

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**

**Augusto de Lelis Araújo**

***Isolantes topológicos protegidos por simetria  
cristalina***

**Uberlândia  
2018**

**Augusto de Lelis Araújo**

***Isolantes topológicos protegidos por simetria  
cristalina***

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

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

**Uberlândia  
2018**

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

---

A659i      Araújo, Augusto de Lelis, 1989-  
2018      Isolantes topológicos protegidos por simetria cristalina / Augusto de  
Lelis Araújo. - 2018.  
145 f. : il.

Orientador: Tomé Mauro Schmidt.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa  
de Pós-Graduação em Física.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.788>  
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Materiais isolantes - Teses. 3. Filmes  
monomoleculares - Teses. I. Schmidt, Tomé Mauro. II. Universidade  
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III.  
Título.

---

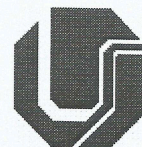
CDU: 53

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262





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



AUGUSTO DE LELIS ARAÚJO

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

Uberlândia, 17 de Julho de 2018.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla  
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Gerson ferreira Junior  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela  
Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. Ricardo Wagner Nunes  
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG



## Dedicatória

*“Dedico esta Tese a minha namorada, futura noiva e esposa, Lígia Carolina Borges Faria, por sempre estar ao meu lado, me apoiar e ser fiel em todos os momentos. A esta incrível mulher, que será minha companheira pelo resto de minha vida.”*

## Agradecimentos

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

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

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

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

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

## Resumo

O principal objetivo deste trabalho é investigar propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas de uma nova classe de materiais denominada Isolantes Cristalinos Topológicos), presente nos semicondutores da família IV-VI (PbSe, PbTe e SnTe). Começamos estudando as propriedades de bulk de sistemas não-triviais topológicos bidimensionais e tridimensionais. Em seguida, nanoestruturas de tamanho finito compostas de nanofitas e empilhamento de monocamadas foram abordadas. Interfaces topológicas/triviais nanoestruturadas são de grande interesse para potenciais aplicações tecnológicas, bem como para a caracterização dos estados topologicamente protegidos de interface. A monocamada de PbSe tem sido usada como nosso modelo não-trivial bidimensional protegido por simetria cristalina. Nós investigamos os efeitos de distintas terminações de bordas nas propriedades dos estados topológicos. Ao cortar a monocamada em duas diferentes direções cristalográficas, ela nos fornece cinco distintas configurações de fita. Demonstramos que, embora a classificação topológica de um isolante seja uma propriedade de bulk, a simetria distinta das terminações de borda determinam as propriedades dos estados topológicos. Nossos resultados também revelam uma proteção topológica adicional, induzida pela simetria não-simórfica, impondo um cruzamento de Dirac para nanofitas de largura estreita. Esta proteção não pode ser prevista pela classificação topológica do bulk, já que o bulk possui simetria simórfica. A Monocamada e o bulk tridimensional de SnTe apresentam fases não triviais, protegidas por simetria cristalina. Nossos cálculos mostram uma evolução não-monotônica do gap de banda, através do empilhamento de monocamadas de SnTe, que foi explicado com base na simetria do empilhamento. Verificamos que o empilhamento ímpar é simórfico, enquanto que o empilhamento par possui simetria não-simórfica. Para poucas monocamadas, demonstramos que a simetria do sistema determina sua ordem topológica. Além disso, os estados topologicamente protegidos são fortemente afetados pela simetria do empilhamento. A metodologia utilizada neste trabalho é uma combinação de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade e Hamiltonianas efetivas baseado na análise da teoria de grupos. Construímos um modelo de baixa energia, usando uma base extraída dos resultados *ab-initio*. Nossa combinação de primeiros princípios e hamiltonianos dependentes do grupo espacial, fornece uma ferramenta poderosa que pode ser estendida a outros sistemas de tamanho finito.

**Palavras-Chave:** isolante topológico, topologia, simetria cristalina, estrutura eletrônica, estados de superfície, SnTe, PbSe, PbTe, monocamada, nanofita, empilhamento, DFT, teoria de grupos, método dos invariantes, hamiltoniana efetiva.



## Abstract

The main purpose of this work is to investigate structural, electronic and topological properties of a new class of materials called Topological Crystalline Insulators, present in the semiconductors of the IV-VI family (PbSe, PbTe and SnTe). We start by studying the bulk properties of two- and three-dimensional topological non-trivial systems. Then finite-sized nanostructures composed of nanoribbons and stacking of monolayers have been addressed. Nanostructured topological/trivial interfaces are of great interest for potential technological applications, as well the characterization of the interface protected topological states. PbSe monolayer has been used as our two-dimensional non-trivial model protected by crystal symmetry. We investigate the effects of distinct termination edges on the topological state properties. By cutting the monolayer in two distinct crystallographic directions, it provides us with five distinct tape configurations. We demonstrate that, although the topological classification of an insulator is a bulk property, the distinct termination edge symmetry dictates the properties of the topological states. Our results also reveal an additional topological protection, induced by nonsymmorphic symmetry, demanding a Dirac crossing for nanoribbons of narrow width. This protection could not be predicted by the topological classification of the bulk, since the bulk has symmorphic symmetry. Monolayer and three-dimensional bulk SnTe present non-trivial phases, protected by crystal symmetry. Our calculations show a non-monotonic evolution of the band gap, by stacking SnTe monolayers, that has been explained based on the symmetry stacking. We verify that odd stacking is symmorphic, while even stacking has nonsymmorphic symmetry. For few monolayers we demonstrate that the proper symmetry of the system dictates its topological order. Also the topological protected states are strongly affected by the proper slab symmetry. The methodology used in this work is a combination of first principles based on the density functional theory and effective Hamiltonians based on the group theory analysis. We construct a low energy model, using a base extracted from *ab-initio* results. Our combined first principles and space-group-dependent hamiltonian provides a power tool that can be extended to other finite-sized systems.

**Keywords:** topological insulator, topology, crystalline symmetry, electronic structure, surface states, SnTe, PbSe, PbTe, monolayer, nanoribbon, stacking, DFT, group theory, invariants method, effective Hamiltonian.

## Sumário

<b>Dedicatória</b> .....	I
<b>Agradecimentos</b> .....	II
<b>Resumo</b> .....	III
<b>Abstract</b> .....	IV
<b>Sumário</b> .....	V
<b>Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 1: Isolantes Topológicos</b> .....	4
1.1 Teoria de Bandas e o Estado isolante.....	4
1.2 Topologia .....	5
1.3 Efeito Hall.....	7
1.4 Efeito Hall Quântico .....	7
1.5 Topologia não-trivial na presença da simetria de reversão temporal.....	10
1.5.1 Simetria de Reversão Temporal .....	12
1.5.2 Estados de borda topologicamente protegidos .....	14
1.6 Invariante Topológico .....	16
1.6.1 Aproximação Adiabática .....	16
1.6.2 Fase de Berry .....	18
1.6.3 Transporte Adiabático .....	21
1.6.4 Polarização elétrica.....	22
1.6.5 Invariante Topológico - Índice $Z_2$ .....	24
1.6.6 Invariante para sistemas com simetria de inversão .....	28
1.6.7 Invariante Topológico em um TCI .....	29
<b>Capítulo 2: Teoria do Funcional da Densidade – DFT</b> .....	30
2.1 Equação de Schrödinger.....	30
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer .....	32
2.3 DFT – Teoria do Funcional da Densidade .....	32
2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn ( <i>HK</i> ).....	33
2.4 Equações de Kohn-Sham ( <i>KS</i> ).....	36
2.5 Aproximações para o termo de troca e correlação .....	39
2.5.1 Aproximação da Densidade Local - LDA .....	39
2.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA.....	40
2.6 Funções de Base – Expansão dos Orbitais de KS .....	40

2.7 Método do Pseudo-potencial.....	42
2.8 Método PAW .....	44
<b>Capítulo 3: Teoria de Grupos.....</b>	<b>45</b>
3.1 Definições e Conceitos Matemáticos Básicos .....	45
3.2 Grupos e suas Representações .....	49
3.3 Aplicação da Teoria de Grupos em Física .....	53
3.3.1 Propriedades de Simetria no Espaço Real .....	54
3.3.2 Propriedades de Simetria no Espaço Recíproco.....	57
3.3.3 Spin $\frac{1}{2}$ e Grupo-Duplo .....	60
<b>Capítulo 4: Estrutura Eletrônica – Compostos IV-VI .....</b>	<b>63</b>
4.1 Bulk (Sistema Infinito 3D).....	63
4.2 Monocamada (Sistema Infinito 2D).....	67
4.3 Comparação e Análise das Nanofitas [110] de PbSe, PbTe e SnTe .....	71
<b>Capítulo 5: Nanofitas de PbSe (TCI 2D) .....</b>	<b>75</b>
5.1: Análise e Modelo por Teoria de Grupos.....	75
5.1.1 Construção da Base .....	77
5.1.2 Nanofitas dos Tipos A, B, C e D .....	80
5.1.3 Nanofita não-simórfica do Tipo E.....	84
5.1.4 Hamiltonianas Efetivas.....	91
5.2: Análise por Primeiros Princípios .....	95
5.2.1 Efeito das Diferentes Terminações de Borda sobre os Estados Topológicos.....	95
5.2.2 Cálculo do Auto-Valor Espelho e Proteção Topológica dos Estados de Borda .....	99
5.2.3 Comparação entre os Dados <i>ab-initio</i> e os Modelos Efetivos.....	102
5.3 Conclusão Parcial.....	103
<b>Capítulo 6: Empilhamentos de SnTe (TCI 3D) .....</b>	<b>104</b>
6.1: Análise por Primeiros Princípios .....	107
6.1.1 Análise dos estados de superfície topologicamente protegidos.....	112
6.2: Análise e Modelo por Teoria de Grupos.....	114
6.2.1 Construção da Base .....	115
6.2.2 Empilhamento semi-infinito .....	116
6.2.3 Empilhamentos finitos.....	118
6.3 Conclusão Parcial.....	130
<b>Conclusões Gerais.....</b>	<b>132</b>
<b>Referências .....</b>	<b>133</b>



## Introdução

Os materiais isolantes podem ser classificados por meio da topologia em duas distintas classes: trivial e não-trivial. Nesta classificação, dois isolantes são topologicamente equivalentes, caso possam ser deformados adiabaticamente um no outro sem fechar o gap de energia, enquanto certas simetrias sejam respeitadas<sup>1</sup>. Os isolantes não-triviais também chamados de materiais topológicos, formam uma nova fase quântica da matéria, com propriedades físicas exóticas nunca antes observadas, e que podem ser empregadas em inovadoras aplicações tecnológicas<sup>2</sup>.

A classificação topológica de um estado quântico é determinada pelo caráter da sua função de onda, o qual é especificado por meio de um invariante topológico, sendo este uma quantidade discreta e que permanece inalterada quando o sistema sofre alguma deformação adiabática<sup>3</sup>. Os invariantes topológicos usualmente são obtidos por meio de uma análise do Pfafiano das funções de Bloch dos estados de valência<sup>3</sup>, o qual também pode ser realizado através dos centros de carga das funções híbridas de Wannier como proposto por Vanderbilt<sup>4</sup>.

O que torna esta classificação altamente relevante experimentalmente é a chamada correspondência bulk-fronteira<sup>5</sup>, sendo frequentemente tomada como uma propriedade definidora da topologia não-trivial de um material. Esta correspondência ocorre na interface que separa estados isolantes com diferentes ordens topológicas. Nesta região as Hamiltonianas que descrevem ambos os estados não podem ser conectados adiabaticamente, ocasionando em um processo de fechamento do gap de energia, para que ocorra a alteração do invariante topológico, e dando origem ao aparecimento de estados condutores de fronteira do tipo de Dirac. Experimentalmente a topologia não-trivial destes materiais, pode ser confirmada por meio da espectroscopia de fotoemissão resolvida no ângulo (ARPES)<sup>6</sup>.

Embora Thouless, Kosterlitz e Haldane já tivessem utilizado desde a década de 70 e 80 a topologia algébrica para entender alguns fenômenos da física<sup>7,8,9</sup>, como por exemplo, o efeito hall quântico, um dos primeiros a ser caracterizado como topologicamente não-trivial<sup>8,10</sup>. Por muito tempo acreditou-se que esta classificação existiria apenas em sistemas bidimensionais sob condições extremas (altos campos magnéticos e baixas temperaturas). No entanto esta ideia mudou após a previsão teórica de uma fase não-trivial na ausência de campos magnéticos denominada de isolante topológico (IT)<sup>3,11</sup>, seguido posteriormente da descoberta em 2007<sup>12,13</sup> e em 2009<sup>14</sup> dos primeiros materiais IT 2D e 3D, respectivamente. A realização concreta das fases topológicas em materiais rendeu a Thouless, Haldane e Kosterlitz o Prêmio Nobel de física no ano de 2016.

O IT diferentemente do estado Hall quântico, preserva a simetria de reversão temporal  $\Theta$ , sendo caracterizado pelo invariante topológico chamado de número de Chern ou índice  $Z_2^{3,13,15,16,2,5,17}$ . Os materiais IT confirmados até o momento são semicondutores, que devido à presença de uma forte interação spin-órbita apresentam um estreito gap invertido no bulk. Diferentemente ao que ocorre no grafeno, os estados de superfície dos TIs são spin polarizados e não podem sofrer o processo de retroespalhamento, uma vez que não existe estado disponível para que isso ocorra, permitindo desta forma o transporte de carga e de spin sem dissipação. Outra diferença é que estes estados são protegidos de desordem fraca e interações pela simetria de reversão temporal do sistema<sup>17</sup>, não podendo ser destruídos caso o material sofra alguma alteração de forma contínua e infinitesimal em suas propriedades. Em outras palavras, estes estados sempre estarão presentes, a menos que esta simetria seja quebrada.

Essas propriedades fazem com que os TIs sejam materiais mais promissores que o grafeno para aplicações tecnológicas, como na eletrônica de baixo consumo de energia, spintrônica, computação quântica, e na construção de dispositivos de alta velocidade (devido a elevada mobilidade dos seus portadores de carga). A busca por sistemas com estados de borda topologicamente não-triviais, tornou-se desta forma um tema importante e de intensa pesquisa na física da matéria condensada, muitos estudos têm sido focados na investigação das propriedades destes estados protegidos. Entretanto, visando aplicações práticas, estamos apenas no início do processo. Por exemplo, um assunto ainda pouco conhecido e em discussão no presente momento é como os estados topológicos são afetados quando interfaciados com um isolante trivial<sup>18</sup>, sendo esta uma exigência indispensável para a construção de dispositivos.

A descoberta do TI foi apenas o começo, chamando à atenção para um conceito mais amplo, o das fases topológicas protegidas pela simetria (SPT)<sup>19</sup>, os quais exibem características topológicas que dependem crucialmente da presença de uma simetria no sistema (no caso do TI a simetria de reversão temporal). Entretanto, caso esta simetria seja quebrada no sistema, a fase SPT será deformada adiabaticamente a uma fase trivial (por exemplo, um isolante atômico), levando a uma abertura do gap.

A pesquisa por outras fases SPT tem atraído muita atenção, tanto teórica quanto experimental. Neste contexto, uma nova fase que apresenta estados metálicos protegidos pela simetria cristalina do sistema (simetrias de inversão, espelho e etc.) foi descoberta é denominada de Isolante Topológico Cristalino (TCI)<sup>20</sup>. Esta simetria adicional promove o aparecimento de múltiplos cones de Dirac nas fronteiras. O estado TCI é definido por meio de um invariante topológico denominado de número espelho de Chern e associado ao auto-valor do operador de simetria do sistema<sup>1</sup>. A procura sistemática por um material TCI requer a

classificação das estruturas de banda topologicamente distintas dentro de cada classe cristalina. Dada a complexidade da cristalografia, a classificação completa dos TCI ainda não foi atingida, sendo uma área ativa de pesquisa.

Em um TCI, a quebra da simetria via engenharia de deformação ou por meio da aplicação de um campo elétrico, promove uma abertura do gap de energia na fronteira o qual é continuamente ajustável, levando a aplicações abrangentes em termoeletricidade, detecção do infravermelho e eletrônica modulável. O primeiro material definido como TCI foi o semicondutor SnTe<sup>21,22</sup>, posteriormente foi identificado que outros semicondutores da família IV-VI como o PbSe e o PbTe também suportam este estado<sup>23,24</sup>, sendo estes os materiais cujas propriedades serão analisadas ao longo deste trabalho.

Esta Tese está organizada da seguinte forma, no capítulo 1 realizamos uma descrição mais detalhada dos conceitos apresentados acima e que são necessários para a compreensão dos materiais topológicos, bem como a teoria envolvida em sua descrição. Nos capítulos 2 e 3 é descrita a metodologia teórica envolvida tanto na simulação computacional do sistema (teoria do funcional da densidade), como na construção dos modelos efetivos utilizados para um melhor entendimento dos processos físicos envolvidos (teoria de grupos). Finalmente nos capítulos 4, 5 e 6 efetuamos a investigação das propriedades eletrônicas, estruturais e topológicas dos sistemas de interesse neste estudo, ou seja, as nanofitas e empilhamentos dos TCIs PbSe, PbTe e SnTe. Ao final dos capítulos 5 e 6 temos uma conclusão parcial acerca dos resultados obtidos, e posteriormente uma seção dedicada a conclusão geral deste trabalho.



# Capítulo 1: Isolantes Topológicos

Começaremos este capítulo com uma revisão sobre a teoria de bandas e o estado isolante, seguindo por uma introdução acerca do conceito de topologia, de forma a estabelecermos as diferenças entre os isolantes comuns e uma nova classe de materiais denominados de isolantes topológicos. Ao final do capítulo será realizada uma análise dos principais conceitos envolvidos na teoria dos materiais topológicos, até obtermos o invariante que os caracterizam.

## 1.1 Teoria de Bandas e o Estado isolante

A teoria de bandas descreve os estados eletrônicos, ao explorar a simetria translacional do sistema no espaço dos momentos cristalinos  $\vec{k}$  (espaço recíproco) no interior de sua 1ª Zona de Brillouin<sup>25</sup>. Esta análise é realizada através da equação de Schrödinger:  $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi_{n,k}(\vec{r}) = E_{n,k}\psi_{n,k}(\vec{r})$ , onde o potencial  $V(\vec{r})$  apresenta a simetria da rede cristalina a ser analisada (devido a sua invariância translacional), e o termo entre colchetes é denominado de operador Hamiltoniano de Bloch  $H$ , onde  $H(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{R})$ . Por meio de sua resolução, obtemos os auto-valores  $E_{n,k}$  da função de onda de Bloch  $\psi_{n,k}(\vec{r})$ , ou seja, as energias que variam continuamente com o vetor de onda  $k$  para formar uma banda rotulada pelo índice  $n$ . A estrutura de bandas é composta pelo conjunto de todas as bandas, onde os distintos  $E_{n,k}$  se encontram localizados no interior da 1ª ZB. De acordo com o teorema de Bloch<sup>25</sup>, a função de onda  $\psi_{n,k}(\vec{r})$  deve corresponder a uma função  $u_{n,k}(\vec{r})$  que possui a periodicidade da rede cristalina  $|u_{n,k}(\vec{r})\rangle = |u_{n,k}(\vec{r} + \vec{R})\rangle$ , multiplicada por uma onda plana, ou seja,  $|\psi_{n,k}(\vec{r})\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |u_{n,k}(\vec{r})\rangle$ .

Na estrutura de bandas, os elétrons irão preencher primeiramente os estados de menor energia, até alcançar o estado ocupado de mais alta energia chamado de nível ou energia de Fermi. Caso a banda esteja parcialmente ocupada no nível de Fermi, teremos um estado metálico, onde um campo externo ao ser aplicado sobre o sistema, forçará os portadores de carga a se afastarem da posição de equilíbrio e adquirir uma quantidade de movimento total diferente de zero, formando dessa forma um fluxo de corrente elétrica<sup>26</sup>. Entretanto, caso a banda esteja completamente cheia, e exista uma diferença de energia entre a banda de valência preenchida e a banda de condução desocupada, ou seja, um gap de energia, um campo externo fraco não conseguirá forçar os elétrons a se afastarem dos estados ocupados para formar um fluxo de corrente. Nessa situação, o tamanho do gap é tomado como uma linha divisória para classificar os materiais isolantes e semicondutores.

