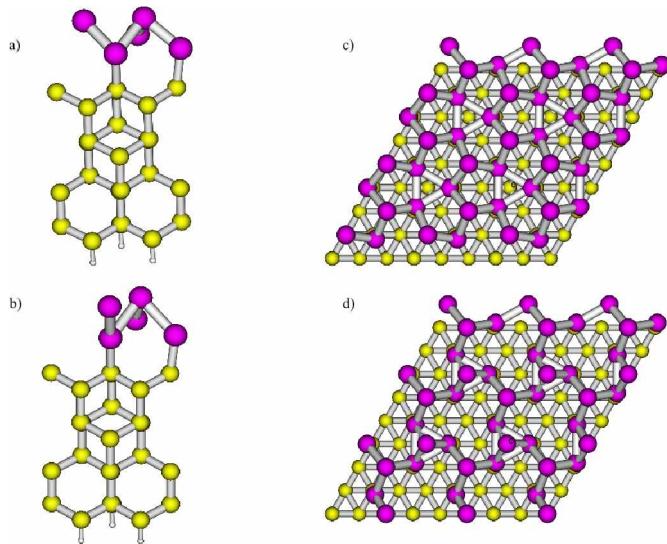


Figura 4.8: As figuras a) e c) correspondem à visão lateral e superior respectivamente, da construção nomeada como configuração 1. As figuras b) e d) correspondem à visão lateral e superior respectivamente, da construção nomeada como configuração 2.

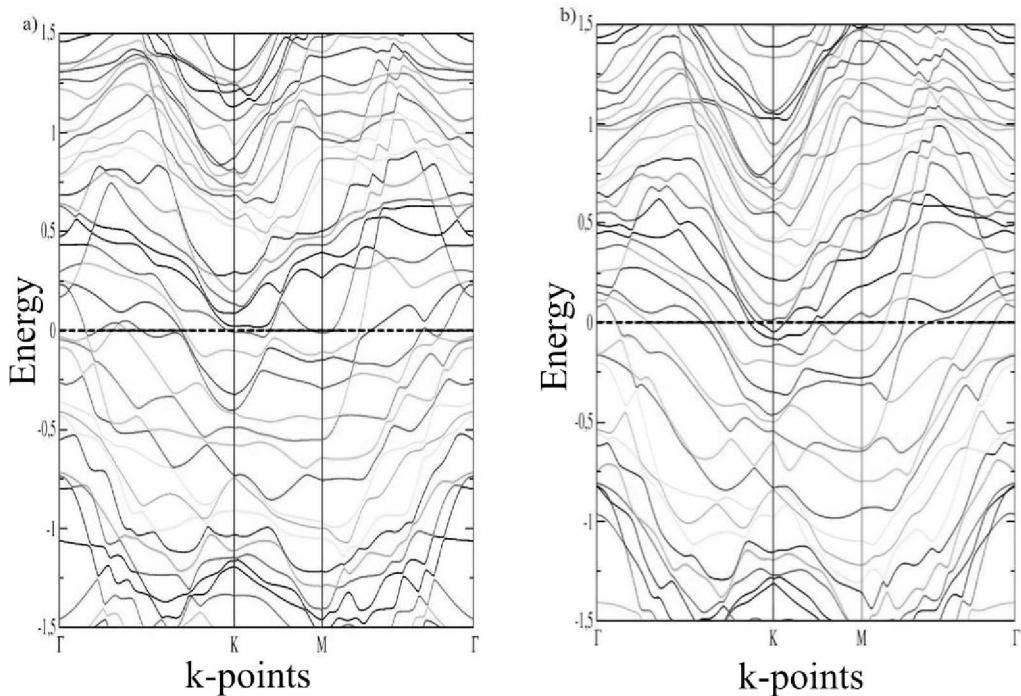


Figura 4.9: As figuras a) e b) correspondem às bandas das Configurações 1 e 2 respectivamente.

$a=3.84\text{\AA}$. Inicialmente, calculamos a banda da folha isolada, os resultados podem ser observados na Figura 4.11. Pensávamos a princípio, que os estados metálicos seriam neutralizados ao ligarmos a folha com a superfície de Si, mas o que acontece é aumento de estados cruzando o nível de Fermi. Após buscar por explicações em diversas referências bibliográficas, descobrimos que à medida que se liga os átomos de Bi, neutralizando os orbitais Pz, há uma forte tendência[10] da bicamada se tornar planar além de um aumento significativo do parâmetro de

rede, o que explica o aparecimento dos estados metálicos quando se liga a folha com o substrato. Sabendo disso, optamos por trabalhar em com uma superfície que respeitasse o parâmetro de rede natural do Bi, e com isso iniciamos nossos trabalhos no substrato de Si-2x2.

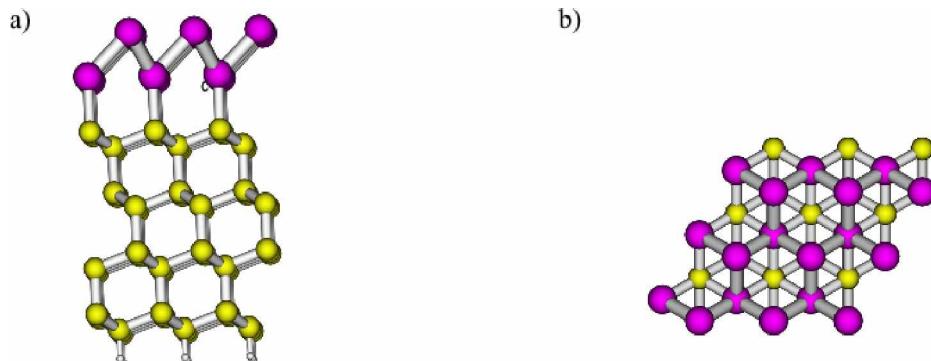


Figura 4.10: Visão lateral a) e Superior b) da estrutura de Si(111)-1x1 como substrato de uma bicamada com parâmetro de rede 3.84Å.

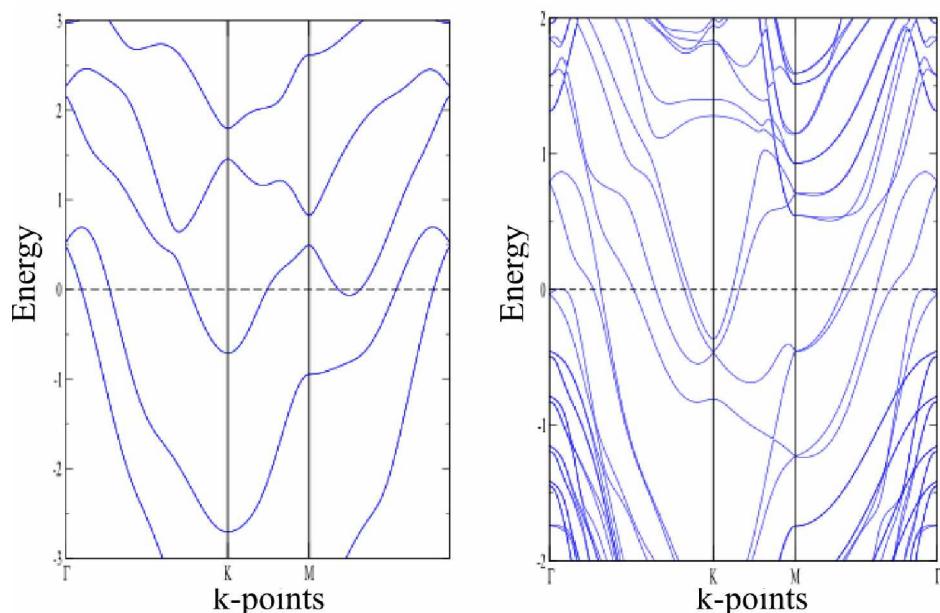


Figura 4.11: a) Bandas de energia da bicamada de Bi com $a=3.84\text{\AA}$. b) Bandas de energia da bicamada no substrato Si(111)-1x1.

A superfície Si(111)-2x2 foi escolhida por ser totalmente compatível com o parâmetro de rede do $\text{Bi}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, deste modo, os átomos de Bi tendem à ocupar posições mais próximas de seu parâmetro rede natural, reduzindo assim, parte da tensão mecânica observada no arranjo Si(111)-1x1. A escolha de posições relativas da bicamada de Bi em relação ao substrato, geram 3 geometrias distintas conforme observa-se na Figura 4.12 . Calculamos então a energia de formação de cada uma delas conforme observa-se na tabela 4.1.