Um material será classificado como semicondutor, quando apresentar um pequeno valor do gap de energia ( $< 4\text{eV}$ ), de forma que os seus elétrons apresentaram uma maior facilidade para serem excitados da banda de valência para a de condução a temperaturas finitas, embora a banda totalmente preenchida não contribua para a condutividade elétrica à temperatura do zero absoluto. Em contrapartida, os materiais isolantes apresentam um valor elevado de gap, de forma que seus portadores de carga não são excitados a temperatura ambiente<sup>26</sup>.

Dando prosseguimento, traçaremos agora um histórico de algumas descobertas da física que cominaram na definição e posterior verificação dos materiais topológicos. Entretanto, para uma melhor compreensão, começaremos com um resumo do conceito de topologia.

## 1.2 Topologia

A Topologia é uma área da matemática considerada uma extensão da geometria, onde diferentes objetos podem ser agrupados em amplas classes (ou ordens) topológicas que se focam em distinções fundamentais entre as formas, sendo o principal conceito para este agrupamento a deformação suave do objeto. Por exemplo, duas formas geométricas podem ser agrupadas na mesma classificação topológica, caso sobre uma delas possa ser realizado um processo de deformação suave e contínuo, fazendo com que esta seja deformada na outra forma geométrica, entretanto, sem que ocorra o rasgo ou perfuração da superfície, ou seja, sem ocorrer nenhuma descontinuidade<sup>27</sup>. Nesse contexto, cada classificação topológica é caracterizada por um determinado invariante topológico, sendo este uma quantidade ou propriedade do sistema que permanece invariante durante o processo de deformação<sup>28</sup>. Nesta definição, podemos citar que a topologia de uma forma geométrica bidimensional é classificada através da contagem do número de “buracos” que estas possuem, correspondendo ao seu genus- $G$  também chamado de número de identificadores, o qual caracteriza o seu correspondente invariante topológico.

Como exemplo, citemos que a superfície de uma esfera é topologicamente equivalente à superfície de um cubo ou até mesmo de uma pirâmide, pois uma pode ser deformada suave e continuamente na outra sem rasgar a superfície, de forma que possuem o mesmo valor para o invariante topológico ( $G = 0$ ). Similarmente temos que uma xícara de café é topologicamente equivalente a um toróide, cujo processo de deformação encontra-se ilustrada na figura 1.2, ambas são caracterizadas por  $G = 1$ .

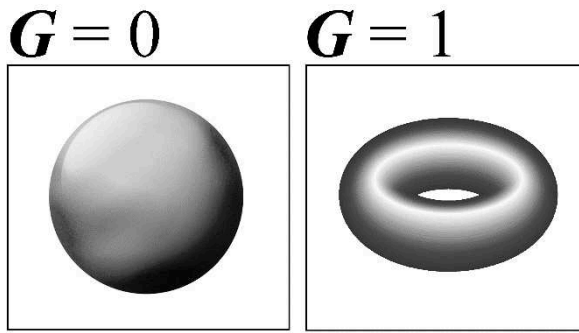


Figura 1.1: Caracterização topológica de uma forma geométrica de acordo com o seu genus ( $G$ ).

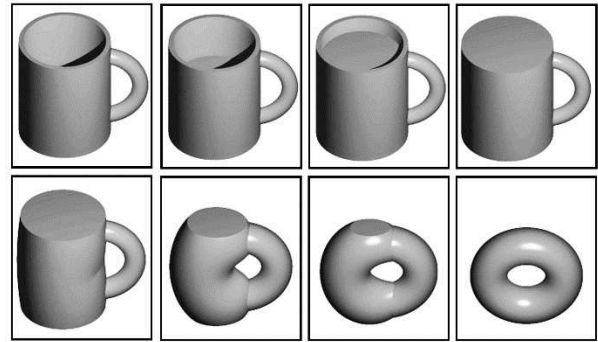


Figura 1.2: Ilustração esquemática do processo de deformação suave de uma xícara em um toróide. Figura extraída e adaptada a partir de um arquivo .gif (imagem animada) encontrado na página eletrônica: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Topologia\\_\(matemática\)](https://pt.wikipedia.org/wiki/Topologia_(matemática)) em 26/04/2018.

A generalização do conceito de topologia para um sistema físico, mais precisamente para o estado isolante, apresenta uma modificação conceitual, onde dois estados isolantes que sejam descritos por diferentes Hamiltonianas, podem ser classificados na mesma ordem topológica, caso sobre a Hamiltoniana de um desses estados isolantes possa ser empregada um processo de deformação adiabática, de forma que seja deformado na Hamiltoniana do outro sistema, entretanto sem que ocorra o fechamento do gap de energia. Nessa classificação, os materiais isolantes comuns, os semicondutores e até mesmo o vácuo (possuindo um gap de energia para a criação de um par elétron-pósitron, de acordo com a teoria quântica relativística de Dirac<sup>29</sup>) apresentam uma topológica denominada como trivial. Enquanto que os materiais que iremos analisar neste trabalho denominados de topológicos, são rotulados como não-triviais. Ambas as classificações são diferenciadas em função de um invariante topológico, o qual será melhor descrito e obtido na seção 1.6.5.

Uma importante consequência dessa definição, é que em uma interface que separe dois estados isolantes com diferentes topologias, um trivial e outro não-trivial, as Hamiltonianas que descrevem ambos os estados, não podem ser conectadas adiabaticamente uma com a outra e consequentemente não podem apresentar o mesmo valor para o invariante topológico. Nessa situação, deve ocorrer uma descontinuidade acompanhada de um processo de fechamento do gap de energia na interface, para que ocorra a alteração do invariante, ou em outras palavras, da ordem topológica, dando origem ao aparecimento de estados condutores de superfície. Essa característica é usualmente denominada de correspondência bulk-fronteira, sendo frequentemente utilizada tanto experimentalmente quanto em cálculos teóricos, para a constatação da topologia não-trivial de um material.



## 1.3 Efeito Hall

Como ponto de partida, mencionaremos o Efeito Hall (EH) descoberto no ano de 1879 por Edwin Hall<sup>30</sup>. Nesse efeito, uma amostra metálica é submetida à ação de um campo elétrico longitudinal  $\vec{E}$  e de um campo magnético perpendicular  $\vec{B}$ , resultando em uma diferença de potencial transversal, chamada de voltagem Hall. Esta voltagem é gerada pela força de Lorentz  $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$  experimentada pelos portadores de carga movimentando-se pela amostra, e resulta em um deslocamento destes entre suas extremidades, aonde os portadores com um determinado sinal irão se deslocar para uma das extremidades, enquanto a outra apresentará um acúmulo de cargas opostas (ver figura 1.3). Nesse efeito é verificado que a transversal condutividade Hall  $\rho_T$  apresenta um comportamento linear em função da variação do campo magnético aplicado.

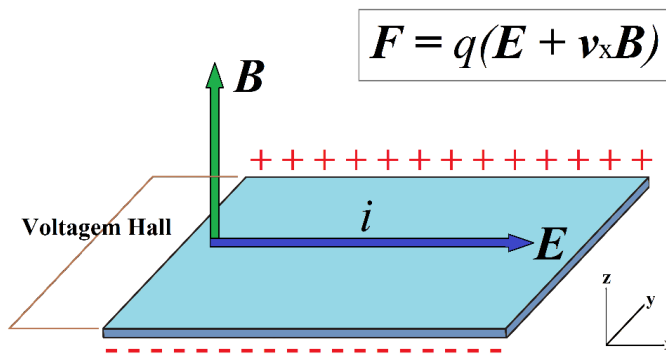


Figura 1.3: Diagrama da montagem experimental do efeito Hall.

## 1.4 Efeito Hall Quântico

Um século após a constatação do EH, K. von Klitzing, G. Dorda e M. Pepper verificaram experimentalmente em 1980 o efeito Hall Quântico (EHQ), através de uma amostra bidimensional de elétrons (MOSFET: Metal Oxide Semiconductor field-effect transistor) submetida a temperatura do hélio líquido ( $\approx 4K$ ) e intensos campos magnéticos (da ordem de  $15T$ )<sup>30</sup>. Neste efeito, verifica-se analogamente ao EH, que o interior da amostra se torna isolante, enquanto uma corrente passa a ser transportada ao longo de suas bordas, sendo o fluxo desta corrente unidirecional e não apresentando dissipação. Entretanto, diferentemente ao EH onde a condutividade transversal  $\rho_T$  apresenta um comportamento linear com a variação do campo magnético, constatou-se que no EHQ este é quantizado em patamares de  $e^2/h$ , ou seja,  $\rho_T = ne^2/h$  onde  $n$  é um número inteiro<sup>31</sup> (vide a figura 1.4), um resultado inesperado e não previsto classicamente, uma vez que ocorre em um fenômeno de muitos corpos para diferentes materiais, apesar das diferenças que se esperava que ocorresse entre as diversas amostras.

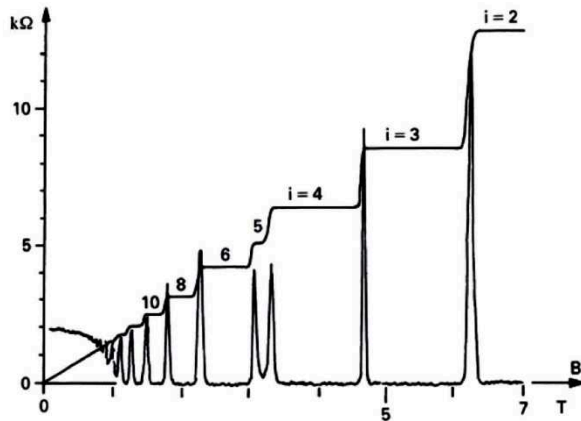


Figura 1.4: Gráfico experimental obtido por Klitzing, que demonstra a quantização da resistência Hall (essencialmente a variável recíproca da condutividade  $\rho$ ) em função do campo magnético aplicado. Os patamares correspondem a quantizada resistência transversal  $R_T = 1/\rho_T$ , enquanto os picos representam a resistência longitudinal  $R_L = 1/\rho_L$ . Figura extraída da página eletrônica: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1998/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1998/press.html) em 26/04/2018.

Além disso, devemos ressaltar que uma tarefa recorrente na física da matéria condensada, tem sido a descoberta e classificação de novas fases da matéria. Durante muito tempo esta classificação foi desempenhada por meio do conceito de quebra de simetria, em que uma transição de fase ocorre quando uma das simetrias do sistema físico é espontaneamente quebrada. A teoria que descreve transições de fase como estas denomina-se teoria de Landau, por meio do qual, diversas fases são bem descritas a tornando uma das grandes conquistas da física da matéria condensada<sup>32,33</sup>. Entretanto apesar de bem sucedida, foi descoberto um novo estado da matéria que não apresentava nenhuma quebra de simetria aparente e por isso não pode ser descrito por esta teoria, sendo este justamente o EHQ<sup>30</sup>.

Além de render a Klaus von Klitzing o prêmio Nobel de Física de 1985, o EHQ gerou uma demanda por explicações teóricas que englobassem a quantização da condutividade transversal, e como uma quantização tão robusta poderia se manifestar em experimentos realizados em circunstâncias variadas. A resposta a este problema se deu com a introdução da noção de topologia, ocorrendo inicialmente em 1981, com o experimento mental proposto por Robert Laughlin<sup>34</sup>, em que os patamares da transversal condutividade Hall foram explicados pelo fato deste constituir um invariante topológico do sistema, ou mais precisamente o inteiro  $n$  presente na sua expressão<sup>10</sup>. Em 1982, uma explicação equivalente para esta quantização foi proposta por D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale e M. den Nijs, a partir de cálculos baseados na fórmula da resposta linear de Nakano-Kubo<sup>8</sup>.

De acordo com o gráfico da figura 1.4 do experimento de Klitzing, que mede a resistividade ( $R = 1/\rho$ ) em função da variação do campo magnético, constata-se que enquanto a resistividade/condutividade transversal  $R_T/\rho_T$  estiver quantizada em um patamar ( $n$  bem definido), teremos para as quantidades longitudinais  $R_L \rightarrow 0$  ( $\rho_L \rightarrow \infty$ ), garantido a condução de corrente nas bordas. A mudança de  $R_T/\rho_T$  de um patamar para outro, somente ocorre quando a Hamiltoniana do sistema apresenta uma grande deformação (em função da variação do campo magnético), situação para o qual o invariante  $n$  deixará de ser bem definido. Uma vez que  $n$  é

um número inteiro, ele não pode mudar continuamente, portanto, um gráfico de  $n$  (ou de alguma variável proporcional a ele como  $R_T/\rho_T$ ) em função do campo magnético, deve apresentar-se estruturado na forma de patamares. Durante esta transição, a resistividade  $R_L$  tenderá a um valor máximo (equivalendo a um valor mínimo para a condutividade  $\rho_L$ ), de forma que a condução nas bordas será fortemente suprimida.

Como citado na seção 1.2, em uma interface que separe estados isolantes com diferentes topologias, as Hamiltonianas que descrevem ambos os estados não podem ser conectadas adiabaticamente, devendo ocorrer um processo de fechamento do gap de energia na interface, para que ocorra a alteração do invariante topológico (ordem topológica), ocasionando no aparecimento dos estados condutores de superfície. No EHQ, o material bidimensional está em contato com o vácuo de topologia trivial, de forma que a correspondência bulk-fronteira evidencia a topologia não-trivial do EHQ, sendo a responsável pela condução de corrente nas bordas. Para a situação em que os campos externos são removidos, ou então no processo de transição entre os patamares da condutividade, a condução de corrente se anula e consequentemente o sistema torna-se trivial.

Os estados de borda do EHQ, também podem ser analisados por meio de uma argumentação clássica. Em função da ação do campo magnético externo, os elétrons irão adquirir uma quantizada órbita circular, levando aos níveis de Landau com energia  $E_m = (m + \frac{1}{2})\hbar\omega_C$ , onde  $\omega_C$  é a frequência de ciclotron e  $m$  um número inteiro. Os níveis de Landau podem ser vistos como bandas de energia para os elétrons, e caso um determinado número destes níveis encontre-se preenchido e os restantes desocupados, um gap de energia irá separar estes estados, como em um isolante. Podemos imaginar que nas bordas do material os elétrons possuem um movimento distinto daquele em seu interior, uma vez que suas órbitas encontram a borda e não se fecham “pulando” para outra órbita (como esquematizado na figura 1.5). Estes saltos levam a estados metálicos que se propagam pela borda do sistema em apenas uma direção, uma vez que não existem estados propagando-se em sentido contrário, de forma que a condução de corrente ocorre sem espalhamento por impurezas e sem perda de energia na forma de calor (dissipação).

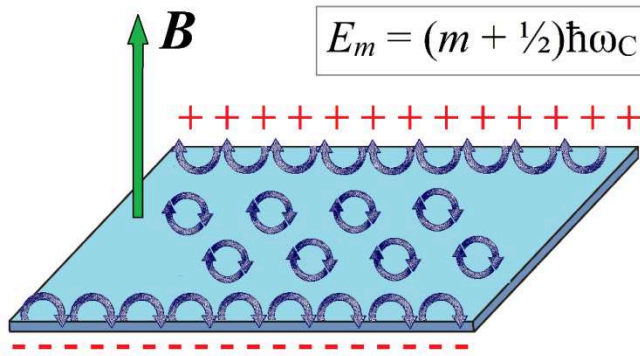


Figura 1.5: Esquema das órbitas de ciclotron dos elétrons, os quais são interrompidos nas bordas da amostra. Desta forma, os portadores de carga passam a conduzir sem dissipação em sentidos contrários em cada uma das bordas.

A partir do EHQ, uma nova forma de classificação dos materiais baseada na topologia do espaço de parâmetros da Hamiltoniana foi desenvolvida, possibilitando a previsão e posterior verificação de novas fases de sistemas quânticos.

## 1.5 Topologia não-trivial na presença da simetria de reversão temporal

Como o EHQ ocorre apenas quando um campo magnético intenso é aplicado, ele pertence a uma categoria topológica que explicitamente quebra a simetria de reversão temporal (vide a seção 1.5.1). Naturalmente, os físicos se perguntaram se a classificação topológica poderia ser estendida a sistemas que apresentariam esta simetria. Em 2004, Murakami aliou a simetria de reversão temporal e o acoplamento spin-órbita, onde os níveis de Landau dos elétrons ocorreriam devido a intrínseca interação SO sem a necessidade de um campo magnético externo, gerando o conceito de Isolante Hall Quântico de Spin, também denominado de Isolante Topológico (IT)<sup>35</sup>.

O conceito proposto por Murakami, inspirou Kane e Mele a aplicarem um modelo deste estado ao Grafeno<sup>11</sup>, enquanto Bernevig e Zhang investigaram a verificação deste efeito em materiais semicondutores<sup>12</sup>. Nenhum destes modelos foi realizado experimentalmente, mas tiveram grande importância em desenvolvimentos conceituais. No ano de 2006, Bernevig, Hughes e Zhang predisseram o primeiro IT 2D, por meio de poços quânticos de HgTe/CdTe<sup>5,13</sup>. Enquanto em 2007, Liang Fu e Kane afirmaram que a liga Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> seria um IT 3D<sup>16</sup> para uma faixa especial de x, o qual foi confirmado no ano seguinte por M. Z. Hasan, através da espectroscopia de fotoemissão com resolução angular (ARPES), uma medida experimental que possibilita a constatação dos estados topológicos de superfície<sup>6</sup>. Posteriormente, modelos de isolantes topológicos para os compostos Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> foram construídos como generalizações para o modelo de poço quântico tridimensional<sup>14</sup>.

O IT corresponde a uma nova fase quântica da matéria, observada em materiais que apresenta um forte acoplamento SO, o qual é de origem relativística e está associada à interação entre o momento de dipolo magnético de spin do elétron e o campo magnético interno do próprio átomo (uma consequência do momento angular orbital do elétron). Nestes materiais é a interação SO quem possibilita a existência das fases topologicamente não-triviais (ao promover a inversão do caráter de suas bandas de valência e condução) e que ainda preservam a simetria  $\Theta$ <sup>35</sup>. Desta forma através da classificação topológica, não podem ser conectados adiabaticamente com isolantes triviais ou mesmo materiais semicondutores, devido a sua ordem topológica não-trivial. Estes são materiais que apresentam um gap de energia nos estados de bulk (interior da amostra) como um isolante convencional, mas devido a correspondência bulk-fronteira possuem estados condutores de superfície.

A teoria envolvida nos isolantes topológicos permitiu a previsão e consequente verificação de novas propriedades físicas caracterizadas por excitações exóticas, devido a inserção dos termos topológicos nas equações de Maxwell. A compreensão e verificação destas excitações, atualmente corresponde a uma grande parte da pesquisa em materiais topológicos. Por exemplo, no IT 2D é predito a ocorrência de fracionalização de carga na borda, enquanto uma separação spin-carga ocorre no seio do material. Verifica-se também que uma carga carregada acima da superfície de um IT 3D irá induzir não apenas uma carga elétrica imagem, mas também um monopolo magnético imagem, estes dois monopolos formariam um objeto composto que obedece a uma estatística fracionária (anyons)<sup>36</sup>. Uma notável predição teórica relacionada aos isolantes topológicos, é que um supercondutor colocado sobre sua superfície possa dar origem ao aparecimento dos férmions de Majorana (cuja partícula é idêntica à anti-partícula), estes férmions previstos teoricamente são preditos para ocorrerem dentro dos vórtices de um supercondutor<sup>37,2</sup>.

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

Antes de iniciarmos a análise deste estado, realizaremos uma revisão sobre a simetria de reversão temporal  $\Theta$ , o qual desempenha um papel fundamental nesta fase quântica.

### 1.5.1 SIMETRIA DE REVERSÃO TEMPORAL

O termo reversão temporal associado a esta simetria, está relacionado a reversão do momento. Logo, torna-se evidente porque a ação de seu operador reverte operadores relacionados com movimento ( $\mathbf{S} \rightarrow -\mathbf{S}; \mathbf{J} \rightarrow -\mathbf{J}; \mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ ), enquanto mantém outros inalterados ( $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}$ ). Por meio desta relação, esperamos que o produto de dois operadores que são revertidos por este operador permaneça invariante ( $\mathbf{p}^2 \rightarrow \mathbf{p}^2; \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} \rightarrow \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$ )<sup>29</sup>.