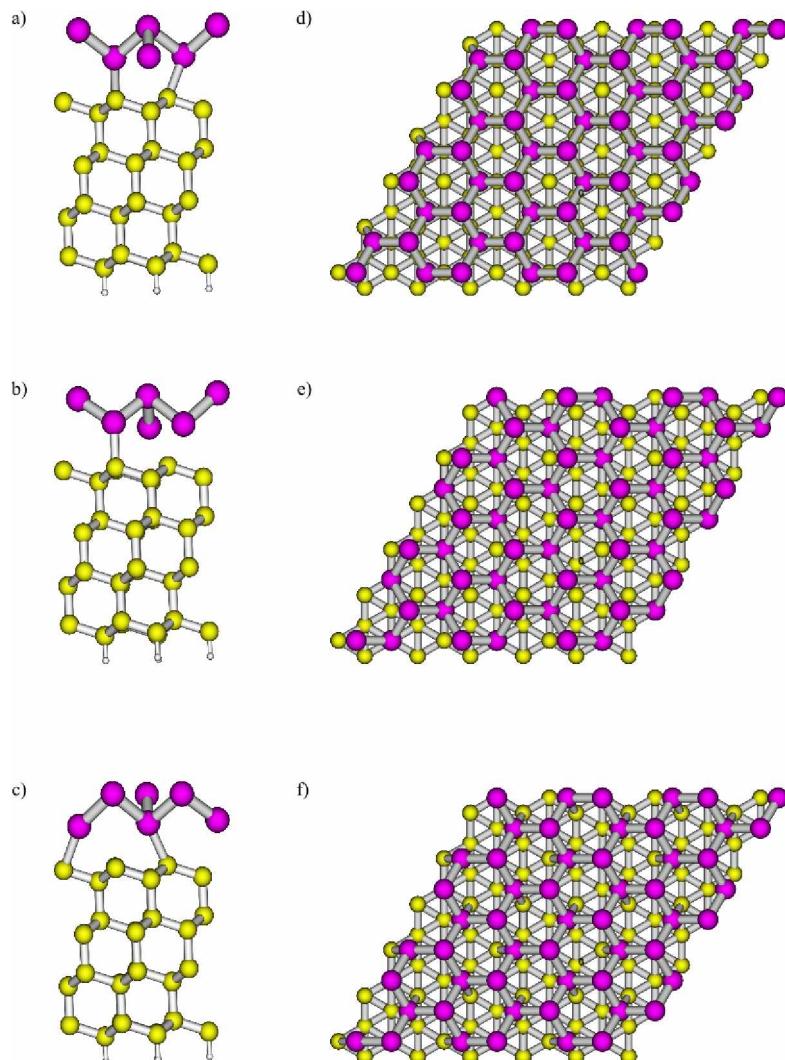


Figura 4.12: As figuras a) e d) correspondem à visão lateral e superior respectivamente, da construção nomeada como Configuração Central. As figuras b) e e) correspondem à visão lateral e superior respectivamente, da construção nomeada como Configuração Delta-1. As figuras c) e f) correspondem à visão lateral e superior respectivamente, da construção nomeada como Configuração Delta-2.

Estrutura	Energia de Formação
Configuração Central	-205.73940 eV
Configuração Delta-1	-205.84862 eV
Configuração Delta-2	-205.63392 eV

Tabela 4.1: Energia de formação das respectivas estruturas

Após calcular as energias de formação, realizamos o cálculo da estrutura de bandas de cada uma das configurações, que nos levaram a verificar uma banda muito mais limpa nas proximidades do Gap, em comparação às que utilizaram Milkstool como Substrato, conforme mostrado na Figura 4.13. A partir daí iniciamos algumas tentativas para eliminar os estados metálicos na proximidade do nível de Fermi. Primeiramente iniciamos os testes com a Configuração Central.

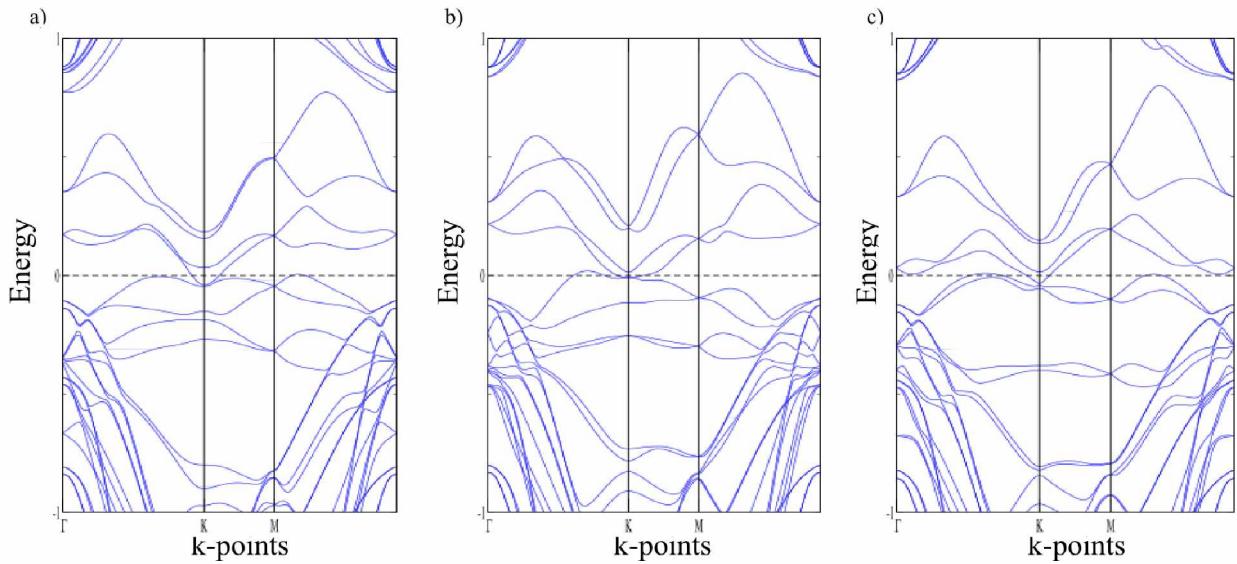


Figura 4.13: Respectivas bandas de energia das configurações: a) Central, b) Delta-1, c) Delta-2.

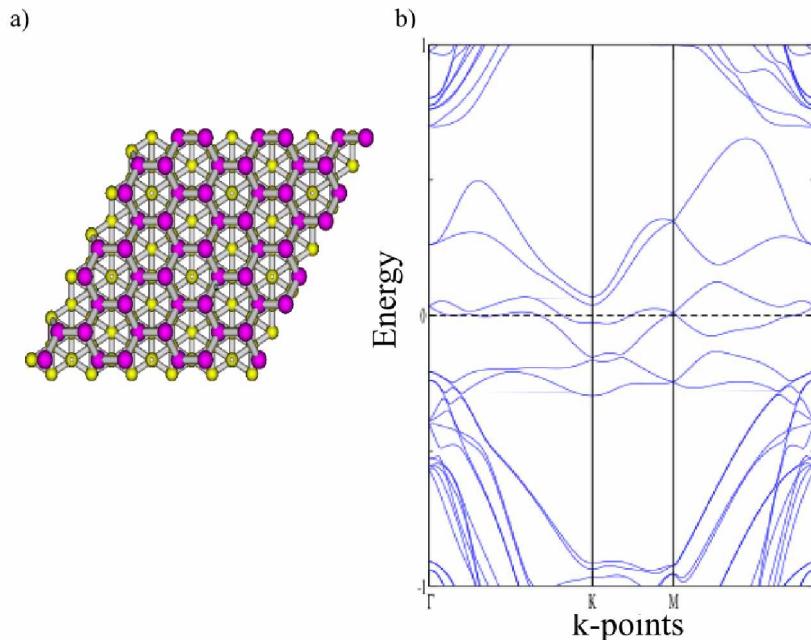


Figura 4.14: a) Visão superior da Conf. Central com um átomo de hidrogênio no sítio pendente e b) sua respectiva estrutura de bandas.

O primeiro teste consistia em eliminar a ligação pendente do átomo de Si na camada superior de Si, observado na Figura 4.14 a). Mas novamente encontramos estados metálicos conforme visto na Figura 4.14 b). Em virtude de tais resultados, iniciamos nossos testes nas superfícies do tipo Delta-2.

Para suprimir os estados metálicos da estrutura Delta tipo 2, inicialmente adicionamos apenas um átomo de hidrogênio no sítio pendente, resultando na banda da Figura 4.15 a) per-