Começamos analisando a ação da simetria de reversão temporal  $\Theta$  sobre um estado  $|\alpha\rangle$ , dado por  $|\alpha\rangle \rightarrow \Theta|\alpha\rangle$ , o qual equivale a dizer que se  $|\alpha\rangle$  representa um auto-estado do momento linear  $|\mathbf{p}\rangle$ , então  $\Theta|\alpha\rangle$  corresponderá a um auto-estado de  $|\mathbf{-p}\rangle$ . O operador de reversão temporal é anti-unitário, ou seja,  $\Theta = UK$ , em que  $K$  é o operador de conjugação complexa e  $U$  um operador unitário, sendo sua forma funcional para um sistema de spin  $\frac{1}{2}$  dada por<sup>29,2</sup>:

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

Na teoria dos Isolantes Topológicos, o operador de reversão temporal  $\Theta$  apresenta um papel de crucial importância, uma vez que a simetria ao qual é associado está intimamente relacionada a uma proteção topológica dos seus estados de superfície (seção 1.5.2), além de permitir a dedução do teorema de Kramer. Este teorema diz que: **“Qualquer estado de um sistema cujo momento angular total é semi-inteiro (ou seja, um sistema composto por um número ímpar de partículas com spin semi-inteiro) e que apresente a simetria de reversão temporal  $\Theta$ , deve ser degenerado”**<sup>29,38</sup>. A fim de deduzirmos este teorema, consideremos um sistema de spin semi-inteiro cuja Hamiltoniana comute com o operador de reversão temporal, ou seja, é invariante perante essa simetria:

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

Tomemos então um auto-estado arbitrário  $|n\rangle$  da Hamiltoniana, tal que  $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ . A expressão (B) implica que  $\Theta|n\rangle$  também será um auto-estado da Hamiltoniana com energia  $E_n$ , uma vez que:  $H\Theta|n\rangle = \Theta H|n\rangle = \Theta E_n|n\rangle = E_n\Theta|n\rangle$ . O qual nos leva a seguinte pergunta: os vetores dados por  $|n\rangle$  e  $\Theta|n\rangle$  correspondem ao mesmo estado físico ou são estados degenerados. Responderemos a esta pergunta via absurdo, e começamos considerando a hipótese de que estes sejam o mesmo estado físico, ou em outras palavras, que  $\Theta|n\rangle$  diferencie do  $|n\rangle$  por no máximo um fator de fase, isto é:  $\Theta|n\rangle = e^{i\delta}|n\rangle$ . Aplicando-se novamente o operador  $\Theta$  obtemos:  $\Theta^2|n\rangle = \Theta[\Theta|n\rangle] = \Theta[e^{i\delta}|n\rangle] = e^{-i\delta}e^{i\delta}|n\rangle = |n\rangle \therefore \Theta^2 = +1$ . O qual está em contradição com a expressão (A). Portanto, a hipótese inicial estava errada, e concluímos que em qualquer sistema que apresente a simetria de reversão temporal e cujo momento angular total seja semi-inteiro, seus estados devem ser degenerados.

Na presença do acoplamento SO, ocorre uma interessante consequência para a estrutura de bandas<sup>2</sup>, o qual pode ser verificado pela seguinte análise da Hamiltoniana de Bloch:  $\mathbf{H}|\psi_{n,k}\rangle = E_n|\psi_{n,k}\rangle$ , onde  $|\psi_{n,k}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}|u_{n,k}\rangle$  é o auto-estado de Bloch, o qual nos permite utilizar a seguinte forma reduzida para a equação de Schrödinger:  $H|u_{nk}\rangle = E_n|u_{nk}\rangle$ , onde  $H = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{H}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ . Como  $\mathbf{H}$  preserva a simetria de reversão temporal, podemos escrever  $H(-\vec{k}) = \Theta H(\vec{k})\Theta^{-1}$ .

O significado físico desta expressão é que a energia das bandas de um sistema com  $\Theta$  ocorrem aos pares, ou seja, estados localizados em  $+k$  e  $-k$  (bem como componentes opostas de spin up  $\uparrow$  e down  $\downarrow$ ) possuam a mesma energia, sendo chamados de pares de Kramer. Os pares de Kramer ocorrem em torno dos momentos que são invariantes sobre  $\Theta$ , os quais são denominados de TRIM- $\Lambda$  (time reversal invariant momenta)<sup>16,39</sup>, como consequência a estrutura de bandas é simétrica em torno destes pontos.

Em um TRIM, a ação da simetria  $\Theta$  leva  $\Lambda$  em  $-\Lambda$ , ou seja, em um ponto- $k$  equivalente na ZB; dois pontos- $k$  são ditos equivalentes quando são conectados entre si através de um vetor  $\mathbf{G} = (v_1\cdot\vec{b}_1 + v_2\cdot\vec{b}_2 + v_3\cdot\vec{b}_3)$  da rede recíproca, de forma que  $\Lambda = -\Lambda + \mathbf{G} \therefore \Lambda = \mathbf{G}/2 = 1/2(v_1\cdot\vec{b}_1 + v_2\cdot\vec{b}_2 + v_3\cdot\vec{b}_3)$ , onde  $\vec{b}_{1,2,3}$  são os vetores primitivos da rede recíproca enquanto  $v_{1,2,3}$  são números inteiros. Na figura abaixo, exemplificamos os TRIM  $\Lambda_{i,j}$  para as redes recíprocas bidimensionais hexagonal e retangular, onde os subscritos  $i$  e  $j$  denotam os correspondentes números inteiros  $v_i$  e  $v_j$  da relação obtida anteriormente.

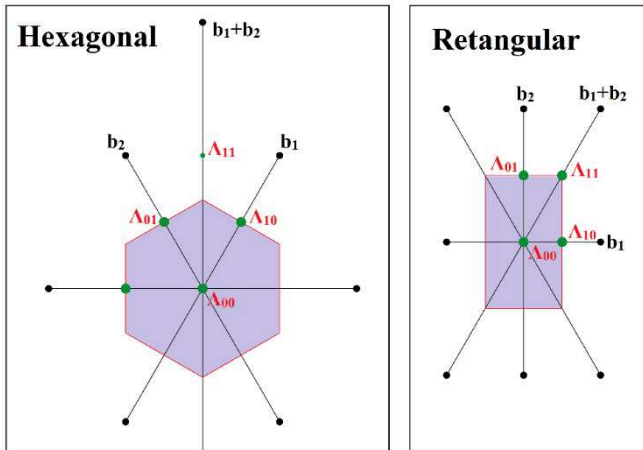


Figura 1.6: Momentos invariantes pela simetria de reversão temporal (TRIM) para uma Zona de Brillouin hexagonal (esquerda) e outra retangular (direita). A estrutura de bandas em torno destes pontos é simétrica e juntamente com a simetria de reversão temporal, garantem com que estados localizados em  $+k$  e  $-k$  em torno dos TRIM possuam a mesma energia, formando os pares de Kramer.

Como exemplo de aplicação da simetria  $\Theta$ , analisemos qualitativamente a situação em que um campo magnético externo  $\vec{B}$  é aplicado sobre os elétrons. Neste caso, a Hamiltoniana que descreve o sistema conterá os termos:  $\mathbf{S}\cdot\vec{B}$  e  $(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{p})$ . Considerando que a simetria de reversão temporal reverte  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{S}$ , mas não os elementos externos ao sistema, como campo externo  $\vec{B}$  e nem o potencial vetor  $\mathbf{A}$ , verificamos que estes termos da Hamiltoniana serão ímpares em



relação à reversão temporal. Portanto, para um sistema que interage com um campo magnético externo, a Hamiltoniana deixará de comutar com o operador  $\Theta$ . Desta forma, um campo magnético externo promove a quebra desta simetria. No caso do Efeito Hall Quântico, um campo externo bastante intenso é aplicado sobre o material, logo se revertermos o movimento eletrônico (ou seja, se aplicarmos o operador de reversão temporal), iremos alterar o estado do sistema. Como mencionado, uma das questões que propiciou na descoberta dos ITs, era a possibilidade da existência de materiais com estados de superfície topologicamente não-triviais, mas que preservassem a simetria de reversão temporal  $\Theta$ .

### 1.5.2 ESTADOS DE BORDA TOPOLOGICAMENTE PROTEGIDOS

Os estados de superfície do IT são chamados de helicoidais<sup>40</sup>, uma analogia com a correlação existente entre o spin e o momento de partículas com massa nula, denominada de helicidade<sup>41</sup>. O qual é devido a correspondência bulk-fronteira aliada a simetria de reversão temporal  $\Theta$ , os quais produzem sobre cada superfície do material um par de Kramer conectados por  $\Theta$  e que por consequência são spin polarizados, além de se deslocarem em sentidos opostos, visto que  $\Theta|\psi_{\uparrow,+k}\rangle \rightarrow |\psi_{\downarrow,-k}\rangle$ . Como os estados de superfície correspondem a um par de Kramer, eles devem ser degenerados sobre os TRIMs da Zona de Brillouin, com o cruzamento ocorrendo na região do gap de energia dos estados de bulk, conforme esquematizado abaixo.

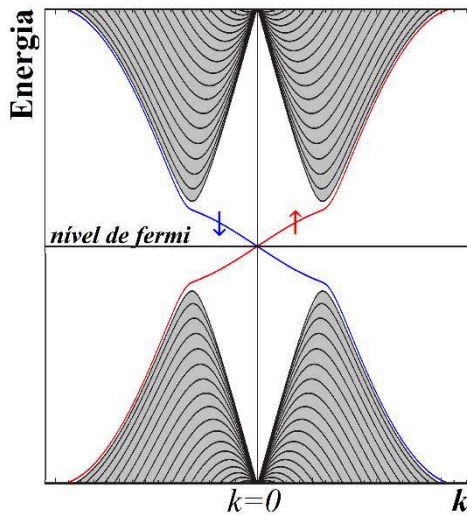


Figura 1.7: Estado de superfície de um IT, destacando a sua polarização de spin (componentes spin-up  $\uparrow$  e down  $\downarrow$ ).

Devemos ressaltar ainda, que o par de Krames que se cruza ao nível de Fermi é invertido tanto em spin quanto em relação a direção de propagação com outro par proveniente da superfície ou borda oposta do material. Dessa forma, conforme ilustra a figura 1.8, os estados de superfície de um IT se diferenciam dos estados de superfície ordinários presente no EHQ, os quais são compostos por elétrons com spin-up  $\uparrow$  e down  $\downarrow$  propagando-se em ambas as direções sobre a mesma superfície.

Os estados do EHQ são frágeis, por serem suscetíveis a localização de Anderson mesmo na presença de desordem fraca. Em contraste, no IT os estados não podem ser localizados nem na presença de uma desordem forte devido à simetria de reversão temporal  $\Theta$ , ou seja, são protegidos por esta simetria. Como discutido anteriormente, tal proteção somente será quebrada na presença de um campo magnético externo ou então com a inclusão de uma impureza magnética<sup>2,3</sup>.

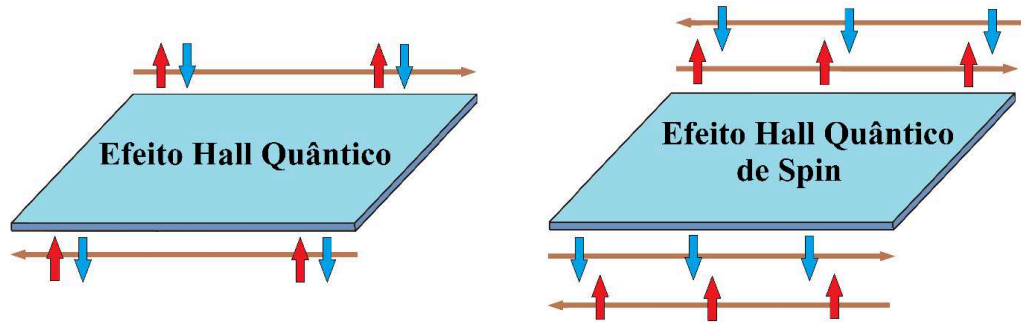


Figura 1.8: Estados de borda ordinários no QHE (esquerda), e topologicamente protegidos no IT - EQHS (direita), mostrando a polarização de spin bem como a direção de propagação no material.

Uma forma de entendermos esta proteção é considerar a situação em que uma impureza não-magnética reside na superfície ou borda do IT<sup>36</sup>. A princípio esta impureza pode causar o espalhamento de um portador de carga em sentido contrário à sua propagação inicial (retroespalhamento). Consideremos um portador com spin-up  $\uparrow$ , para que seja retroespalhado ele deve contornar a impureza, o qual pode ser efetuado tanto no sentido horário quanto no anti-horário como ilustrado na figura 1.9<sup>36</sup>. Na borda de um IT apenas o spin-down  $\downarrow$  estará se propagando no sentido oposto, de forma que o portador de carga teria que rodar adiabaticamente de  $\pi$  ou  $-\pi$  em cada um dos casos. Consequentemente, os dois caminhos para o espalhamento diferem por uma rotação do spin de  $\pi - (-\pi) = 2\pi$ .

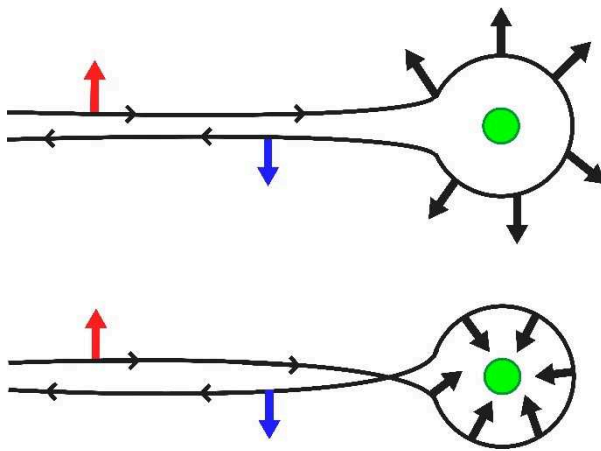


Figura 1.9: Um portador de carga em um estado de borda do IT pode ser espalhado em duas direções por uma impureza não-magnética. Indo no sentido horário, o spin gira por  $\pi$ , enquanto que no sentido anti-horário, o spin gira por  $-\pi$ . Figura baseada em uma ilustração presente na referência 36.

Para analisarmos esta situação, observemos que o operador para uma rotação de  $2\pi$  em torno de um eixo na direção do vetor normal  $\hat{n}$ , é dado por  $R_{(\hat{n}, 2\pi)} = \exp(-i \frac{2\pi \mathbf{j} \cdot \hat{n}}{\hbar})$ <sup>29</sup>. A ação deste operador sobre os auto-vetores de momento angular é  $R_{(\hat{n}, 2\pi)} |j, m\rangle = (-1)^{2j} |j, m\rangle$ , de

forma que para partículas com momento angular semi-inteiro, este operador reverte a função de onda  $R_{\hat{n}}(2\pi)|j, m\rangle = -|j, m\rangle$ , levando a uma completa interferência destrutiva entre os dois caminhos espalhados. Entretanto, caso a impureza apresente um momento magnético, a simetria  $\theta$  será violada e as duas ondas refletidas não irão mais interferir destrutivamente, reforçando o sentido de que a proteção dos estados é protegida pela simetria  $\theta$  <sup>36,42</sup>.

## 1.6 Invariante Topológico

Nesta seção definiremos o invariante ( $\nu$ ) que caracteriza a topologia de um sistema que preserva a simetria de reversão temporal  $\theta$ . Para esta tarefa, realizaremos uma análise sobre o espaço de parâmetros da Hamiltoniana, de forma que obteremos uma expressão para o invariante  $\nu$  escrito em termos da fase de Berry, o qual corresponde a um fator de fase acumulado pelos estados, quando a Hamiltoniana que descreve o sistema evolui adiabaticamente ao longo de um percurso fechado. Desta forma, começaremos com a definição dos conceitos de aproximação adiabática e fase de Berry.

### 1.6.1 APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA <sup>29,43,44</sup>

Consideremos que a nossa Hamiltoniana seja dependente de um determinado conjunto de parâmetros, a partir do qual podemos calcular os níveis de energia. Caso estes parâmetros variem “lentamente” no tempo, então os autovalores de energia devem mudar à medida que os próprios parâmetros mudam. A questão fundamental é saber o quão lentamente estes parâmetros devem se modificar. Para que a aproximação adiabática seja válida, os parâmetros devem mudar em um período de tempo  $T$  que seja muito maior do que  $2\pi/\omega_{ab} = 2\pi \cdot \hbar/(E_b - E_a)$  para alguma diferença  $E_{ab}$  dos autovalores.

Iremos considerar a matemática da mudança adiabática de um ponto de vista quântico, para isso ordenaremos os níveis de energia segundo o índice  $n$  supondo que não exista degenerescência entre os estados, de modo a não ocorrer ambiguidade com relação ao seu ordenamento. Começando com uma Hamiltoniana independente do tempo, temos que a partícula que inicia no  $n$ -ésimo autoestado  $|n\rangle$ , permanecerá neste  $n$ -ésimo estado, simplesmente escolhendo um fator de fase, ou seja:  $H|n\rangle = E_n|n\rangle \rightarrow |n; t\rangle = |n\rangle e^{-(E_n t)/\hbar}$ . Caso a Hamiltoniana mude com o tempo  $t$ , então as autofunções e os autovalores também são dependentes de  $t$ , e a solução geral da equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$H(t)|n; t\rangle = E_n(t)|n; t\rangle \rightarrow i\hbar \frac{\partial |\psi; t\rangle}{\partial t} = H(t)|\psi; t\rangle \quad (1.1)$$

Pode ser escrita da seguinte forma<sup>29</sup>:

$$|\psi; t\rangle = \sum_n C_n(t) e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle \quad (1.2)$$

Onde  $\theta_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'$  corresponde a uma generalização do fator de fase, para o caso em que  $E_n$  varia com  $t$ , o qual é chamado de fase dinâmica<sup>29</sup>. Substituindo a equação (1.2) na equação (1.1), obtemos:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n C_n(t) e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle &= i\hbar \sum_n \frac{\partial}{\partial t} [C_n(t) e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle] = H(t) \sum_n C_n(t) e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle \\ i\hbar \sum_n \left[ \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle + C_n(t) \frac{\partial e^{i\theta_n(t)}}{\partial t} |n; t\rangle + C_n(t) e^{i\theta_n(t)} \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} \right] &= H(t) \sum_n C_n(t) e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle \\ i\hbar \sum_n \left[ \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} |n; t\rangle - \frac{i}{\hbar} C_n(t) E_n(t) |n; t\rangle + C_n(t) \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} \right] e^{i\theta_n(t)} &= \sum_n C_n(t) e^{i\theta_n(t)} [E_n(t) |n; t\rangle] \\ \sum_n \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle &= - \sum_n C_n(t) e^{i\theta_n(t)} \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} \end{aligned}$$

Com o intuito de obtermos uma equação diferencial para os coeficientes  $C_n(t)$ , iremos tomar o produto interno da expressão acima com o estado  $\langle m; t|$  para o mesmo tempo  $t$ , e utilizaremos a condição ortonormalidade das autofunções, ou seja,  $\langle m; t|n; t\rangle = \delta_{mn}$ .

$$\begin{aligned} \sum_n \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} e^{i\theta_n(t)} \cdot \langle m; t|n; t\rangle &= \sum_n \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} \delta_{mn} e^{i\theta_n(t)} = - \sum_n C_n(t) e^{i\theta_n(t)} \cdot \langle m; t| \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} \\ \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} e^{i\theta_m(t)} &= - \sum_n C_n(t) e^{i\theta_n(t)} \cdot \langle m; t| \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} C_m(t) = - \sum_n C_n(t) e^{i[\theta_n(t) - \theta_m(t)]} \cdot \langle m; t| \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} \\ \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} &= - C_m(t) \cdot \langle m; t| \frac{\partial |m; t\rangle}{\partial t} - \sum_{(n \neq m)} C_n(t) e^{i[\theta_n(t) - \theta_m(t)]} \cdot \langle m; t| \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Para trabalharmos com o elemento  $\langle m; t| \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t}$ , diferenciaremos a equação de autovalores:

$$H(t)|n; t\rangle = E_n(t)|n; t\rangle \rightarrow \frac{\partial H(t)}{\partial t} |n; t\rangle + H(t) \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} = \frac{\partial E_n(t)}{\partial t} |n; t\rangle + E_n(t) \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t}$$

Em seguida, tomamos o produto interno com  $\langle m; t|$ :

$$\begin{aligned} \langle m; t| \frac{\partial H(t)}{\partial t} |n; t\rangle + \langle m; t| H(t) \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} &= \langle m; t| \frac{\partial E_n(t)}{\partial t} |n; t\rangle + \langle m; t| E_n(t) \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} \\ \langle m; t| \frac{\partial H(t)}{\partial t} |n; t\rangle + \langle m; t| E_m(t) \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} &= \frac{\partial E_n(t)}{\partial t} \langle m; t|n; t\rangle + E_n(t) \langle m; t| \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} \\ \langle m; t| \frac{\partial H(t)}{\partial t} |n; t\rangle &= E_n(t) \langle m; t| \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} - E_m(t) \langle m; t| \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} = [E_n(t) - E_m(t)] \cdot \langle m; t| \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} \\ \langle m; t| \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t} &= \frac{\langle m; t| \frac{\partial H(t)}{\partial t} |n; t\rangle}{E_n(t) - E_m(t)} \end{aligned} \quad (1.4)$$