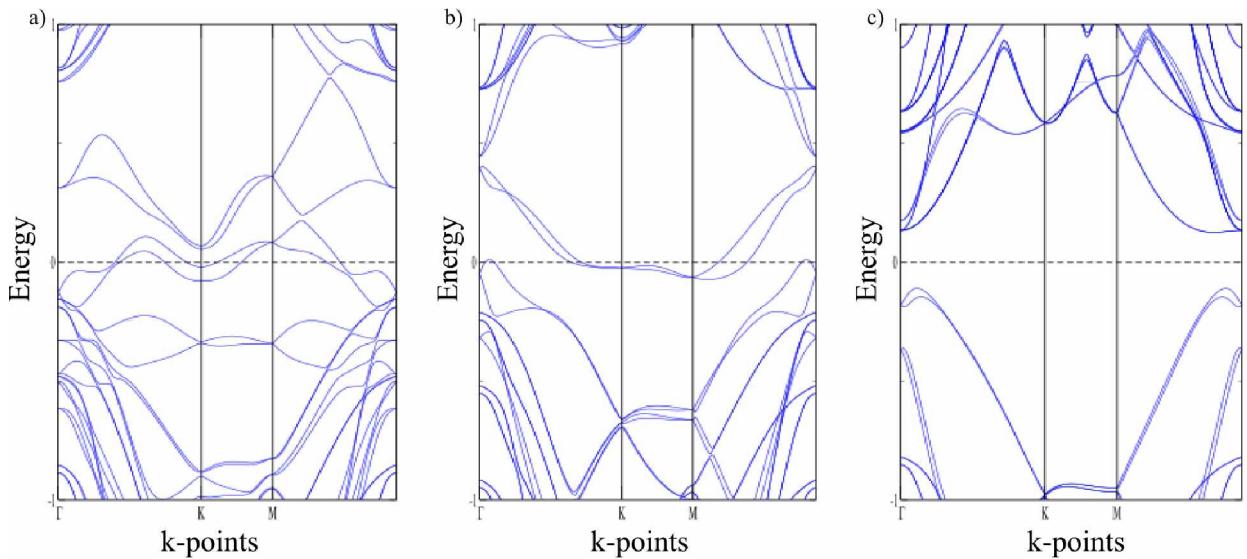


Figura 4.15: Bandas de energia da configuração Delta-2 com quantidades variadas de hidrogênio na superfície do substrato, sendo assim: 1H a), 3H b) e 4H c).

manecendo assim os estado metálicos. Com o intuito de verificar a origem do caráter metálico, adicionamos três hidrogênios aos sítios que inicialmente se ligavam com a bicamada, levando à banda da Figura 4.15 b) que ainda apresentava o persistente caráter metálico. Então tentamos isolar a bicamada, ocupando todos os sítios de ligação da superfície de Si com hidrogênio nos levando ao resultado apresentado na Figura 4.15 c), tal configuração apresenta também caráter topológico como esperado de uma folha isolada de Bi, para comprovar, calculamos via WCC conforme mostrado na Figura 4.16.

Portanto, conclui-se que a superfície de silício interage fortemente com os átomos da bicamada, e que a natureza do caráter metálico se dá em virtude disto. Tal fato pode ser claramente observado na Figura 4.15 c), pois ao cortar definitivamente a interação entre a bicamada e substrato, recupera-se o Gap de semicondutor além do caráter topológico da folha.

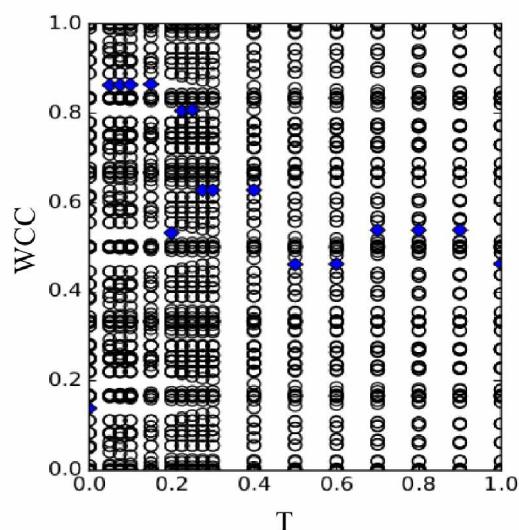


Figura 4.16: WCC calculados para a configuração Delta-2 com 4 átomos de hidrogênio na superfície do substrato , como o número de bandas que corta as transições do maior Gap entre os WCC é ímpar, trata-se de um isolante topológico.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho utilizamos cálculos de primeiros princípios, dentro da DFT, juntamente com cálculos de paridade e centros de Wannier. Estas ferramentas foram utilizadas para obter as geometrias mais estáveis, as propriedades eletrônicas, magnéticas e topológicas.

Através de cálculos em primeiros princípios via Teoria do Funcional da Densidade e análise de paridade das bandas, verificamos que a bicamada de bismuto é um isolante topológico com estados protegidos por simetria de inversão, fato que também confirmamos via funções de Wannier. Vale ressaltar, que o grande diferencial de nosso resultado está na origem de suas propriedades topológicas, tendo em vista que a ref. [40] afirma que elas são advindas do ponto Γ e não do ponto M conforme mostramos em nossos resultados.

Outro resultado substancial de nosso trabalho, se trata da investigação dos efeitos de spin órbita na adsorção de Bi em Si(111) levando em consideração tais efeitos na DFT. Com tal ferramenta em mãos, verificamos que a fase conhecida como Milkstool se mantém como a mais estável via cálculos *ab initio*, distanciando-se ainda mais do ponto de vista energético das outras fases, estando em total acordo com as ref. [12, 13]. Após avaliar a estabilidade, analisamos o efeito do acoplamento Spin Órbita nas bandas da fase mais estável verificando que nenhuma mudança relevante é apresentada na eletrônica do sistema. Após obtermos tais resultados sobre a estrutura Milkstool, utilizamos ela como substrato para reconstrução da bicamada de Bismuto e confirmamos que o conjunto camada-substrato apresenta caráter fortemente metálico, que impossibilitaria o uso desta estrutura como dispositivo lógico.

Por fim após adsorvermos Bi em *Si(111) – 2 × 2* verificamos através da DFT que o caráter metálico proveniente do Bismuto na superfície *Si(111)-2x2* se dá em virtude da forte interação do substrato com a folha, que resulta em maior stress nas ligações da bicamada .

6 Apêndice

6.1 Operador Time Reversal

Definiremos aqui o operador Time Reversal (TR) [32] θ como um operador que leva de $t \mapsto -t$, de modo que comute com qualquer simetria espacial mas altera a direção das variáveis dependentes do tempo, como o momento linear, ou seja:

$$\theta \hat{x} \theta^{-1} = \hat{x} \quad \theta \hat{p} \theta^{-1} = -\hat{p}. \quad (6.1)$$

Agora aplicaremos a transformação Time Reversal no comutador de \hat{x} com \hat{p} para investigar a natureza do operador

$$\theta [\hat{x}, \hat{p}] \theta^{-1} = [\theta \hat{x} \theta^{-1}, \theta \hat{p} \theta^{-1}] = -[\hat{x}, \hat{p}] = -i\hbar. \quad (6.2)$$

Assim, temos que

$$\begin{aligned} \theta i\hbar \theta^{-1} &= -i\hbar, \\ \theta i \theta^{-1} &= -i. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Podemos inferir que há um termo de conjugação complexa K associado ao operador de reversão temporal, dessa forma escreveremos o operador de reversão temporal como

$$\theta = UK. \quad (6.4)$$

Onde U é um operador unitário, como estamos interessados em sistemas eletrônicos, aplicaremos o operador em nas matrizes de Pauli

$$\theta \sigma_\beta \theta^{-1} = -\sigma_\beta, \quad (6.5)$$

onde $\beta = (x, y, z)$ são índices das matrizes de Pauli. Temos então mais uma dica de como podemos atuar os operadores de reversão temporal, tendo em vista que

$$\sigma_y \sigma_x \sigma_y = -\sigma_x, \quad (6.6)$$

$$\sigma_y \sigma_y \sigma_y = +\sigma_y, \quad (6.7)$$

$$\sigma_y \sigma_z \sigma_y = -\sigma_z. \quad (6.8)$$

Como σ_y é puramente imaginária e σ_z e σ_x são matrizes reais, podemos inferir então

$$\theta = i\sigma_y K; \quad \theta^{-1} = -i\sigma_y K. \quad (6.9)$$

Consideremos agora um autoestado $|\hat{n} \cdot \vec{S}, +\rangle$ de $\hat{n} \cdot \vec{S}$ com autovalor $+\frac{\hbar}{2}$

$$|\hat{n} \cdot \vec{S}, +\rangle = e^{\frac{iS_z\alpha}{\hbar}} e^{\frac{iS_y\beta}{\hbar}} |+\rangle, \quad (6.10)$$

$$\theta |\hat{n} \cdot \vec{S}, +\rangle = \theta e^{\frac{iS_z\alpha}{\hbar}} e^{\frac{iS_y\beta}{\hbar}} \theta^{-1} \theta |+\rangle. \quad (6.11)$$