De forma que ao substituirmos (1.4) em (1.3) podemos escrever:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_m(t) = - C_m(t) \langle m; t| \frac{\partial |m; t\rangle}{\partial t} - \sum_{(n \neq m)} C_n(t) e^{i[\theta_n(t) - \theta_m(t)]} \cdot \frac{\langle m; t| \frac{\partial H(t)}{\partial t} |n; t\rangle}{E_n(t) - E_m(t)} \quad (1.5)$$

Até o momento o resultado que obtivemos é rigoroso, sendo a solução formal para o problema da dependência temporal. Esta equação demonstra, que à medida que o tempo avança, devido ao segundo termo da equação (1.5), à dependência temporal da Hamiltoniana  $H(t)$  faz com que os estados com  $n \neq m$  se misturem com  $|m; t\rangle$ . Agora, iremos aplicar a aproximação

adiabática, o qual consiste em supor que a variação temporal do Hamiltoniano  $\frac{\partial H(t)}{\partial t}$  seja extremamente pequena, ou seja:

$$\frac{\langle m; t | \frac{\partial H(t)}{\partial t} | n; t \rangle}{E_n(t) - E_m(t)} \equiv \frac{1}{\tau} \ll \langle m; t | \frac{\partial |m; t\rangle}{\partial t} \sim \frac{E_m}{\hbar} \quad (1.6)$$

Em outras palavras, a escala de tempo  $\tau$  para mudanças no Hamiltoniano é muito maior quando comparada ao inverso da frequência natural do fator de fase do estado, ou seja, o Hamiltoniano muda muito mais lentamente que a frequência de oscilação do sistema. Devido à aproximação adiabática, o segundo termo da equação (1.5) dos coeficientes pode ser desprezada, de forma que escrevemos:  $\frac{\partial}{\partial t} C_m(t) \cong -C_m(t) \langle m; t | \frac{\partial |m; t\rangle}{\partial t}$  ou de forma equivalentemente  $\frac{\partial}{\partial t} C_n(t) \cong -C_n(t) \langle n; t | \frac{\partial |n; t\rangle}{\partial t}$ . Esta equação possui a seguinte solução<sup>29</sup>:  $C_n(t) = C_n(0)e^{-i\gamma_n(t)}$ , onde:

$$\gamma_n(t) \equiv i \int_0^t \langle n; t' | \frac{\partial |n; t'\rangle}{\partial t'} dt' \quad (1.7)$$

Na aproximação adiabática, se o sistema começa no auto-estado  $|n\rangle$  de  $H(0)$ , então ele permanecerá no autoestado  $|n; t\rangle$  de  $H(t)$  a menos de algum fator de fase. Uma vez que  $C_n(0) = \delta_{mn}$ , ou seja,  $C_n(0) = 1$  para  $n = m$  e  $C_n(0) = 0$  para  $n \neq m$ . Temos de acordo com (1.2):

$$\begin{aligned} |\psi; t\rangle &= \sum_n C_n(t) e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle = \sum_n C_n(0) e^{-i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle \\ |\psi; t\rangle &= \cancel{C_n(0)} e^{-i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle + \sum_{(n \neq m)} \cancel{C_n(0)} e^{-i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle \\ |\psi; t\rangle &= e^{-i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle \end{aligned}$$

A adição dessa nova fase  $e^{-i\gamma_n(t)}$  está longe de ser algo óbvio, sendo um resultado da aproximação adiabática. Durante muito tempo, acreditou-se que não era necessário aprofundar-se nesse assunto, até que foi descoberto que esta fase é mensurável. Na verdade, como veremos a seguir, ela é a manifestação quântica dos fenômenos físicos que envolvem sistemas cíclicos no tempo.

## 1.6.2 FASE DE BERRY <sup>45,29,43,44</sup>

Como visto no tópico anterior, uma partícula que se encontra no  $n$ -ésimo autoestado de  $H(0)$ , permanecerá sobre condições adiabáticas no  $n$ -ésimo autoestado de  $H(t)$ , cuja função de onda é dada por  $|\psi; t\rangle = e^{-i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle$ . Consideremos que a dependência temporal da Hamiltoniana  $H(t)$  seja representada na forma de um “vetor de parâmetros”  $\mathbf{R}(t) = \{\mathbf{R}_1(t), \mathbf{R}_2(t), \mathbf{R}_3(t), \dots\}$ , ou seja, existe um espaço no qual as componentes deste vetor especificam a Hamiltoniana além de variarem como função do tempo. Desta forma temos:  $E_n(t) \equiv E_n(\mathbf{R})$  e  $|n; t\rangle \equiv |n; \mathbf{R}\rangle$ . E a expressão (1.7) pode ser reescrita como:

$$\gamma_n(t) = i \int_0^t \langle n; t' | \frac{\partial |n; t'\rangle}{\partial t'} dt' \equiv i \int_0^t \langle n; t' | \cdot (\nabla_{\mathbf{R}} |n; t'\rangle) \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dt'} dt' = i \int_{\mathbf{R}(0)}^{\mathbf{R}(t)} \langle n; \mathbf{R} | \cdot (\nabla_{\mathbf{R}} |n; \mathbf{R}\rangle) \cdot d\mathbf{R} \quad (1.8)$$

$$\text{Onde utilizamos: } \frac{\partial}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_1} \cdot \frac{\partial \mathbf{R}_1}{\partial t'} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_2} \cdot \frac{\partial \mathbf{R}_2}{\partial t'} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_3} \cdot \frac{\partial \mathbf{R}_3}{\partial t'} + \dots \equiv \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dt'}$$

A expressão (1.8) nos mostra que no espaço do parâmetro  $\mathbf{R}(t)$ , o fator de fase  $\gamma_n(t)$  pode ser expresso como uma integral de caminho. Desta forma, caso a Hamiltoniana  $H(t)$  permaneça inalterada após um percurso fechado  $C$  de período  $T$  através de um processo adiabático, tal que  $\mathbf{R}(T) = \mathbf{R}(0)$ , a mudança acumulada na fase  $\gamma_n(t)$  será dada por:

$$\gamma_n^B(t) = i \oint_C \langle n; \mathbf{R} | \cdot (\nabla_{\mathbf{R}} |n; \mathbf{R}\rangle) \cdot d\mathbf{R} \quad (1.9)$$

Esta equação foi encontrada por M. V. Berry no ano de 1984<sup>45</sup>. A fase acumulada  $\gamma_n^B(t)$  por sistemas ao viajarem ao longo de uma trajetória fechada, geralmente é chamada de **fase de Berry**, embora o próprio Berry se referisse a ela como **fase geométrica**. Esta nomenclatura se deve ao fato de que  $\gamma_n^B(t)$  na expressão (1.9) depende somente da geometria do caminho percorrido, e não do tempo despendido no percurso (desde que a hipótese adiabática continue válida). Em contrapartida, a fase dinâmica  $\theta_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^T E_n(t') dt'$  acumulada em um trajeto fechado de período  $T$ , depende do tempo decorrido.

Durante muito tempo não foi atribuído nenhum significado físico a fase de Berry  $\gamma_n^B(t)$ , visto que estamos acostumados a pensar na fase da função de onda como uma quantidade arbitrária que se cancela em quantidades físicas envolvendo  $|\psi; t\rangle|^2$ . Entretanto, Berry percebeu que se a Hamiltoniana fosse conduzida em um circuito fechado, o levando à sua forma original, a fase relativa no início e no final do processo não seria arbitrária e poderia ser de fato medida.

Uma expressão alternativa e conveniente para a fase de Berry, pode ser obtida ao fazermos uma analogia com o fluxo  $\Phi$  de um campo magnético  $\mathbf{B}$  em termos do potencial vetor  $\mathbf{A}$ . Este fluxo através de uma superfície  $S$  limitada pela curva  $C$  é dado pela expressão  $\Phi = \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{a} = \int_S (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{a} = \oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}$ . Utilizando-se o teorema de Stokes generalizado para a dimensionalidade de  $\mathbf{R}$  e observando a expressão para o fluxo, podemos reescrever a fase de Berry na forma da seguinte integral de superfície:

$$\gamma_n^B(t) = i \oint_C \langle n; \mathbf{R} | \cdot (\nabla_{\mathbf{R}} |n; \mathbf{R}\rangle) \cdot d\mathbf{R} = \oint_C \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R} = \int_S (\nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R})) \cdot d\mathbf{a} = \int_S \boldsymbol{\beta}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{a} \quad (1.10)$$

Por meio do qual definimos duas novas quantidades:  $\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = i \langle n; \mathbf{R} | \cdot (\nabla_{\mathbf{R}} |n; \mathbf{R}\rangle)$  e  $\boldsymbol{\beta}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R})$ , chamadas respectivamente de **conexão** e **curvatura de Berry**. Desta forma, a fase de Berry  $\gamma_n^B(t)$  é determinada pelo “fluxo” de um campo generalizado  $\boldsymbol{\beta}_n(\mathbf{R})$  através da superfície  $S$  delimitada pelo circuito fechado  $C$  e percorrido por  $\mathbf{R}(t)$  durante um ciclo adiabático

completo. O mesmo valor para  $\gamma_n^B(t)$  deverá ser encontrado sempre que o fluxo total for o mesmo, independente do caminho realmente seguido por  $\mathbf{R}(t)$ .

Mostraremos agora que a fase de Berry independe do calibre utilizado, para tal comecemos introduzindo uma transformação de calibre na função de onda, ao multiplica-la por um fator de fase arbitrário que muda suavemente ao longo do espaço  $\mathbf{R}(t)$ , ou seja:

$$|n; \mathbf{R}\rangle \rightarrow e^{i\chi(\mathbf{R})}|n; \mathbf{R}\rangle \quad (1.11)$$

Com relação à conexão de Berry temos:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) &= i\langle n; \mathbf{R} | (\nabla_{\mathbf{R}} |n; \mathbf{R}\rangle) \rightarrow i\langle n; \mathbf{R} | e^{-i\chi(\mathbf{R})} (\nabla_{\mathbf{R}} e^{i\chi(\mathbf{R})} |n; \mathbf{R}\rangle) \\ &= i\langle n; \mathbf{R} | e^{-i\chi(\mathbf{R})} e^{i\chi(\mathbf{R})} (\nabla_{\mathbf{R}} |n; \mathbf{R}\rangle) + i\langle n; \mathbf{R} | e^{-i\chi(\mathbf{R})} |n; \mathbf{R}\rangle (\nabla_{\mathbf{R}} e^{i\chi(\mathbf{R})}) \\ &\quad \text{Onde temos que } (\nabla_{\mathbf{R}} e^{i\chi(\mathbf{R})}) = ie^{i\chi(\mathbf{R})} (\nabla_{\mathbf{R}} \chi(\mathbf{R})) \\ &= i\langle n; \mathbf{R} | (\nabla_{\mathbf{R}} |n; \mathbf{R}\rangle) + i^2 e^{-i\chi(\mathbf{R})} e^{i\chi(\mathbf{R})} \langle n; \mathbf{R} | n; \mathbf{R}\rangle (\nabla_{\mathbf{R}} \chi(\mathbf{R})) = i\langle n; \mathbf{R} | (\nabla_{\mathbf{R}} |n; \mathbf{R}\rangle) - \langle n; \mathbf{R} | n; \mathbf{R}\rangle (\nabla_{\mathbf{R}} \chi(\mathbf{R})) \\ &\quad \therefore \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) - (\nabla_{\mathbf{R}} \chi(\mathbf{R})) \end{aligned}$$

Enquanto para a curvatura de Berry:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\beta}_n(\mathbf{R}) &= \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times [\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) - (\nabla_{\mathbf{R}} \chi(\mathbf{R}))] \\ \boldsymbol{\beta}_n(\mathbf{R}) &= \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) - \nabla_{\mathbf{R}} \times (\nabla_{\mathbf{R}} \chi(\mathbf{R})) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}), \text{ uma vez que } \nabla \times (\nabla f) = 0 \\ \therefore \boldsymbol{\beta}_n(\mathbf{R}) &\rightarrow \boldsymbol{\beta}_n(\mathbf{R}) \text{ e conseqüentemente } \gamma_n^B(t) \rightarrow \gamma_n^B(t), \text{ uma vez que } \gamma_n^B(t) = \int_S \boldsymbol{\beta}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{a} \end{aligned}$$

Mesmo que a conexão de Berry  $\mathbf{A}_n(\mathbf{R})$  dependa do calibre, a curvatura  $\boldsymbol{\beta}_n(\mathbf{R})$  e a fase de Berry  $\gamma_n^B(t)$  são independentes. Agora analisemos como a fase  $\gamma_n(t)$  acumulada sobre um caminho arbitrário (não necessariamente a fase de Berry), se comporta sobre a mesma transformação de calibre.

$$\begin{aligned} \gamma_n(t) &= \int_{\mathbf{R}_0}^{\mathbf{R}_t} \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R} \rightarrow \gamma_n(t) = \int_{\mathbf{R}_0}^{\mathbf{R}_t} \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R} - \int_{\mathbf{R}_0}^{\mathbf{R}_t} (\nabla_{\mathbf{R}} \chi(\mathbf{R})) \cdot d\mathbf{R} \\ \therefore \gamma_n(t) &\rightarrow \gamma_n(t) - \int_{\mathbf{R}_0}^{\mathbf{R}_t} d\chi(\mathbf{R}) = \gamma_n(t) - [\chi(\mathbf{R}_t) - \chi(\mathbf{R}_0)] = \gamma_n(t) + [\chi(\mathbf{R}_0) - \chi(\mathbf{R}_t)] \\ \text{Onde utilizamos: } \nabla_{\mathbf{R}} \cdot d\mathbf{R} &\equiv \frac{d}{d\mathbf{R}_1} \cdot d\mathbf{R}_1 + \frac{d}{d\mathbf{R}_2} \cdot d\mathbf{R}_2 + \frac{d}{d\mathbf{R}_3} \cdot d\mathbf{R}_3 + \dots \equiv d \end{aligned}$$

Consequentemente, a fase  $\gamma_n(t)$  é alterada pela quantidade  $[\chi(\mathbf{R}_0) - \chi(\mathbf{R}_t)]$  após a transformação de calibre, onde  $\mathbf{R}_0$  e  $\mathbf{R}_t$  são os pontos inicial e final do percurso. Esta observação levou Fock em 1928 a concluir que sempre pode-se escolher um  $\chi(\mathbf{R})$  adequado, tal que a fase  $\gamma_n(t)$  acumulada ao longo do caminho é cancelada, deixando a equação  $|\psi; t\rangle = e^{-i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle$  com apenas a fase dinâmica. Por este motivo, a fase  $\gamma_n(t)$  tem sido considerada sem importância e geralmente negligenciada no tratamento teórico de problemas dependentes do tempo. Esta conclusão não foi contestada, até Berry em 1984 considerar a evolução cíclica do sistema ao longo de um caminho fechado com  $\mathbf{R}_t = \mathbf{R}_0$ . A escolha da fase que fizemos em (A11) sobre o auto-estado  $|n; \mathbf{R}\rangle$  requer que  $e^{i\chi(\mathbf{R})}$  na transformação de calibre possua um valor único, o qual implica:

$$e^{i\chi(\mathbf{R}_0)} = e^{i\chi(\mathbf{R}_t)} \rightarrow e^{i\chi(\mathbf{R}_0)} e^{-i\chi(\mathbf{R}_t)} = e^{i\chi(\mathbf{R}_t)} e^{-i\chi(\mathbf{R}_t)} \rightarrow e^{i[\chi(\mathbf{R}_0) - \chi(\mathbf{R}_t)]} = 1$$

$$\therefore \chi(\mathbf{R}_0) - \chi(\mathbf{R}_t) = 2\pi \cdot m, \text{ sendo } m \text{ um número inteiro.}$$

Estes resultados mostram que a fase  $\gamma_n(t)$  acumulada ao longo de um caminho fechado em um processo adiabático, ou seja, a fase de Berry  $\gamma_n^B(t)$ , é uma quantidade física invariante do calibre, sobre o qual somente pode ser alterada por um múltiplo inteiro de  $2\pi$  e desta forma não pode ser removida.

### 1.6.3 TRANSPORTE ADIABÁTICO <sup>46,44,43</sup>

Como um dos exemplos do efeito da fase de Berry em cristais, consideremos o transporte adiabático em um isolante de banda unidimensional sob uma perturbação que varia lentamente no tempo, considerado primeiramente por Thouless em 1983 <sup>46</sup>. Ele descobriu que, se o potencial varia lentamente e retorna ao valor original após algum tempo, o transporte de partículas durante este ciclo pode ser expresso pela fase de Berry e consequentemente corresponde a um número inteiro. Essa ideia foi posteriormente generalizada para sistemas de vários corpos com interações e desordens, desde que a energia de Fermi sempre esteja localizada no gap de energia do bulk durante um ciclo do transporte adiabático. O esquema de transporte adiabático sob um ou vários parâmetros de controle provou ser muito poderoso e abriu a porta para o campo de bombeamento (pumping) paramétrico de carga. Fornecendo também uma base sólida para a teoria moderna da polarização no início dos anos 90.

Começamos assumindo que a perturbação é periódica, ou seja, a Hamiltoniana satisfaz:  $H(t + T) = H(t)$ . Uma vez que a Hamiltoniana dependente do tempo possui a simetria de translação do cristal, seus auto-estados instantâneos possuem a forma de Bloch:  $e^{ik \cdot r} |u_n(\mathbf{k}, t)\rangle$ . Nesta situação torna-se muito conveniente trabalharmos com a representação do espaço- $\mathbf{k}$  da Hamiltoniana  $H(\mathbf{k})$  com autoestados  $|u_n(\mathbf{k}, t)\rangle$ , visto que sob esta parametrização, o vetor de onda " $\mathbf{k}$ " e o tempo " $t$ " são colocados em pé de igualdade, uma vez que ambos são coordenadas independentes no espaço de parâmetros. O nosso interesse é obtermos a corrente adiabática induzida pela variação dos potenciais externos. Além de um fator de fase, a função de onda até primeira ordem na taxa de variação da Hamiltoniana é dada por<sup>47</sup>:

$$|u_n\rangle \rightarrow |u_n\rangle - i\hbar \sum_{(m \neq n)} |u_m\rangle \frac{\langle u_m | \frac{\partial |u_n\rangle}{\partial t} \rangle}{(E_n - E_m)}$$

O operador velocidade é definido como  $v = \frac{dr}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{r}]$ , onde  $v(\mathbf{k}) = e^{-ik \cdot r} \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{r}] e^{+ik \cdot r} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$  na representação- $\mathbf{k}$ , enquanto a velocidade média em um estado  $|u_n\rangle$  é dada por:

$$v_n(\mathbf{k}) = \langle u_n | v(\mathbf{k}) | u_n \rangle$$



$$\rightarrow v_n(\mathbf{k}) = \left\{ \langle u_n | + i\hbar \sum_{(m \neq n)} \langle u_m | \frac{\partial \langle u_n |}{\partial t} | u_m \rangle \right\} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \left\{ | u_n \rangle - i\hbar \sum_{(m \neq n)} | u_m \rangle \frac{\partial \langle u_m |}{\partial t} \right\}$$

Considerando-se somente os termos até primeira ordem, obtemos:

$$v_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \langle u_n | \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} | u_n \rangle - i \sum_{(m \neq n)} \left\{ \frac{\langle u_n | \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} | u_m \rangle}{(E_n - E_m)} \cdot \langle u_m | \frac{\partial | u_n \rangle}{\partial t} - \frac{\partial \langle u_n |}{\partial t} | u_m \rangle \cdot \frac{\langle u_m | \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} | u_n \rangle}{(E_n - E_m)} \right\}$$

Utilizando-se agora, as seguintes relações:

$$\langle u_n | \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} | u_n \rangle = \langle u_n | \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{k}} | u_n \rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{k}} \langle u_n | u_n \rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{k}},$$

$$\frac{\langle u_n | \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} | u_m \rangle}{(E_n - E_m)} = \frac{\partial \langle u_n |}{\partial \mathbf{k}} | u_m \rangle \text{ ou } \frac{\langle u_m | \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} | u_n \rangle}{(E_n - E_m)} = \langle u_m | \frac{\partial | u_n \rangle}{\partial \mathbf{k}}; \text{ vide a expressão (1.4)}$$

$$\sum_m | u_m \rangle \langle u_m | = 1 \text{ “relação de completeza”};$$

$$\text{Encontramos que } v_n(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{k}} - i \left\{ \frac{\partial \langle u_n |}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{\partial | u_n \rangle}{\partial t} - \frac{\partial \langle u_n |}{\partial t} \cdot \frac{\partial | u_n \rangle}{\partial \mathbf{k}} \right\}.$$

O segundo termo desta expressão corresponde a curvatura de Berry  $\beta_R^n$  no espaço dos parâmetros  $\mathbf{R} = (\mathbf{k}, t)$  definido como  $\beta_R^n = \nabla_R \times \mathbf{A}_R^n$  ou  $\beta_{k,t}^n = \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \mathbf{A}_t^n - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}_k^n$ , onde  $\mathbf{A}_\alpha^n = i \langle n | \frac{\partial | n \rangle}{\partial \alpha}$ , logo:

$$\beta_{k,t}^n = i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left( \langle n | \frac{\partial | n \rangle}{\partial t} \right) - i \frac{\partial}{\partial t} \left( \langle n | \frac{\partial | n \rangle}{\partial \mathbf{k}} \right)$$

$$\beta_{k,t}^n = i \frac{\partial \langle n |}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{\partial | n \rangle}{\partial t} + i \langle n | \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial | n \rangle}{\partial t} \right] - i \frac{\partial \langle n |}{\partial t} \cdot \frac{\partial | n \rangle}{\partial \mathbf{k}} - i \langle n | \left[ \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial | n \rangle}{\partial \mathbf{k}} \right]$$

Desta forma, a velocidade média pode ser escrita na forma compacta  $v_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{k}} - \beta_{k,t}^n$ .