Onde α e β são as projeções de n nos ângulos polar e azimutal respectivamente. Podemos notar a transformação time reversal aplicada nas exponencias levam à elas mesmas, mas por definição, o operador de reversão temporal deve inverter os autovalores associados à variações temporais, portanto $\theta |\hat{n} \cdot \vec{S}, +\rangle = |\hat{n} \cdot \vec{S}, -\rangle$ logo:

$$\theta |\hat{n} \cdot \vec{S}, +\rangle = e^{\frac{iS_z\alpha}{\hbar}} e^{\frac{iS_y\beta}{\hbar}} \theta |+\rangle = |\hat{n} \cdot \vec{S}, -\rangle. \quad (6.12)$$

Para que $\hat{n} \cdot \vec{S}$ na equação acima, tenha como autovalor $-\frac{\hbar}{2}$ devemos impor

$$\theta |\hat{n} \cdot \vec{S}\rangle = e^{\frac{iS_z\alpha}{\hbar}} e^{\frac{iS_y(\beta+\pi)}{\hbar}} |+\rangle. \quad (6.13)$$

Logo:

$$\theta = e^{\frac{iS_y(\pi)}{\hbar}} = i\sigma_y K. \quad (6.14)$$

Também podemos concluir por aplicação direta de θ^2 que

$$\theta^2 = -1. \quad (6.15)$$

Podemos por meio disso estabelecer a seguinte relação

$$\theta^\dagger = -\theta^2 \theta^\dagger = -\theta. \quad (6.16)$$

Portanto, aplicando o produto escalar entre os autoestados $|\psi\rangle$ e $\theta|\psi\rangle$ temos

$$\langle\psi|(\theta|\psi\rangle) = (\langle\psi|\theta^\dagger)|\psi\rangle = -\langle\psi|\theta|\psi\rangle = 0. \quad (6.17)$$

Portanto podemos concluir que tais estados, apesar de possuírem os mesmos autovalores de energia nos leva à funções de onda diferentes, provando dessa forma a chamada degenerescência de Kramers para todo Hamiltoniano invariante por reversão temporal.

6.2 Operador Paridade

Definiremos nessa sessão o operador paridade de tal modo que leve às coordenadas espaciais de $r \rightarrow -r$ e seja unitário. Assim, temos que

$$P|\psi(x)\rangle = |\psi(-x)\rangle. \quad (6.18)$$

De modo

$$\begin{aligned} \langle\psi(x)|P^\dagger \hat{x} P|\psi(x)\rangle &= \langle\psi(-x)|\hat{x}|\psi(-x)\rangle = -x, \\ P^\dagger \hat{x} P &= -\hat{x}. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Temos que P aplicado duplamente ao mesmo estado deve levar exatamente ao estado original, portanto concluímos que

$$P^2 = 1. \quad (6.20)$$

Consequentemente P é um operador hermitiano e seus autovalores podem ser apenas $+1$ ou -1 .

Referências Bibliográficas

- [1] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, and A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene,” *nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [3] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, “Topological insulators in bi₂se₃, bi₂te₃ and sb₂te₃ with a single dirac cone on the surface,” *Nature physics*, vol. 5, no. 6, pp. 438–442, 2009.
- [4] J. E. Moore, “The birth of topological insulators,” *Nature*, vol. 464, no. 7286, pp. 194–198, 2010.
- [5] T. Zhang, P. Cheng, W.-J. Li, Y.-J. Sun, G. Wang, X.-G. Zhu, K. He, L. Wang, X. Ma, X. Chen, *et al.*, “Superconductivity in one-atomic-layer metal films grown on si (111),” *Nature Physics*, vol. 6, no. 2, pp. 104–108, 2010.
- [6] H. Liu, H. Yuan, N. Fukui, L. Zhang, J. Jia, Y. Iwasa, M. Chen, T. Hashizume, T. Sakurai, and Q. Xue, “Growth of topological insulator bi₂te₃ ultrathin films on si (111) investigated by low-energy electron microscopy,” *Crystal Growth & Design*, vol. 10, no. 10, pp. 4491–4493, 2010.
- [7] H. Li, Z. Wang, X. Kan, X. Guo, H. He, Z. Wang, J. Wang, T. Wong, N. Wang, and M. H. Xie, “The van der waals epitaxy of bi₂se₃ on the vicinal si (111) surface: an approach for preparing high-quality thin films of a topological insulator,” *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 10, p. 103038, 2010.
- [8] E. Aktürk, O. U. Aktürk, and S. Ciraci, “Single and bilayer bismuthene: Stability at high temperature and mechanical and electronic properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 014115, Jul 2016.
- [9] S. Glass, F. Reis, M. Bauernfeind, J. Aulbach, M. R. Scholz, F. Adler, L. Dudy, G. Li, R. Claessen, and J. Schäffer, “Atomic-scale mapping of layer-by-layer hydrogen etching and passivation of sic (0001) substrates,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 19, pp. 10361–10367, 2016.
- [10] R. R. Q. Freitas, R. Rivelino, F. de Brito Mota, C. M. C. de Castilho, A. Kakanakova-Georgieva, and G. K. Gueorguiev, “Topological insulating phases in two-dimensional bismuth-containing single layers preserved by hydrogenation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 41, pp. 23599–23606, 2015.