A corrente elétrica é definida como  $j(\mathbf{k}) = -e \sum_n \int \frac{v_n(\mathbf{k}) f(\mathbf{k})}{2\pi} d\mathbf{k}$ , onde  $f(\mathbf{k})$  corresponde a distribuição de Fermi-Dirac. Após uma integração sobre a ZB, o termo de ordem zero dado pela derivada da energia desaparece e apenas o termo de primeira ordem sobrevive, logo:

$$j(\mathbf{k}) = -e \sum_n \oint_{BZ} \frac{\beta_{k,t}^n}{2\pi} d\mathbf{k} \quad (1.12)$$

Onde a soma acima ocorre sobre todas as bandas ocupadas. Desta forma derivamos o resultado de que a corrente adiabática induzida por uma perturbação dependente do tempo em uma banda é igual à integral da curvatura de Berry <sup>46</sup>.

#### 1.6.4 POLARIZAÇÃO ELÉTRICA <sup>47,48,44,43</sup>

A polarização elétrica  $\mathbf{P}$  é uma quantidade vetorial intensiva (independe do volume) e que corresponde ao momento de dipolo elétrico por volume no meio dielétrico, sendo um dos conceitos essenciais na eletrodinâmica, principalmente para a descrição adequada dos fenômenos dielétricos da matéria. Apesar de sua importância, a teoria da polarização em cristais tinha sido atormentada pela falta de um entendimento microscópico adequado. A principal dificuldade reside no fato de que em cristais a distribuição de carga é periódica no espaço, para o qual o operador de dipolo elétrico não está bem definido. Esta dificuldade é mais

exemplificada em sólidos covalentes, onde as cargas dos elétrons são distribuídas continuamente entre os átomos. Nesse caso, a integração simples sobre a densidade de carga proporcionaria valores arbitrários dependendo da escolha da célula unitária. Iniciou-se a questão de saber se a polarização elétrica poderia ser definida como uma propriedade do bulk.

Estes problemas foram eventualmente resolvidos por uma abordagem moderna da polarização realizada por Raffaele Resta e David Vanderbilt em 2007 <sup>47</sup>, onde é mostrado que apenas a mudança na polarização tem significado físico e pode ser quantificada usando a fase de Berry da função de onda eletrônica. A fórmula resultante da fase de Berry tem sido muito bem-sucedida em estudos de primeiros princípios de materiais dielétricos e ferroelétricos.

Para nossa comodidade, discutiremos a teoria da polarização com base no conceito de transporte adiabático que acabamos de analisar na seção anterior. Começamos com a equação de Maxwell para o deslocamento:  $\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = -\rho(\mathbf{r})$ , onde  $\mathbf{E}$  é o campo elétrico,  $\mathbf{P}$  a densidade de polarização elétrica e  $\rho(\mathbf{r})$  a densidade de carga. Ao desconsiderarmos o campo elétrico em um sólido, temos:  $\rho(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})$ , esta expressão juntamente com a equação de continuidade fornece:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \rightarrow -\frac{\partial [\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})]}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = -\nabla \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{P}(\mathbf{r})}{\partial t} \right) + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \rightarrow \nabla \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{P}(\mathbf{r})}{\partial t} - \mathbf{j} \right) = 0$$

Durante a evolução adiabática de um sistema, a mudança na densidade de polarização em uma evolução cíclica é dada por:

$$\Delta \mathbf{P} = \int_0^T \mathbf{j} dt = -\frac{e}{2\pi} \sum_n \int_0^T dt \oint_{\text{BZ}} \beta_{k,t}^n d\mathbf{q} \quad (1.13)$$

Onde novamente ressaltamos que a soma em  $n$  corre sobre todas as bandas ocupadas. Esta equação foi obtida por King-Smith e Vanderbilt em 1993 <sup>48</sup>, sendo a base para a teoria moderna da polarização, onde percebeu-se que a variação da polarização possui um significado topológico e está relacionada à fase de Berry. A equação (1.13) pode ser interpretada da seguinte maneira: A diferença de polarização entre dois estados é dada pela corrente do bulk integrada à medida que o sistema evolui adiabaticamente do estado inicial em  $t = 0$  para o estado final em  $t = T$ . Esta descrição implica em uma hamiltoniana  $H(t)$  dependente do tempo, e a polarização elétrica pode ser considerada como um transporte adiabático de partículas. A interpretação acima é consistente experimentalmente, pois é sempre a mudança na polarização que é medida.

Obviamente, o tempo  $t$  na Hamiltoniana pode ser substituído por qualquer escalar que descreva o processo adiabático. Para fins gerais, assumiremos que a transformação adiabática é parametrizada por um escalar  $\lambda(t)$  com  $\lambda(0) = 0$  e  $\lambda(T) = 1$ , de forma que:

$$\Delta \mathbf{P} = -\frac{e}{2\pi} \sum_n \int_0^1 d\lambda \oint_{BZ} \boldsymbol{\beta}_{k,\lambda}^n d\mathbf{k} \quad (1.14)$$

$$\text{onde } \boldsymbol{\beta}_{k,\lambda}^n = \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \mathbf{A}_\lambda^n - \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{A}_k^n \right)$$

Em cálculos numéricos, uma versão de dois pontos da equação (1.14) que envolve apenas os estados inicial e final do percurso é comumente usada para reduzir a carga computacional. Esta versão é obtida sob o calibre periódico  $|u_{n,k}(\mathbf{r})\rangle = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}|u_{n,[k+\mathbf{G}]}(\mathbf{r})\rangle$ , onde  $\mathbf{A}_\lambda^n$  é periódico em  $\mathbf{k}$ , e a integração de  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \mathbf{A}_\lambda^n$  sobre  $\mathbf{k}$  desaparece. Consequentemente:

$$\Delta \mathbf{P} = +\frac{e}{2\pi} \sum_n \oint_{BZ} \mathbf{A}_k^n d\mathbf{k} \Big|_{\lambda=0}^{\lambda=1} \quad (1.15)$$

De forma que podemos tomar a polarização como sendo:

$$\Delta \mathbf{P} = +\frac{e}{2\pi} \oint_{BZ} \mathbf{A}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}, \quad \text{onde } \mathbf{A}(\mathbf{k}) = \sum_n \mathbf{A}_k^n \quad (1.16)$$

Após todas estas considerações, finalmente analisaremos o invariante topológico definido para sistemas que preservam a simetria de reversão temporal  $\Theta$ .

### 1.6.5 INVARIANTE TOPOLÓGICO - ÍNDICE $Z_2$ <sup>49,43</sup>

Como visto na seção 1.5.1, a simetria de reversão temporal sobre um sistema cujo momento angular total seja semi-inteiro, impõe a chamada degenerescência de Kramer, onde os estados localizados em  $+k$  e  $-k$  em torno dos momentos invariantes pela reversão temporal (TRIMs) possuíram o mesmo valor de energia e se cruzaram exatamente sobre estes pontos. Desta forma, um par destas bandas com energias  $E_{2n-1}(k)$  e  $E_{2n}(k)$  é chamado de par de Kramer, como ilustrado na figura 1.10. Rotularemos cada banda deste par como  $(n, I)$  e  $(n, II)$  respectivamente, estas bandas estão relacionadas entre si pela operação de reversão temporal o qual acompanha um fator de fase<sup>49</sup>. Como veremos a seguir, caso um determinado par de Kramer se encontre isolado dos demais por meio de um gap de energia, um invariante topológico associado a este par pode então ser definido.

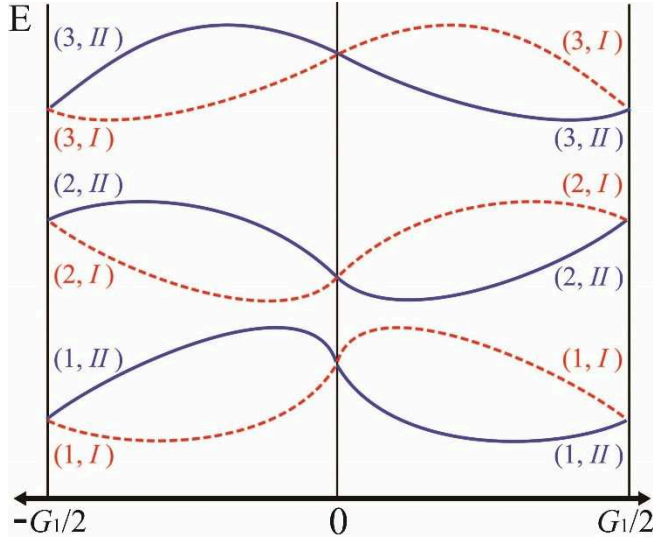


Figura 1.10: Esquema da estrutura de bandas  $E_n(k)$  ao longo da direção de um vetor da rede recíproca. Os estados de um determinado par de Kramer, se cruzam sobre os pontos invariantes pela reversão temporal  $\mathbf{k} = (0; \pm G_1/2)$ .

Por simplicidade, iremos considerar um sistema unidimensional e admitiremos que não exista nenhuma degenerescência adicional que não seja a degenerescência de Kramer. Desta forma, os  $2N$  estados podem ser divididos em  $N$  pares de Kramer que satisfazem a relação<sup>49</sup>:

$$|u_n^I(-k)\rangle = -e^{i\chi_{k,n}}\Theta|u_n^{II}(+k)\rangle, \text{ logo:}$$

$$\Theta|u_n^I(-k)\rangle = -\Theta e^{i\chi_{k,n}}\Theta|u_n^{II}(+k)\rangle = -e^{-i\chi_{k,n}}\Theta^2|u_n^{II}(+k)\rangle \rightarrow \Theta|u_n^I(-k)\rangle = +e^{-i\chi_{k,n}}|u_n^{II}(+k)\rangle$$

Uma vez que  $\Theta^2 = -1$  para elétrons com spin  $1/2$ . Assim, tem-se a relação:

$$|u_n^{II}(-k)\rangle = e^{i\chi_{-k,n}}\Theta|u_n^I(k)\rangle$$

De acordo com a expressão (1.16), a polarização parcial associada a uma das categorias  $s = I$  e  $s = II$ , pode ser escrita como:

$$\mathbf{P}^s = \frac{e}{2\pi} \oint_{BZ} \mathbf{A}_k^s dk = \frac{e}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \mathbf{A}_k^s dk, \text{ onde: } \mathbf{A}_k^s = i \sum_n \langle u_n^s(\mathbf{k}) | \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} | u_n^s(\mathbf{k}) \rangle)$$

Começamos calculando a polarização, para os estados da categoria  $s = I$ :

$$\begin{aligned} P^I &= \frac{e}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \mathbf{A}_k^I dk = \frac{e}{2\pi} \int_0^{\pi} \mathbf{A}_k^I dk + \frac{e}{2\pi} \int_{-\pi}^0 \mathbf{A}_k^I dk = \frac{e}{2\pi} \int_0^{\pi} \mathbf{A}_k^I dk + \frac{e}{2\pi} \int_0^{\pi} \mathbf{A}_{-k}^I dk \\ \therefore P^I &= \frac{e}{2\pi} \int_0^{\pi} (\mathbf{A}_{+k}^I + \mathbf{A}_{-k}^I) dk \end{aligned}$$

Utilizando-se a seguinte restrição de reversão temporal  $|u_{n,-k}^I\rangle = -e^{+i\chi_{k,n}}\Theta|u_{n,+k}^{II}\rangle$ , temos:

$$\mathbf{A}_{-k}^I = i \sum_n \langle u_{n,-k}^I | \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} | u_{n,-k}^I \rangle) = i \sum_n \langle u_{n,+k}^{II} | \Theta^{-1} e^{-i\chi_{k,n}} \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} e^{+i\chi_{k,n}} \Theta | u_{n,+k}^{II} \rangle)$$

$$\mathbf{A}_{-k}^I = i \sum_n \langle u_{n,+k}^{II} | \Theta^{-1} e^{-i\chi_{k,n}} \cdot \{ \Theta | u_{n,+k}^{II} \rangle \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} e^{+i\chi_{k,n}}) + e^{+i\chi_{k,n}} \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} \Theta | u_{n,+k}^{II} \rangle) \}$$

$$\mathbf{A}_{-k}^I = i \sum_n \langle u_{n,+k}^{II} | \Theta^{-1} e^{-i\chi_{k,n}} \Theta | u_{n,+k}^{II} \rangle \cdot i e^{+i\chi_{k,n}} \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} \chi_{k,n}) + i \sum_n \langle u_{n,+k}^{II} | \Theta^{-1} e^{-i\chi_{k,n}} e^{+i\chi_{k,n}} \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} \Theta | u_{n,+k}^{II} \rangle)$$

$$\mathbf{A}_{-k}^I = i^2 \sum_n \langle u_{n,+k}^{II} | \Theta^{-1} \Theta | u_{n,+k}^{II} \rangle e^{-i\chi_{k,n}} e^{+i\chi_{k,n}} \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} \chi_{k,n}) + i \sum_n \langle u_{n,+k}^{II} | \Theta^{-1} \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} \Theta | u_{n,+k}^{II} \rangle)$$

$$\mathbf{A}_{-k}^I = - \sum_n \nabla_{\mathbf{k}} \chi_{k,n} + i \sum_n \langle u_{n,+k}^{II} | \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} | u_{n,+k}^{II} \rangle)$$

$$\mathbf{A}_{-k}^I = \mathbf{A}_{+k}^{II} - \sum_n (\nabla_k \chi_{k,n}) \quad (1.17)$$

Onde utilizamos:  $\langle u_{n,+k}^{II} | \Theta^{-1} \cdot (\nabla_k \Theta | u_{n,+k}^{II} \rangle) = - \langle u_{n,+k}^{II} | \cdot (\nabla_k | u_{n,+k}^{II} \rangle)$

$$P^I = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi (\mathbf{A}_k^I + \mathbf{A}_k^{II} - \sum_n (\nabla_k \chi_{k,n})) d\mathbf{k} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \mathbf{A}_k d\mathbf{k} - \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \sum_n (\nabla_k \chi_{k,n}) d\mathbf{k}$$

$$P^I = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \mathbf{A}_k d\mathbf{k} - \frac{1}{2\pi} \sum_n (\chi_{\pi,n} - \chi_{0,n}), \text{ onde } \mathbf{A}_k = (\mathbf{A}_k^I + \mathbf{A}_k^{II})$$

Introduziremos agora uma matriz quadrada  $w$  de dimensão  $2N$  que conecta os estados de Bloch por meio da simetria de reversão temporal. Cada elemento de matriz é dado por  $w_{mn}(\mathbf{k}) = \langle u_{m,-k} | \Theta | u_{n,+k} \rangle$ , onde os únicos termos não nulos são aqueles compostos por estados de Bloch conectados pela simetria  $\Theta$ , como por exemplo:  $\langle u_{n,-k}^I | \Theta | u_{n,+k}^{II} \rangle = -e^{-i\chi_{k,n}}$  e  $\langle u_{n,-k}^{II} | \Theta | u_{n,+k}^I \rangle = e^{-i\chi_{k,n}}$ . A matriz  $w$  possui a forma de um produto direto de matrizes  $2 \times 2$  com os termos  $-e^{-i\chi_{k,n}}$  e  $+e^{-i\chi_{k,n}}$  fora da diagonal, ou seja:

$$w(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & +e^{-i\chi_{k,1}} & 0 & 0 & \cdots \\ -e^{-i\chi_{k,1}} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & +e^{-i\chi_{k,2}} & \cdots \\ 0 & 0 & -e^{-i\chi_{k,2}} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Neste exemplo unidimensional, os TRIMs correspondem aos pontos  $k = 0$  e  $k = \pm\pi$  os quais são invariantes pela simetria de reversão temporal, sobre tais pontos a matriz  $w$  torna-se anti-simétrica, ou seja,  $w_{mn}(\mathbf{k}) = -w_{mn}(-\mathbf{k})$ . Uma das características de uma matriz anti-simétrica, é que ela apresenta uma quantidade denominada de *Pfaffian*, cujo quadrado é igual ao seu determinante. Dessa forma podemos escrever:

$$Pf[w_{k=\pi}] = \prod_n e^{i\chi_{\pi,n}} = \exp[i \sum_n (\chi_{\pi,n})] \quad \text{e} \quad Pf[w_{k=0}] = \prod_n e^{i\chi_{0,n}} = \exp[i \sum_n (\chi_{0,n})]$$

$$\text{Logo: } \ln\left(\frac{Pf[w_{k=\pi}]}{Pf[w_{k=0}]}\right) = i \sum_n (\chi_{\pi,n} - \chi_{0,n}) \quad \text{ou} \quad \sum_n (\chi_{\pi,n} - \chi_{0,n}) = -i \ln\left(\frac{Pf[w_{k=\pi}]}{Pf[w_{k=0}]}\right)$$

$$\therefore P^I = \frac{1}{2\pi} \left[ \int_0^\pi \mathbf{A}_k d\mathbf{k} + i \ln\left(\frac{Pf[w_{k=\pi}]}{Pf[w_{k=0}]}\right) \right]$$

Uma expressão similar para a polarização  $P^{II}$  pode ser obtida, onde:

$$P^{II} = \frac{1}{2\pi} \left[ \int_{-\pi}^0 \mathbf{A}_k d\mathbf{k} - i \ln\left(\frac{Pf[w_{k=\pi}]}{Pf[w_{k=0}]}\right) \right] = \frac{1}{2\pi} \left[ \int_0^\pi \mathbf{A}_{-k} d\mathbf{k} - i \ln\left(\frac{Pf[w_{k=\pi}]}{Pf[w_{k=0}]}\right) \right], \text{ onde } \mathbf{A}_{-k} = (\mathbf{A}_{-k}^I + \mathbf{A}_{-k}^{II})$$

A polarização de carga para um par de estados de Kramer é definida como  $P_\rho = P^I + P^{II}$ , enquanto a polarização de reversão de tempo é dada por  $P_\theta = P^I - P^{II}$ , o qual nos fornece a diferença na polarização entre as componentes spin-up  $\uparrow$  e spin-down  $\downarrow$  das bandas, uma vez que  $|u_{n,k}^I\rangle$  e  $|u_{n,-k}^{II}\rangle$  formam um par de Kramer, os quais são revertidos tanto no momento  $k$  quanto no spin pela simetria de reversão temporal. Desta forma, podemos escrever:

$$P_\theta = \frac{1}{2\pi} \left[ \int_0^\pi (\mathbf{A}_k - \mathbf{A}_{-k}) d\mathbf{k} + 2i \ln\left(\frac{Pf[w_{k=\pi}]}{Pf[w_{k=0}]}\right) \right]$$

De acordo com a expressão (1.17) temos  $\mathbf{A}_{-k}^I = \mathbf{A}_k^{II} - \sum_n (\nabla_k \chi_{k,n})$ . De forma que  $(\mathbf{A}_{-k}^I - \mathbf{A}_k^{II}) = - \sum_n \nabla_k [\chi_{k,n}]$ . Similarmente temos:

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_k^I &= \mathbf{A}_{-k}^{II} - \sum_n (\nabla_k \chi_{-k,n}) \text{ e } (\mathbf{A}_k^I - \mathbf{A}_{-k}^{II}) = - \sum_n (\nabla_k \chi_{-k,n}), \text{ logo:} \\
\mathbf{A}_k - \mathbf{A}_{-k} &= (\mathbf{A}_k^I + \mathbf{A}_k^{II}) - (\mathbf{A}_{-k}^I + \mathbf{A}_{-k}^{II}) = (\mathbf{A}_k^I - \mathbf{A}_{-k}^{II}) - (\mathbf{A}_{-k}^I - \mathbf{A}_k^{II}) = - \sum_n (\nabla_k \chi_{-k,n}) + \sum_n (\nabla_k \chi_{k,n}) \\
\mathbf{A}_k - \mathbf{A}_{-k} &= \sum_n [(\nabla_k \chi_{k,n}) - (\nabla_k \chi_{-k,n})] = \sum_n \nabla_k (\chi_{k,n} - \chi_{-k,n}) \\
\therefore P_\theta &= \frac{1}{2\pi} \left[ \int_0^\pi \sum_n \nabla_k (\chi_{k,n} - \chi_{-k,n}) d\mathbf{k} + 2i \cdot \ln \left( \frac{Pf[w_{k=\pi}]}{Pf[w_{k=0}]} \right) \right]
\end{aligned}$$

Voltemos agora a matriz  $w$ , esta matriz é bloco diagonal onde cada bloco possui a forma:

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} 0 & -e^{-i\chi_{+k,n}} \\ +e^{+i\chi_{-k,n}} & 0 \end{pmatrix} &\rightarrow \det \begin{pmatrix} 0 & -e^{-i\chi_{+k,n}} \\ +e^{+i\chi_{-k,n}} & 0 \end{pmatrix} = -(-e^{-i\chi_{+k,n}} \cdot e^{+i\chi_{-k,n}}) = +e^{-i(\chi_{+k,n} - \chi_{-k,n})} \\
\det[w] &\equiv \sum_n e^{-i(\chi_{+k,n} - \chi_{-k,n})} \text{ e } \ln(\det[w]) \equiv \ln \left[ \sum_n e^{-i(\chi_{+k,n} - \chi_{-k,n})} \right] = -i \sum_n (\chi_{+k,n} - \chi_{-k,n}) \\
\nabla_k \ln(\det[w]) &= -i \sum_n \nabla_k (\chi_{+k,n} - \chi_{-k,n}) \text{ ou } \sum_n \nabla_k (\chi_{+k,n} - \chi_{-k,n}) = -i \cdot \nabla_k \ln(\det[w]) \\
\therefore P_\theta &= \frac{1}{2\pi} \left[ -i \int_0^\pi \nabla_k \ln(\det[w]) d\mathbf{k} + 2i \cdot \ln \left( \frac{Pf[w_{k=\pi}]}{Pf[w_{k=0}]} \right) \right] \\
\text{Onde } \int_0^\pi \nabla_k \ln(\det[w]) d\mathbf{k} &= \ln(\det[w]) \Big|_{k=0}^{k=\pi} = \ln \left( \frac{\det[w_{k=\pi}]}{\det[w_{k=0}]} \right) \\
P_\theta &= \frac{1}{2\pi} \left[ -i \cdot \ln \left( \frac{\det[w_{k=\pi}]}{\det[w_{k=0}]} \right) + 2i \cdot \ln \left( \frac{Pf[w_{k=\pi}]}{Pf[w_{k=0}]} \right) \right] = \frac{1}{i\pi} \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\det[w_{k=\pi}]}{\det[w_{k=0}]} \right) - \ln \left( \frac{Pf[w_{k=\pi}]}{Pf[w_{k=0}]} \right) \right] \\
(i\pi) \cdot P_\theta &= \left[ \frac{1}{2} \ln(\det[w_{k=\pi}]) - \frac{1}{2} \ln(\det[w_{k=0}]) - \ln(Pf[w_{k=\pi}]) + \ln(Pf[w_{k=0}]) \right] \\
(i\pi) \cdot P_\theta &= \ln \left( \frac{\sqrt{\det[w_{k=\pi}]} \cdot Pf[w_{k=0}]}{\sqrt{\det[w_{k=0}]} \cdot Pf[w_{k=\pi}]} \right) = \ln \left( \frac{\sqrt{\det[w_{k=\pi}]} \cdot Pf[w_{k=0}]}{Pf[w_{k=\pi}] \cdot \sqrt{\det[w_{k=0}]}} \right) \\
e^{(i\pi) \cdot P_\theta} &= (e^{i\pi})^{P_\theta} = \exp \left[ \ln \left( \frac{\sqrt{\det[w_{k=\pi}]} \cdot Pf[w_{k=0}]}{Pf[w_{k=\pi}] \cdot \sqrt{\det[w_{k=0}]}} \right) \right] \\
(-1)^{P_\theta} &= \frac{\sqrt{\det[w_{k=\pi}]} \cdot Pf[w_{k=0}]}{Pf[w_{k=\pi}] \cdot \sqrt{\det[w_{k=0}]}} \tag{1.18}
\end{aligned}$$

Devemos nos lembrar que  $[Pf(w)]^2 = \det(w)$ , que nos fornece  $Pf(w)/\sqrt{\det(w)} = \pm 1$ . Dessa forma, a expressão acima somente pode retornar os valores  $\pm 1$ , o qual implica que  $P_\theta$  seja obrigatoriamente um número inteiro, onde inteiros pares e ímpares são distintos uma vez que fornecem respectivamente  $+1$  e  $-1$  como resultado para a equação (1.18). Fisicamente, o número inteiro  $P_\theta$  define dois estados com diferentes polarizações, e por conveniência seus diferentes valores serão classificados no grupo  $Z_2$  dos números inteiros de módulo 2, onde a divisão por 2 leva números pares em 0 e números ímpares em 1.

Como pode ser observado, a expressão (1.18) está vinculada a uma variação da polarização entre os TRIMs  $k = 0$  e  $k = \pi$  da Zona de Brillouin do caso unidimensional adotado. Esta expressão pode ser generalizada para os casos 2D e 3D da seguinte forma:

$$(-1)^v = \prod_i \frac{\sqrt{\det[w(\Lambda_i)]}}{Pf[w(\Lambda_i)]} \tag{1.19}$$

Na expressão (1.19), o invariante agora é rotulado por “ $v$ ” e o produto se estende sobre todos os TRIMs da ZB. Nesta classificação topológica, a função de onda de Bloch  $|u_n(k, t)\rangle$  pode ser vista como um mapa do espaço de parâmetros  $(k, t)$  da Hamiltoniana, o qual forma um toro devido as suas condições de fronteira periódicas para o espaço de Hilbert. Este espaço é classificado por meio do invariante  $v$  em dois distintos grupos. Quando não ocorre nenhuma variação da polarização entre todos os TRIMs da ZB, a expressão (1.19) nos fornece  $+1$  ( $v = 0$ ), caracterizando um sistema trivial, em contrapartida, quando ocorre uma variação da polarização, teremos  $-1$  ( $v = 1$ ) de forma a caracterizar um sistema não-trivial.

### 1.6.6 INVARIANTE PARA SISTEMAS COM SIMETRIA DE INVERSÃO <sup>16,43</sup>

Para o caso em que um isolante possua além da simetria de reversão temporal a simetria de inversão, podemos obter uma expressão simplificada para o invariante  $Z_2(v)$  <sup>16</sup>. A ação da simetria de inversão sobre a Hamiltoniana é dada por:  $IH(+k)I^{-1} = H(-k)$ . A simetria de inversão também inverte as coordenadas espaciais, entretanto, mantém o spin invariante, de forma que  $I|\vec{r}, S_z\rangle \rightarrow |-\vec{r}, S_z\rangle$ , onde  $\vec{r}$  representa a coordenada espacial e  $S_z$  o spin. Uma das principais consequências da combinação, da simetria de reversão temporal  $\Theta$  com a simetria de inversão  $I$  é o fato de que a curvatura de Berry deve se anular, ou seja,  $\beta(k) = \nabla_k \times \mathbf{A}(k) = 0$ . Este resultado deve-se ao fato da curvatura de Berry ser ao mesmo tempo, uma função ímpar em relação a reversão temporal  $\Theta\beta(k) = -\beta(-k)$  e par sob a inversão,  $\Theta\beta(k) = +\beta(-k)$ .

Considerando o  $n$ -th par de Kramer ocupado em um momento invariante pela simetria de reversão temporal (TRIM- $\Lambda_i$ ), temos  $I|u_{2n}(\Lambda_i)\rangle = E_{2n}|u_{2n}(\Lambda_i)\rangle$  onde o auto-valor da inversão pode assumir os valores  $E_{2n} = \pm 1$ . O parceiro degenerado de Kramer deve compartilhar o mesmo auto-valor de inversão, de forma que  $E_{2n} = E_{2n-1}$ . Neste caso, uma formulação simplificada para o cálculo do invariante  $v$  é dada por<sup>16</sup>:

$$(-1)^v = \prod_i \prod_{n=1}^N E_{2n}(\Lambda_i) \quad (1.20)$$

Esta definição alternativa para o invariante perde o seu significado na presença de superfícies ou outras perturbações que quebrem a simetria de inversão. Em contraste, a formulação dada pela expressão (1.19) não depende da simetria de inversão, de forma que ela pode ser utilizada na presença de tais perturbações.

### 1.6.7 INVARIANTE TOPOLÓGICO EM UM TCI

No Isolante Topológico Cristalino, sua característica topológica não-trivial depende da presença de uma simetria cristalina do sistema, caso esta simetria seja quebrada, sua fase será deformada adiabaticamente a uma fase trivial. Ao contrário da simetria de reversão temporal, a simetria cristalina pode ser quebrada pela superfície da amostra. Como resultado, uma superfície de baixa simetria de um TCI poderá não apresentar estados topologicamente protegidos<sup>20</sup>. A dependência dos estados de fronteira sobre as orientações da superfície é uma propriedade genérica dos TCIs e enriquece os fenômenos topológicos nos sólidos<sup>1</sup>, como demonstraremos ao longo deste trabalho.

Como vimos, os primeiros materiais definidos como pertencentes ao estado TCI, foram os semicondutores da família IV-VI (PbSe, PbTe e SnTe)<sup>21,22,23,24</sup>. Neste trabalho, concentramos nossa atenção sobre estes materiais, cujo caráter topológico é protegido pela simetria de reflexão com relação ao plano xy do cristal, rotulada por  $\sigma_{XY}$  ou  $M_z$ . Quando um sistema se mostra invariante perante uma determinada operação de simetria, sua Hamiltoniana deve comutar com o operador associado a esta simetria, de forma que em nosso caso as funções de onda de Bloch também serão auto-estados de  $\sigma_{XY}$  para todos os pontos- $k$ .

O efeito da reflexão  $\sigma_{XY}$  é fazer  $+z \rightarrow -z$ , sendo também equivalente a um produto da inversão espacial  $I$  seguido de uma rotação dupla  $C_{2z}$ . Em sistemas com o acoplamento spin-órbita,  $C_2$  é uma rotação combinada das coordenadas espaciais e de spin (vide a seção 3.2.3), deste modo, a ação da reflexão  $\sigma_{XY}$  sobre a função de onda é dada por<sup>1</sup>:

$$\sigma_{XY} \begin{pmatrix} \psi^\uparrow(\mathbf{r}) \\ \psi^\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i \psi^\uparrow(\bar{\mathbf{r}}) \\ +i \psi^\downarrow(\bar{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}, \text{ onde } \mathbf{r} = (x, y, z) \text{ e } \bar{\mathbf{r}} = (x, y, -z)$$

$$\sigma_{XY}^2 \begin{pmatrix} \psi^\uparrow(\mathbf{r}) \\ \psi^\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \sigma_{XY} \left[ \sigma_{XY} \begin{pmatrix} \psi^\uparrow(\mathbf{r}) \\ \psi^\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \right] = \sigma_{XY} \begin{pmatrix} -i \psi^\uparrow(\bar{\mathbf{r}}) \\ +i \psi^\downarrow(\bar{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +i^2 \psi^\uparrow(\mathbf{r}) \\ +i^2 \psi^\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = -1 \begin{pmatrix} \psi^\uparrow(\mathbf{r}) \\ \psi^\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

Segue-se que  $\sigma_{XY}^2 = -1$ , portanto, os auto-valores  $\eta$  da reflexão  $\sigma_{XY}$  devem ser  $\eta = \pm i$ . Como consequência, teremos duas classes de auto-estados de Bloch com auto-valores espelho  $\sigma_{XY} = \pm i$ . Esta classificação permite dividir o espaço de Hilbert em dois subespaços relacionados a cada auto-valor. Cada classe de auto-estados possuirá uma correspondente quantidade  $Z_2$  ( $v_{\pm i}$ ) similar ao invariante  $v$  definido para os invariantes topológicos nas seções 1.6.5 e 1.6.6. Entretanto, estes valores isoladamente não nos permitem classificar a fase TCI, de forma que um novo invariante topológico deve ser definido, o qual é chamado de número espelho de Chern<sup>1,22</sup>, dado por  $N_M = (v_{+i} - v_{-i})/2$ .



## Capítulo 2: Teoria do Funcional da Densidade – DFT

### 2.1 Equação de Schrödinger

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs a mecânica quântica ondulatória, teoria baseada em uma equação diferencial para a onda de Luis de Broglie<sup>50</sup>, apresentada abaixo:

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

Denominada de equação de Schrödinger dependente do tempo, onde o termo contido entre chaves designa o Hamiltoniano dependente do tempo  $H(t)$  ou operador energia total, e que descreve o sistema estudado.  $\Psi(q, t)$  é a função de onda do sistema o qual não possuía um significado físico definido, imaginava-se que representava uma vibração onde a partícula seria seu guia, cabendo a Max Born interpretar seu significado físico, enunciado da seguinte maneira *“A probabilidade de obter no decorrer de uma observação e em um dado instante  $t$ , a partícula no interior de um elemento de volume  $dq^3$  em torno do ponto  $q$  é igual a  $P(q) = \Psi^*(q, t)\Psi(q, t)$ ”*. Assim, se cada elétron está associado a uma dada função de onda  $\Psi$ , o produto  $\Psi^*\Psi$  será igual à amplitude da probabilidade de localizar este elétron em uma unidade de volume em torno de um ponto  $q$ .

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

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

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

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

Como neste estudo, consideramos que o potencial de nosso sistema permaneça fixo no tempo, utilizaremos a equação de Schrödinger com Hamiltoniano independente do tempo. O que nos permite proceder à separação de variáveis e desacoplar a parte temporal da parte

espaial da função de onda  $\Psi$ , que pode ser escrita da seguinte forma:  $|\Psi(t)\rangle = \sum_j C_j |\psi_j(t=0)\rangle \phi_j(t)$ , onde a solução da parcela espacial é obtida pela resolução:  $H|\psi_j\rangle = E_j|\psi_j\rangle$ , enquanto a parcela temporal possui a solução trivial dada por:

$$\phi_j(t) = \exp\left(\frac{-iE_j t}{\hbar}\right)$$

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

Para solucionar a equação espacial, necessitamos conhecer o operador Hamiltoniano que descreve o sistema. Em nosso estudo analisamos um sistema de muitos corpos, contendo  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, de forma que o operador Hamiltoniano pode ser escrito como<sup>51</sup>:

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

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

Para simplificação, o primeiro termo que corresponde ao operador referente a energia cinética dos núcleos será representado por  $K_n$ ; o segundo termo (energia cinética dos elétrons) por  $K_e$ ; o terceiro termo (atração núcleo-elétron) por  $V_{ne}$ ; o quarto termo (energia potencial repulsiva entre os elétrons) por  $V_{ee}$ ; e o quinto termo (energia potencial repulsiva entre os núcleos) por  $V_{nn}$ , desta forma o operador Hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$H = K_n + K_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$$

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

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Esta aproximação desacopla a parte eletrônica da parte nuclear na expressão do Hamiltoniano<sup>52</sup>. Ela se baseia no fato da massa do elétron ser cerca de 2000 vezes inferior à massa do núcleo; assim considera-se que a energia cinética do núcleo (inversamente proporcional à massa) seja muito menor que a energia cinética do elétron. Portanto este termo será desprezado na expressão do Hamiltoniano, ou em outras palavras, admite-se que para cada variação nas coordenadas nucleares, os elétrons se ajustam simultaneamente a essa nova posição, logo os elétrons estariam se movendo num referencial de núcleos fixos ( $m_a \rightarrow \infty$  levando a  $K_n \rightarrow 0$ ). De forma que  $H = K_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$ . Esta forma para o operador Hamiltoniano, torna possível desacoplar a parte eletrônica da nuclear:  $H = H_{ele} + H_{nucl}$ , onde:

$$H_{ele} = K_e + V_{ne} + V_{ee} \text{ e } H_{nucl} = V_{nn}$$

Os auto-valores da parcela eletrônica do Hamiltoniano  $H_{ele}$  podem ser obtidos para um auto-estado que seja função da posição nuclear  $|\psi_j(R)\rangle$ , uma vez que  $H_{ele}$  comuta com as coordenadas das posições nucleares,  $[H_{ele}, R] = 0$  ou  $RH_{ele} = H_{ele}R$ , logo:  $H_{ele}|\psi_j(R)\rangle = E_j^{ele}|\psi_j(R)\rangle$ . Desta forma, a energia dos estados eletrônicos  $E_j^{ele}(R)$  dependerá das coordenadas nucleares, e para obter-se a energia total do sistema  $E_j^{tot}(R)$  que corresponde ao auto-valor de  $H$  para um sistema de núcleos fixos, será necessário adicionar aos valores da energia eletrônica  $E_j^{ele}(R)$  o termo correspondente à repulsão nuclear  $V_{nn}$ :

$$E_j^{tot}(R) = E_j^{ele}(R) + V_{nn} \rightarrow E_j^{tot}(R) = E_j^{ele}(R) + \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^M \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}$$

Mesmo a aproximação de Born-Oppenheimer sendo útil, a equação de Schrödinger com  $H_{ele}$  ainda se apresenta inviável de ser resolvida numericamente, sendo necessário outras aproximações. Um dos métodos mais utilizados para a solução do problema de muitos corpos é a teoria do funcional da densidade, em inglês Density Functional Theory (DFT).

## 2.3 DFT – Teoria do Funcional da Densidade

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

A DFT originou-se a partir de dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn<sup>53</sup> na década de 1960. Este é um método bem-sucedido em relação ao seu emprego em cálculos de primeiros

princípios, para a descrição e entendimento das propriedades dos materiais no seu estado fundamental, sendo uma teoria que permite descrever sistemas quânticos de muitos corpos.