- [11] L. Chen, Z. Wang, and F. Liu, “Robustness of two-dimensional topological insulator states in bilayer bismuth against strain and electrical field,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 23, p. 235420, 2013.
- [12] T. Schmidt, R. Miwa, and G. Srivastava, “STM images and energetics of the bi-covered $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ reconstructed Si(111) surface,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 34, pp. 629–631, 062004.
- [13] T. M. Schmidt, R. H. Miwa, and G. P. Srivastava, “Bi covered si(111) surface revisited,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, April 2003.
- [14] E. Frantzeskakis, S. Pons, and M. Grioni, “Band structure scenario for the giant spin-orbit splitting observed at the bi/si (111) interface,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 8, p. 085440, 2010.
- [15] K. Wan, T. Guo, W. Ford, and J. Hermanson, “Initial growth of bi films on a si (111) substrate: Two phases of $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ low-energy-electron-diffraction pattern and their geometric structures,” *Physical Review B*, vol. 44, no. 7, p. 3471, 1991.
- [16] K. Burke *et al.*, “The abc of dft,” *Department of Chemistry, University of California*, 2007.
- [17] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542–548, Cambridge Univ Press, 1927.
- [18] E. Fermi, “Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorita dell'atome,” *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, no. 602-607, p. 32, 1927.
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [22] S. R. B. d. B. R. J. . P. M. J. Cunha, S.S.d., *ESTUDO DE IMPUREZA DE EURÓPIO EM PbSe E PbTe. UMA INVESTIGAÇÃO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS*.
- [23] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, p. 1494, 1979.
- [24] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Physical review B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991.
- [25] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Physical Review B*, vol. 41, no. 11, p. 7892, 1990.
- [26] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [27] J. Slater, “Wave functions in a periodic potential,” *Physical Review*, vol. 51, no. 10, p. 846, 1937.

- [28] G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical methods for physicists international student edition*. Academic press, 2005.
- [29] G. Kresse and J. Hafner, “Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 6, no. 40, p. 8245, 1994.
- [30] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Physical review B*, vol. 54, no. 16, p. 11169, 1996.
- [31] M. V. Berry, “Quantal phase factors accompanying adiabatic changes,” in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 392, pp. 45–57, The Royal Society, 1984.
- [32] B. A. Bernevig and T. L. Hughes, *Topological insulators and topological superconductors*. Princeton University Press, 2013.
- [33] C. Pauly, *Strong and Weak Topology Probed by Surface Science: Topological Insulator Properties of Phase Change Alloys and Heavy Metal Graphene*. Springer, 2016.
- [34] L. Fu and C. L. Kane, “Time reversal polarization and a \mathbb{Z}_2 adiabatic spin pump,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 19, p. 195312, 2006.
- [35] A. A. Soluyanov and D. Vanderbilt, “Computing topological invariants without inversion symmetry,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 23, p. 235401, 2011.
- [36] Y. Hatsugai, “Chern number and edge states in the integer quantum hall effect,” *Physical review letters*, vol. 71, no. 22, p. 3697, 1993.
- [37] L. Fu and C. L. Kane, “Topological insulators with inversion symmetry,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 4, p. 045302, 2007.
- [38] Y. Liu and R. E. Allen, “Electronic structure of the semimetals bi and sb,” *Physical Review B*, vol. 52, no. 3, p. 1566, 1995.
- [39] E. N. Lima, *Estudo dos efeitos de confinamento quantico em semicondutores magneticos e isolantes topologicos*. Universidade Federal de Uberlândia., 2014.
- [40] Z.-Q. Huang, F.-C. Chuang, C.-H. Hsu, Y.-T. Liu, H.-R. Chang, H. Lin, and A. Bansil, “Nontrivial topological electronic structures in a single bi (111) bilayer on different substrates: A first-principles study,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 16, p. 165301, 2013.
- [41] M. Chan and G. Ceder, “Efficient band gap prediction for solids,” *Physical review letters*, vol. 105, no. 19, p. 196403, 2010.