### 2.3.1 TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN (HK)

No ano de 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn apresentaram sua teoria, mais conhecida por Teoria do Funcional da Densidade (DFT)<sup>53</sup>. Como exposto anteriormente, nesta teoria deseja-se obter a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , grandeza fisicamente observável e que contém toda a informação do sistema, em oposição ao formalismo de Schrödinger onde é obtida a função de onda  $\Psi(q, t)$ , o qual não constitui uma grandeza fisicamente observável. O DFT fundamenta-se nos seguintes teoremas<sup>54</sup>:

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

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

#### Prova do Teorema I:

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

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

$$\begin{aligned} H &= H_{ele} = K_e + V_{ee} + V_{ne} = K_e + V_{ee} + V_{\text{ext}} \\ H' &= K_e + V_{ee} + V' \text{ e } H'' = K_e + V_{ee} + V'' \\ H_{ele}|\psi\rangle &= E_j(R)|\psi\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H'|\psi'\rangle &= E'(R)|\psi'\rangle \text{ e } H''|\psi''\rangle = E''(R)|\psi''\rangle \\
|\psi'\rangle &\rightarrow \rho(\mathbf{r}) \leftarrow |\psi''\rangle \\
V' &\rightarrow H' \rightarrow |\psi'\rangle \rightarrow \rho(\mathbf{r}) \leftarrow |\psi''\rangle \leftarrow H'' \leftarrow V''
\end{aligned}$$

A energia é definida na notação de Dirac, da seguinte forma:  $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$ . Supõe-se que a energia do estado fundamental é dada por:  $E'_0 = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle$ , utilizando-se o teorema variacional, tem-se:  $E'_0 < \langle \psi'' | H' | \psi'' \rangle$ , ou seja, qualquer energia determinada por  $\psi \neq \psi'$  será maior que a energia do estado fundamental. Somando-se e subtraindo-se  $H''$  da expressão acima, tem-se:

$$\begin{aligned}
E'_0 &< \langle \psi'' | H' + H'' - H'' | \psi'' \rangle \\
E'_0 &< \langle \psi'' | H'' | \psi'' \rangle + \langle \psi'' | H' - H'' | \psi'' \rangle \\
E'_0 &< E''_0 + \langle \psi'' | (K_e + V_{ee} + V') - (K_e + V_{ee} + V'') | \psi'' \rangle \\
E'_0 &< E''_0 + \langle \psi'' | V' - V'' | \psi'' \rangle \text{ ou } E'_0 < E''_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V' - V''] d\mathbf{r}^3 \quad (A)
\end{aligned}$$

Repetindo o procedimento acima, mas invertendo os termos de linha por duas linhas, temos.

$$\begin{aligned}
E''_0 &= \langle \psi' | H'' | \psi' \rangle \rightarrow E''_0 < \langle \psi' | H'' | \psi' \rangle \\
E''_0 &< \langle \psi' | H'' + H' - H' | \psi' \rangle \rightarrow E''_0 < \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H'' - H' | \psi' \rangle \\
E''_0 &< E'_0 + \langle \psi' | (K_e + V_{ee} + V'') - (K_e + V_{ee} + V') | \psi' \rangle \\
E''_0 &< E'_0 + \langle \psi' | V'' - V' | \psi' \rangle \text{ ou } E''_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V'' - V'] d\mathbf{r}^3 \quad (B)
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
E'_0 &< E''_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V' - V''] d\mathbf{r}^3 \rightarrow (E'_0 - E''_0) < \int \rho(\mathbf{r}) [V' - V''] d\mathbf{r}^3 \\
E''_0 &< E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V'' - V'] d\mathbf{r}^3 \rightarrow (E''_0 - E'_0) < \int \rho(\mathbf{r}) [V'' - V'] d\mathbf{r}^3 \\
\therefore (E'_0 - E''_0) &< - (E''_0 - E'_0) \text{ ou } E'_0 - E''_0 < E'_0 - E''_0 \quad (\text{ABSURDO})
\end{aligned}$$

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

Como o Hamiltoniano  $H$  do sistema fica definido ao se conhecer o potencial  $V_{ext}(\mathbf{r})$  que é devido aos núcleos, então se torna possível determinar a função de onda  $\Psi$  do sistema; desta forma existe uma relação direta entre a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  com a função de onda neste estado  $\Psi_0$ . Logo,  $\rho_0(\mathbf{r})$  deve conter as informações do sistema assim como a função de onda, ao menos para o estado fundamental para o qual é válida, ou seja, a função de onda é um funcional da densidade no estado de menor energia  $\Psi(\rho_0)$ . Conclui-se consequentemente que o funcional de qualquer observável físico será um funcional único da

densidade  $\rho_0(\mathbf{r})$ , onde a relação entre o observável físico e seu operador é dado por:  $X = X(\rho) = \langle \psi | \mathbf{X} | \psi \rangle$ , sendo  $X$  o observável físico e  $\mathbf{X}$  o operador deste observável.

### Prova do Teorema II:

O teorema II de **HK** introduz que o valor exato da densidade eletrônica no estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  fornece o menor valor de energia, ou seja, a energia do estado fundamental do sistema  $E_0(\rho_0)$ . Para realizar a prova, a expressão da energia será dividida em duas partes. A primeira parte será comum a qualquer sistema que contenha muitos átomos em interação coulombiana sendo chamada de funcional universal  $f(\rho)^{55}$ , a segunda parte caracteriza o sistema, ou seja, refere-se ao potencial externo  $V_{\text{ext}}$  ao qual o sistema está exposto.

$$E(\rho) = \langle \psi | H_{\text{ele}} | \psi \rangle = \langle \psi | K_e + V_{ee} + V_{ne} | \psi \rangle = \langle \psi | K_e + V_{ee} + V_{\text{ext}} | \psi \rangle$$

$$E(\rho) = \langle \psi | K_e + V_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{\text{ext}} | \psi \rangle \rightarrow E(\rho) = f(\rho) + \langle \psi | V_{\text{ext}} | \psi \rangle$$

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

$$E(\rho_0) = f(\rho_0) + \langle \psi_0 | V_{\text{ext}} | \psi_0 \rangle, \text{ onde } |\psi_0\rangle \text{ é a função de onda do estado fundamental.}$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \therefore \langle \psi_0 | H_{\text{ele}} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | H_{\text{ele}} | \psi \rangle &\rightarrow f(\rho_0) + \langle \psi_0 | V_{\text{ext}} | \psi_0 \rangle < f(\rho) + \langle \psi | V_{\text{ext}} | \psi \rangle \\ E(\rho_0) < E(\rho) \end{aligned}$$

Conclui-se desta forma que qualquer densidade  $\rho(\mathbf{r})$  distinta da  $\rho_0(\mathbf{r})$ , irá fornecer um maior valor para a energia do sistema, provando desta forma o 2º teorema de **HK**. Ambos os teoremas, evidenciam que a menor energia do sistema (energia do estado fundamental) pode ser determinada através da expressão correta da densidade de carga  $\rho_0(\mathbf{r})$ , obtida por meio do potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Ou seja, o DFT corresponde a uma teoria que fornece o valor exato para a energia do estado fundamental  $E_0$ , entretanto esta teoria não nos fornece uma maneira (método) de obtermos tal energia, método este que posteriormente fora proposto por Kohn e Sham. Uma consequência importante destes teoremas é que sua utilização reduz o cálculo computacional necessário para resolver o sistema, uma vez que deixa-se de lidar com  $3N$  variáveis ( $x$ ,  $y$  e  $z$  de cada um dos  $N$  elétrons) para trabalhar apenas com 3 variáveis referente à densidade de carga (sem a perda de informação do sistema), outra importante consequência é a inserção do conceito dos funcionais da densidade eletrônica.

## 2.4 Equações de Kohn-Sham (KS)

As equações de Kohn-Sham (KS)<sup>56</sup> constituem um método sistemático para a obtenção da energia do estado fundamental  $E_0$  através da determinação da densidade eletrônica exata do sistema neste estado  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Nestas equações se assume que o sistema composto por muitas partículas interagentes possa ser substituído por outro sistema de partículas não interagentes, ou seja, transformando o problema inicial de N corpos interagentes em N problemas de um único corpo, onde a densidade eletrônica do estado fundamental de ambos os sistemas devem ser iguais<sup>57</sup>. Para esta tarefa, escrevemos a energia como um funcional da densidade, na seguinte forma já expressa anteriormente:  $E(\rho) = f(\rho) + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle = f(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r})$ .

O funcional universal  $f(\rho)$  é comum a todos os sistemas multi-eletrônicos é de acordo com o formalismo empregado por Kohn-Sham, ele é analisado como composto por três partes integrantes. Sendo estas a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes com densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , denominada de  $K_0(\rho)$ ; a interação Coulombiana clássica entre os elétrons do sistema  $J(\rho)$  também conhecida como energia de Hartree; e a energia de troca e correlação  $E_{exc}(\rho)$ . Este último termo contém a parte da energia cuja forma não é conhecida explicitamente, sendo oriundo da interação entre as partículas e correspondendo à diferença entre as energias cinética real e do sistema auxiliar não interagente, além de estar relacionado a correlação proveniente da interação coulombiana. Na correlação a dinâmica de um elétron irá influenciar na dinâmica dos demais. Caso a forma ou valor do termo  $E_{exc}(\rho)$  seja conhecido, torna-se possível obter a energia total e a densidade eletrônica fundamental do sistema. Desta forma  $E(\rho)$  é reescrito da seguinte forma:

$$E(\rho) = K_0(\rho) + J(\rho) + E_{exc}(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r})$$

Onde  $K_0(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\mathbf{r}^3$ , corresponde a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, onde os  $\phi_i$  são denominados de orbitais de KS de partícula única, representando as funções de onda dos elétrons não interagentes. Enquanto  $J(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3$  é a energia de Hartree (interação coulombiana clássica entre os elétrons).

De forma que podemos escrevermos:

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

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

onde o número total de partículas  $N$ , ou equivalentemente, a carga total do sistema deve permanecer fixo.

$$\frac{\delta}{\delta\rho}\{E(\rho) - \mu \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3\} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\delta E(\rho)}{\delta\rho} = \mu, \text{ onde } Q = N. e = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3$$

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

$$\mu = \frac{\delta K_0(\rho)}{\delta\rho} + \frac{\delta J(\rho)}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{exc}(\rho)}{\delta\rho} + \frac{\delta V_{ext}(\mathbf{r})}{\delta\rho}$$

$$\text{Onde: } \frac{\delta K_0(\rho)}{\delta\rho} = \frac{\delta}{\delta\rho}\left\{-\frac{1}{2}\sum_i^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\mathbf{r}^3\right\} \equiv -\frac{1}{2} \cdot \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})}\left\{\sum_i^N \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3\right\} = -\frac{1}{2}\nabla^2$$

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

$$\frac{\delta E_{exc}(\rho)}{\delta\rho} \equiv V_{exc}(\rho) \quad \text{“Definição do potencial de troca e correlação”}$$

$$\frac{\delta V_{ext}(\mathbf{r})}{\delta\rho} = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})}\left\{\int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3\right\} = v_{ext}(\mathbf{r})$$

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

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

Agora definimos o potencial efetivo de Kohn-Sham:

$$V_{KS}(\rho) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 + V_{exc}(\rho) + v_{ext}(\mathbf{r})$$

Desta forma, temos que:

$$\mu = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\rho), \text{ onde: } H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\rho)$$

Aqui percebemos que o Hamiltoniano do sistema auxiliar não interagente, possui um operador energia cinética usual e um potencial efetivo  $V_{KS}(\rho)$  atuando sobre cada elétron do sistema. Obtendo-se uma equação do tipo de Schrödinger, ou seja,  $H_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \xi_i\phi_i(\mathbf{r})$ . A partir desta equação, obtém-se os orbitais de Kohn-Sham  $\phi_i(\mathbf{r})$  de partícula única, tornando-se possível a obtenção da densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$  do sistema, da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \equiv \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3$$

As duas expressões anteriores compõem as equações de Kohn-Sham, que irão nos fornecer a densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes através da densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons não interagentes submetidos a um potencial efetivo  $V_{KS}(\rho)$ , ao se resolver estas equações em um processo auto-consistente. Neste processo inicialmente inserimos uma densidade de carga tentativa  $\rho'(\mathbf{r})$ , calculamos o potencial efetivo de Kohn-Sham  $V_{KS}(\rho)$ , e resolvemos a equação  $H_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \xi_i\phi_i(\mathbf{r})$  determinando os orbitais de Kohn-Sham de partícula única  $\phi_i(\mathbf{r})$ .

De posse destes orbitais determina-se uma nova densidade eletrônica  $\rho''(\mathbf{r})$ ; caso as densidades sejam iguais então  $\rho''(\mathbf{r})$  será a densidade correta do sistema. Mas caso as



densidades sejam distintas então  $\rho'(r) = \rho''(r)$  e o ciclo será reiniciado, até que as densidades de entrada e saída sejam iguais dentro de um critério de convergência estabelecido. Obtidos os auto-valores  $\xi_i$  das equações de KS, podemos obter o valor de energia do sistema  $E(\rho)$ .

$$\xi_i = \langle \phi_i | H_{KS} | \phi_i \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) H_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3, \text{ onde } \phi_i^*(\mathbf{r}) H_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \phi_i^*(\mathbf{r}) \xi_i \phi_i(\mathbf{r})$$

Relembrando que  $H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\rho)$  e  $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 + V_{exc}(\rho) + v_{ext}(\mathbf{r})$  temos:

$$\begin{aligned} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 + V_{exc}(\rho) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) &= \phi_i^*(\mathbf{r}) \xi_i \phi_i(\mathbf{r}) \\ -\frac{1}{2}\nabla^2 \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 + V_{exc}(\rho) \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) &= \xi_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \\ -\frac{1}{2}\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 + V_{exc}(\rho) \rho(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) &= \xi_i \rho(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Agora, integraremos em todo o espaço em relação a coordenada  $\mathbf{r}$ :

$$\begin{aligned} \int \xi_i \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 &= -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 d\mathbf{r}^3 + \int V_{exc}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \\ \sum_i^{ocupados} \xi_i &= K_0(\rho) + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 d\mathbf{r}^3 + \int V_{exc}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 + V_{ext}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (C)$$

Lembrando-se que:

$$\begin{aligned} E(\rho) &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\mathbf{r}^3 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 + E_{exc}(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r}) \\ E(\rho) &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 + E_{exc}(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r}) \\ E(\rho) &= K_0(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 + E_{exc}(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (D)$$

Por meio das expressões (C) e (D), obtemos as seguintes relações:

$$\begin{aligned} K_0(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r}) &= \sum_i^{ocupados} \xi_i - \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 d\mathbf{r}^3 - \int V_{exc}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \\ K_0(\rho) + V_{ext}(\mathbf{r}) &= E(\rho) - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 - E_{exc}(\rho) \end{aligned}$$

Portanto:

$$\begin{aligned} E(\rho) - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 - E_{exc}(\rho) &= \sum_i^{ocupados} \xi_i - \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 d\mathbf{r}^3 - \int V_{exc}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \\ E(\rho) &= \sum_i^{ocupados} \xi_i + E_{exc}(\rho) - \int V_{exc}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 \end{aligned}$$

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

Entretanto estes termos não possuem uma forma exata conhecida, fazendo-se necessário a utilização de aproximações para a estimativa destes termos<sup>58</sup>. No estudo que fora realizado

através da ferramenta computacional VASP, utilizamos para sua determinação, à aproximação do gradiente generalizado em inglês General Gradient Approximation (GGA).

## 2.5 Aproximações para o termo de troca e correlação

A aproximação utilizada para a determinação dos termos de troca e correlação é muito importante, uma vez que esta irá determinar a precisão do cálculo a ser realizado. No presente trabalho é utilizado à aproximação do gradiente generalizado (GGA), entretanto para sua melhor compreensão será discutido inicialmente a aproximação da densidade local (LDA)<sup>54</sup> do qual o GGA é derivado.

### 2.5.1 APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL - LDA

Nesta aproximação assume-se que a energia de troca e correlação por elétron  $\epsilon_{exc}(\rho)$  em um dado ponto  $\mathbf{r}$ , seja igual à energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons que possua a mesma densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  neste ponto<sup>57</sup>. A ideia básica do LDA é que se pode tratar um sistema não homogêneo como sendo dividido em  $N$  volumes homogêneos, em cada um destes volumes calcula-se a energia considerando sua densidade eletrônica como sendo igual à densidade eletrônica do gás homogêneo. Desta forma transforma-se um sistema que não é homogêneo em um sistema localmente homogêneo e podem-se tratar sólidos como um sistema que em seu limite tendem a um gás homogêneo de elétrons.

Com base neste raciocínio, a energia de troca e correlação do sistema poderá ser obtida caso seja somado à energia por elétron correspondente a cada volume, assim tem-se:  $E_{exc}(\rho) = \sum_i \epsilon_{exc}^{homog}(\rho) \cdot \rho_i(\mathbf{r})$ , onde  $\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{V_i}{N_i}$ . No limite em que o número de volumes tenda ao infinito ( $N_i \rightarrow \infty$ ) e consequentemente o volume tenda a zero ( $V_i \rightarrow 0$ ), tem-se que a expressão acima se torna uma integração:  $E_{exc}(\rho) = \int \epsilon_{exc}^{homog}(\rho) \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3$ . Onde o potencial de troca e correlação  $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  é obtido da seguinte forma:  $V_{exc}(\rho) = \frac{\delta}{\delta \rho} E_{exc}(\rho) = \frac{\delta}{\delta \rho} \int \epsilon_{exc}^{homog}(\rho) \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3$ .

A energia de troca e correlação por elétron  $\epsilon_{exc}(\rho)$  pode ainda ser tratada separadamente, ou seja, dividida em um termo correspondente a troca e outro termo correspondente à correlação  $\epsilon_{exc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)$ . Onde o termo correspondente a troca  $\epsilon_x(\rho)$  é bem conhecido, entretanto o termo da correlação  $\epsilon_c(\rho)$  é muito complexo, não possuindo uma forma exata para um gás de elétrons homogêneo. Todavia ele pode ser estimado por algumas aproximações, sendo as mais utilizadas a teoria da perturbação é a parametrização de Perdew e Zunger<sup>59</sup>, sendo está construída com resultados oriundos de cálculos de Monte Carlo quântico propostos por Ceperley e Alder<sup>60,61</sup> para um gás de elétrons homogêneo.

Esta aproximação possui bons resultados para sistemas cujas densidades eletrônicas variam lentamente (aproximadamente uniforme), visto que ignora correções devido à falta de homogeneidade da densidade eletrônica nos pontos vizinhos ao ponto  $\mathbf{r}$ . Como ponto negativo, a LDA subestima a energia de correlação  $\epsilon_c(\rho)$ , enquanto supervaloriza a energia de troca  $\epsilon_x(\rho)$ , não fornecendo bons resultados para sistemas onde a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  seja fortemente não uniforme. Uma solução para este problema é expressar a energia de troca e correlação por elétron  $\epsilon_{exc}^{\text{homog}}(\rho)$  em termos do gradiente da densidade  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , originando desta forma a aproximação do gradiente generalizado - GGA.

## 2.5.2 APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO – GGA

A fim de melhorar a aproximação do LDA, no raciocínio exposto anteriormente utiliza-se uma função que não dependa apenas da densidade local  $\rho(\mathbf{r})$ , mas que também dependa do gradiente desta densidade  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Assim a expressão para a energia de troca e correlação  $E_{exc}(\rho)$  assume a seguinte forma:  $E_{exc}(\rho) = \int f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r}^3$ , ou seja, a energia de troca e correlação por elétron  $\epsilon_{exc}^{\text{homog}}(\rho)$  do sistema homogêneo é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade. Esta função  $f(\rho, \nabla\rho)$  é escolhida através da análise do comportamento da energia por elétron  $\epsilon_{exc}(\rho)$  em determinadas situações, sendo uma das propostas mais utilizadas à parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)<sup>62</sup>.

## 2.6 Funções de Base – Expansão dos Orbitais de KS

Anteriormente, obtivemos as equações de Kohn-Sham:  $H_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \xi_i\phi_i(\mathbf{r})$  e  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$ . Durante a resolução destas equações pelo DFT, as funções de onda de KS  $\phi_i(\mathbf{r})$  são expandidas em uma determinada base. Atualmente existem inúmeras formas de realizar esta expansão, cada uma variando com relação ao tipo de base escolhida. Para funções de base que sejam fixas, as expansões usuais são a expansão em ondas planas e a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)<sup>63</sup>. A escolha da base utilizada para a expansão dos  $\phi_i(\mathbf{r})$  é de crucial importância para a precisão do cálculo.

Para um sistema periódico, como o do presente trabalho a expansão em ondas planas dos orbitais  $\phi_i(\mathbf{r})$ , se fundamenta na teoria de Bloch. Esta teoria se baseia no fato de que um cristal é composto por um arranjo simétrico e infinito de pontos que estão distribuídos sobre todo o espaço, cada um destes pontos define um célula unitária, sendo que sua translação através do vetor  $\mathbf{T} = n_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 \cdot \mathbf{a}_3$ , para todos os valores possíveis dos  $n^\circ$  inteiros  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  irá compor todo o cristal. Com base na periodicidade da rede cristalina, tem-se que os elétrons

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

Basicamente o teorema de Bloch<sup>25</sup> afirma, que o efeito desta periodicidade é modular a auto-função de onda progressiva da partícula livre  $\psi_k(\mathbf{r}) = A \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ , de tal forma que em vez deste possuir uma amplitude constante  $A$ , ele possuirá uma amplitude variável  $u_k(\mathbf{r})$  que muda com a periodicidade  $\mathbf{T}$  da rede, isto é:  $\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ , onde  $u_k(\mathbf{r})$  possui a periodicidade da rede cristalina, dependendo do vetor de onda  $\mathbf{k}$ , onde:  $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_k(\mathbf{r} + n \cdot \mathbf{T})$ , sendo  $n$  um número inteiro.

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

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T})} = u_k(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} = \psi_k(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}$$

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

Assim percebe-se que neste teorema, as auto-funções  $\psi_k(\mathbf{r})$  são escritas como um produto de ondas planas vezes uma função  $u_k(\mathbf{r})$  que respeita a periodicidade do cristal, entretanto  $u_k(\mathbf{r})$  também pode ser expandida utilizando-se um conjunto de ondas planas. Com base nestas informações e na metodologia empregada neste trabalho (DFT), as auto-funções descritas pelos orbitais  $\phi_{i,k}(\mathbf{r})$  de KS, serão expandidas da seguinte forma:  $\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = f_i(\mathbf{r}) \cdot e^{i|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}|}$ , onde  $f_i(\mathbf{r})$  é o termo que carrega a periodicidade da rede (similar a  $u_k$ ), sendo expandido em um conjunto de ondas planas<sup>64</sup>, da seguinte forma:  $f_i(\mathbf{r}) = \sum_G C_{i,G} \cdot e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$ , logo:  $\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_G C_{i,G} \cdot e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{i|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}|} = \sum_G C_{i,(k+G)} \cdot e^{i|(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}|}$ ,  $\mathbf{G}$  é um vetor de translação da rede recíproca.

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

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

## 2.7 Método do Pseudo-potencial

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

O método do pseudo-potencial<sup>65</sup> trata-se de uma aproximação empregada para obtenção do potencial externo  $V_{ext}(\rho)$  (potencial efetivo), presente na expressão da energia como um funcional da densidade  $E(\rho)$ . Sendo desta forma uma aproximação do potencial real sentido pelos elétrons num sólido ou molécula. Neste método, como discutido acima, a carga do átomo é analisada como sendo dividida em duas partes, uma correspondendo à carga dos elétrons presentes nas camadas internas em conjunto com a carga do núcleo, constituindo o que se chama de caroço. Enquanto a outra corresponde à carga dos elétrons de valência, ou seja, dos elétrons mais afastados do núcleo, encontrando-se nas camadas externas do átomo e sendo os principais responsáveis pelas ligações químicas em virtude de estarem fracamente ligados ao núcleo, sendo bem conhecido que a maioria das propriedades físicas dos sólidos é dependente dos elétrons de valência.

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

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

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

- 1) Os auto-valores  $\xi_i$  (KS) obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção idênticos aos autovalores  $\xi_i^{ps}$  obtidos com o pseudo-potencial ( $\xi_i^{ps} = \xi_i$ );
- 2) As auto-funções relativas à solução exata (caroço + elétrons valência) e as auto-funções obtidas com o pseudo-potencial devem ser iguais a partir do raio de corte  $r_c$ :

$$\psi_i^{ps}(r) = \psi_i(r) \text{ para } r > r_c;$$

- 3) As integrais de 0 a  $r$  com  $r > r_c$ , das densidades de carga da solução exata devem ser iguais às das soluções obtidas com o uso do pseudo-potencial, esta condição é chamada de conservação da norma:

$$\int_0^r |\psi_i(r)|^2 dr = \int_0^r |\psi_i^{ps}(r)|^2 dr \text{ ou } \langle \psi_i | \psi_i \rangle_{r_c} = \langle \psi_i^{ps} | \psi_i^{ps} \rangle_{r_c};$$

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

$$2\pi \left[ (r \cdot \psi_i^{ps})^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln(\psi_i^{ps}) \right] = 4\pi \int_0^r |\psi_i(r)|^2 dr \text{ para } r > r_c;$$

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

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

A geração do pseudo-potencial para um determinado átomo é feita através de um cálculo *ab-initio*, onde através do DFT serão resolvidas as equações de Kohn-Sham. Inicialmente resolve-se de forma auto-consistente a equação de Dirac com o potencial  $V_{exc}(\rho)$  e a  $E_{exc}(\rho)$  dados pela teoria do LDA ou GGA, obtendo-se assim o potencial, as auto-funções e os seus respectivos auto-valores. Entretanto, o método do pseudo-potencial apresenta a desvantagem da perda de informação a respeito da densidade de carga e a função de onda nas regiões próximas ao núcleo.

## 2.8 Método PAW

Em 1994, Peter E. Blöchl desenvolveu uma nova metodologia para a resolução das equações de Kohn-Sham, o qual denominou de PAW (Projector Augmented-Wave method)<sup>66</sup>. Diferentemente ao método dos pseudo-potenciais, durante o cálculo são levados em consideração todos os elétrons do sistema (incluindo os da região de caroço), desta forma o PAW corresponde a um método *ab-initio* apelidado de all-electron (AE). O PAW é essencialmente uma unificação das ideias dos métodos do pseudo-potencial<sup>67</sup> e o de Ondas Aumentadas (Augmented Wave - AW)<sup>68</sup>, combinando partes de ambas as aproximações em um único método para o tratamento da estrutura eletrônica.

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

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

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

## Capítulo 3: Teoria de Grupos

No estudo da estrutura eletrônica dos materiais, temos um interesse especial no cálculo das bandas de energia, a partir do qual podemos analisar suas propriedades eletrônicas, através de cálculos teóricos que se utilizam de modelos baseados nos fundamentos da mecânica quântica. Entretanto, um procedimento rigoroso leva a um problema matemático de complexidade intratável, a não ser em casos bastante idealizados e simplificados. Uma aproximação fundamental, presente em todos os métodos de obtenção das propriedades eletrônicas e vibracionais dos materiais, é a aproximação de Born-Oppenheimer<sup>52</sup>, o qual estabelece uma descrição separada do movimento dos núcleos e dos elétrons. Outra idealização, é considerarmos apenas os estados de um elétron numa rede periódica, rígida e infinita (aproximação do campo médio, tipo Hartree-Fock e da Densidade Local - LDA)<sup>54</sup>, e ocupá-los com os muitos elétrons presentes. Apesar destas simplificações, tais modelos continuam a apresentar uma boa descrição de sistemas reais.

Neste contexto, a teoria de grupos pode ser utilizada como uma ferramenta complementar, no sentido de fornecer algumas simplificações, tanto no cálculo em si quanto na interpretação dos resultados. Neste capítulo iremos apresentar uma introdução acerca da teoria de grupos, o qual será de crucial importância ao longo de todo o texto.

### 3.1 Definições e Conceitos Matemáticos Básicos <sup>69,70,71</sup>

Os conceitos e definições fundamentais para a compreensão da teoria de grupos serão enunciados a seguir. Isoladamente eles talvez possam parecer um pouco abstratos, de forma que a sua aplicação em um exemplo se torna necessária para o melhor entendimento.

**Grupo:** Um grupo corresponde a um conjunto  $G$  de elementos para o qual uma dada operação é definida, devendo possuir as seguintes propriedades:

- I) Fechamento:** Para todos os elementos “ $a$ ” e “ $b$ ”  $\in G$ , o resultado da operação  $ab$  também deve estar contido em  $G$ , ou seja, a operação deve ser interna.
- II) Associatividade:** Para todos os elementos  $a, b, c \in G$ , devemos ter  $(ab)c = a(bc)$ .
- III) Elemento Identidade:** Para todo elemento  $a \in G$ , deve existir um elemento  $e \in G$ , tal que  $ea = ae = a$ .
- IV) Elemento Inverso:** Para todo elemento  $a \in G$ , deve existir um correspondente elemento  $a^{-1} \in G$ , tal que  $a^{-1}a = e$ .



Em adição, caso o grupo possua a propriedade comutativa, isto é,  $ab = ba$ , o grupo é dito ser abeliano ou comutativo.

**Tabela de Multiplicação:** A operação entre dois elementos de um grupo

é definida e simbolizada como  $ab = c$ , onde diz-se que o elemento “a” operando sobre o elemento “b” resulta no elemento “c”. O conjunto dos resultados das operações sucessivas entre dois elementos quaisquer de um grupo, denominada de multiplicação (o qual não necessariamente significa

	a	b	c
a	b	c	a
b	a	b	c
c	c	a	b

produto ordinário), pode ser representada por meio da chamada **tabela de multiplicação** que define o grupo. Sua forma está representada acima, onde a leitura é feita (linha)x(coluna).

O número de elementos que compõem um grupo é denominado **ordem do grupo**. A tabela de multiplicação de um grupo finito de ordem “h” contém exatamente h colunas por h linhas, possuindo as seguintes propriedades:

- I) Um dado elemento do grupo aparece numa dada linha ou coluna, uma única vez. Este é o enunciado do chamado **teorema do rearranjo**, uma vez que os elementos do grupo são meramente rearranjados pela “multiplicação” em uma linha ou coluna.
- II) Toda linha é diferente de outra linha, assim como toda coluna é diferente de outra coluna.
- III) A tabela de multiplicação de um grupo abeliano é simétrica em relação à diagonal da tabela.

**Subgrupos:** Um conjunto S é classificado como sendo um **subgrupo** de ordem “g”, de um grupo maior G de ordem “h”, caso as seguintes condições sejam satisfeitas:

- I) Todos os elementos pertencentes ao subgrupo S também pertencem ao grupo G, ou seja, S está contido em G.
- II) Todos os elementos de S satisfazem as quatro condições que definem um grupo, isto é, S é ele próprio um grupo.

**Coset ou Conjunto Complementar:** Consideremos um subgrupo S de ordem “g” de um grupo maior G de ordem “h”. Seja  $\{e, s_1, s_2, \dots, s_{g-1}\}$  os elementos que compõem o subgrupo S. Caso exista um elemento  $x \in G$  mas que não pertence a S, então o seguinte conjunto de elementos  $\{ex, s_1x, s_2x, \dots, s_{g-1}x\}$  é chamado de coset à direita (ou conjunto complementar à direita) e denotado por  $Sx$ . Da mesma forma podemos definir o coset à esquerda  $xS$  como sendo o conjunto de elementos  $\{xe, xs_1, xs_2, \dots, xs_{g-1}\}$ . Os cosets apresentam as seguintes propriedades:

- I) Os cosets à direita  $Sx$  e à esquerda  $xS$ , não possuem elementos em comum com o subgrupo S.

**II)** Consideremos dois cosets à direita ( $Sx$  e  $Sy$ ), caso o elemento  $y$  não pertença ao coset  $Sx$ , então, não existe elemento de  $Sx$  que seja comum com o de  $Sy$ , o mesmo ocorrendo para dois cosets à esquerda ( $xS$  e  $yS$ ).

Estas duas propriedades levam ao seguinte teorema: Seja  $G$  um grupo de ordem “ $h$ ”, e  $S$  um subgrupo de ordem “ $g$ ”. Qualquer que seja o subgrupo  $S$  de  $G$ ,  $h$  deve ser um múltiplo inteiro de  $g$ , ou seja,  $h = n \cdot g$ , onde  $n$  é chamado de **índice do subgrupo  $S$  sob o grupo  $G$** . Esta expressão é válida, uma vez que podemos decompor o grupo  $G$  em  $n$  subgrupos, ou seja, no subgrupo  $S$  e  $(n - 1)$  cosets distintos de  $S$  (chamados de **conjuntos fatorados**), da seguinte forma:  $G = S + Sx_1 + Sx_2 + \dots + Sx_{n-1}$  ou  $G = S + x_1S + x_2S + \dots + x_{n-1}S$  (esta fatoração não é a única possibilidade). Como vimos, o índice  $n$  de um subgrupo  $S$  qualquer é dado por  $n = h/g$ , onde este valor equivale ao número total de cosets que podem ser formados a partir deste subgrupo.

**Elementos Conjugados:** Dados os elementos  $a$ ,  $b$  e  $x$  de um grupo, dizemos que o elemento “ $b$ ” corresponde a uma **transformação de semelhança** do elemento “ $a$ ” por “ $x$ ”, caso:  $xax^{-1} = b$ . Também se diz, que os elementos “ $a$ ” e “ $b$ ” são conjugados entre si. Os elementos conjugados possuem as seguintes propriedades:

**I)** Cada elemento é seu próprio conjugado, uma vez que sempre é possível encontrar um elemento “ $x$ ” tal que  $xax^{-1} = a$ .

**II)** Se  $a$  é conjugado de  $b$ , então  $b$  é conjugado de  $a$ , uma vez que podemos fazer:

$$a = xbx^{-1} \rightarrow ax = xb(x^{-1}x) = xb(e) = xb \rightarrow x^{-1}ax = (x^{-1}x)b = (e)b = b$$

**III)** Se “ $a$ ” é conjugado de “ $b$ ” e de “ $c$ ”, então “ $b$ ” e “ $c$ ” são conjugados entre si.

**Classes:** Um conjunto de elementos de um grupo que são conjugados entre si, denomina-se **classe** desse grupo. O número de elementos de uma classe é definido como sendo a **ordem da classe**. Devemos ressaltar que as ordens de todas as classes de um grupo são fatores inteiros da ordem do grupo, de forma que um grupo  $G$  sempre pode ser fatorado nas classes que ele possui, ou seja,  $G = (E + C_1 + C_2 + \dots)$ . Observe que o elemento “ $e$ ” (identidade) constitui a classe  $E$  de ordem 1 de qualquer grupo, uma vez que para qualquer elemento  $x$  do grupo sempre teremos:  $xex^{-1} = e$ , além de que  $eee^{-1} = e$ .

**Subgrupo auto-conjugado (invariante):** Um subgrupo  $S$  é dito ser auto-conjugado (invariante, ou normal) ao grupo  $G$ , caso  $xSx^{-1}$  seja idêntico a  $S$ , para todas as escolhas possíveis do elemento  $x$  no grupo  $G$ .

**Teorema:** Os cosets a direita  $Sx$  e a esquerda  $xS$  de um subgrupo auto-conjugado  $S$  são os mesmos. **Teorema:** A multiplicação dos elementos de dois cosets a direita ( $Sx$  e  $Sy$  por exemplo) de um subgrupo auto-conjugado  $S$  fornece outro coset a direita ( $Sz$ ) deste subgrupo.

**Grupo Fator:** Um grupo fator  $G/S$  (também chamado de grupo quociente) é construído com relação a um determinado subgrupo auto-conjugado  $S$  de um grupo  $G$ , onde  $S$  é chamado de divisor normal. O grupo fator é definido como sendo a coleção de cosets  $\{Sx, Sy, Sz, \dots\}$  deste subgrupo auto-conjugado, onde cada coset será considerado como um elemento do grupo fator. O grupo fator satisfaz as quatro condições que definem um grupo:

**I) Multiplicação:**  $(Sx)(Sy) = Sxy$ .

**II) Lei da associatividade:** detém porque é válida para os seus elementos.

**III) Identidade:**  $eS$ , onde  $eS$  é o coset que contém o elemento identidade.

**IV) Inversa:**  $(xS)(x^{-1}S) = (Sx)(x^{-1}S) = S^2 = eS$ .

## 3.2 Grupos e suas Representações <sup>69,70,71</sup>

No processo de cálculo, frequentemente é mais conveniente trabalhar com uma representação de uma grandeza do que trabalhar diretamente com a grandeza. No caso da teoria de grupo, isto significa em geral, utilizar um outro grupo composto de entidades matemáticas que sejam homomórficas ao grupo original<sup>69</sup>. Como evidenciaremos ao longo deste capítulo, nosso interesse reside em analisar os grupos das operações de simetria que deixam um dado sistema físico invariante. Na maioria dos casos, certas propriedades das operações, podem ser formuladas de maneira mais vantajosa mediante o uso de matrizes e vetores, de forma que na prática a representação das operações é feita através de matrizes. Desta forma, utilizaremos um conjunto de matrizes que formam um grupo homomórfico ao grupo das operações de simetria em questão.

**Representação de um Grupo:** Seja  $\{A, B, C, D, \dots\}$ , o conjunto de elementos que compõem um grupo  $G$  de ordem “h”. Uma matriz  $M(R)$  quadrada e não-singular (que admite inversa) de ordem  $n \times n$  é associada a cada elemento de  $G$ , tal que:  $M(A)M(B) = M(AB)$ . Este grupo de matrizes  $M(R)$  corresponderá a uma representação  $n$ -dimensional do grupo  $G$ , desde que para o elemento identidade  $E$  tenhamos  $M(E) \equiv$  matriz identidade.

As matrizes  $M(R)$  representam operadores lineares  $\hat{L}$  não-singulares definidos em um espaço vetorial  $V_n$ , com relação a uma dada base  $\{e_n\}$ , onde que qualquer conjunto de coordenadas, vetores ou funções algébricas podem servir de base para uma representação do grupo. Devemos ressaltar que uma transformação de semelhança não altera as equações matriciais, desta forma, um grupo de matrizes  $M'(R)$  obtidas pela expressão  $M'(R) = PM(R)P^{-1}$  formam uma representação do grupo, desde que o grupo de matrizes original  $M(R)$  também corresponda a uma representação. A referida transformação de semelhança pode corresponder, por exemplo, a uma mudança de base em um espaço  $V_n$ .

**Redutibilidade de uma Representação:** Considere um conjunto de operadores lineares não-singulares  $\hat{L}$  (as matrizes  $M(R)$  de um dado grupo), operando em um espaço vetorial  $n$ -dimensional  $V_n$ . Um sub-espaço  $S_1$  de  $V_n$  corresponderá a um espaço invariante ao conjunto dos operadores  $\hat{L}$  se, e somente se, a todo vetor  $v \in S_1$ , implicar que  $\hat{L}v \in S_1$  para qualquer  $\hat{L}$  do conjunto. Para o caso em que o espaço vetorial  $V_n$ , possa ser escrito como a soma de sub-espaços  $S_i$  complementares e invariantes ao conjunto dos operadores  $\hat{L}$ , teremos que para uma escolha apropriada da base (por meio de uma transformação de semelhança), as matrizes  $L$

representando os operadores  $\hat{L}$ , poderão ser escritas na seguinte forma  $\mathbf{L} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}^1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{L}^2 \end{pmatrix}$ , o qual corresponde a uma soma direta das matrizes  $\mathbf{L}^1$  e  $\mathbf{L}^2$ , ou seja,  $\mathbf{L} = \mathbf{L}^1 \oplus \mathbf{L}^2$ ; neste caso diz-se que as matrizes  $\mathbf{L}$  do conjunto são redutíveis. Para o caso em que o espaço vetorial  $V_n$  não possa ser escrito como a soma de sub-espços  $S_i$  complementares e invariantes ao conjunto dos operadores  $\hat{L}$ , as matrizes  $\mathbf{L}$  não possuíram a forma acima, e serão ditas irredutíveis. De uma forma geral, uma matriz redutível  $\mathbf{L}$  poderá ser decomposta na seguinte soma direta de matrizes irredutíveis  $\mathbf{L}^\alpha$ :  $\mathbf{L}^1 \oplus \dots \oplus \mathbf{L}^m$ , sendo  $m$  o número de matrizes irredutíveis que são possíveis.

Consideremos agora um conjunto de matrizes  $\{\bar{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\}$  que correspondem a uma representação  $\bar{\Gamma}$   $n$ -dimensional de um grupo  $\mathbf{G}$  de ordem “ $h$ ”, em relação a uma dada base no espaço vetorial  $V_n$ . Se o grupo destas matrizes não admitir qualquer subespaço invariante, então  $\bar{\Gamma}$  irá corresponder a uma representação irredutível (IRREP). Caso contrário, por uma escolha apropriada de base, é possível determinar por meio de uma transformação de semelhança, novas matrizes  $\mathbf{D}(\mathbf{R})$  equivalentes as matrizes originais  $\bar{\mathbf{D}}(\mathbf{R})$ , tal que:  $\mathbf{D}(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^1(\mathbf{R}) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}^2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}$ , e a nova representação  $\Gamma$  através do conjunto de matrizes  $\{\mathbf{D}(\mathbf{R})\}$  sera redutível e equivalente a representação original  $\bar{\Gamma}$ . Desta forma, poderemos escrever  $\mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}^1(\mathbf{R}) \oplus \mathbf{D}^2(\mathbf{R})$  ou de forma equivalente  $\Gamma = \Gamma^1 \oplus \Gamma^2$ , onde os grupos de matrizes  $\{\mathbf{D}^1(\mathbf{R})\}$  e  $\{\mathbf{D}^2(\mathbf{R})\}$  correspondem a duas IRREPS  $\Gamma^1$  e  $\Gamma^2$  do grupo  $\mathbf{G}$ . Observe que as dimensões destas matrizes são menores, de forma que o conceito de redutibilidade de uma representação está vinculado a uma transformação de semelhança, o qual nos permite escrever as matrizes de uma representação como uma soma direta de matrizes de dimensões menores.

As matrizes de uma representação redutível  $\Gamma$  do grupo finito  $\mathbf{G}$ , podem assim ser decompostas na soma direta de matrizes das representações irredutíveis  $\Gamma^\alpha$  do mesmo grupo ( $\Gamma = n_1\Gamma^1 \oplus n_2\Gamma^2 \oplus \dots \oplus n_\sigma\Gamma^\sigma \oplus \dots \oplus n_p\Gamma^p$ ) através de uma transformação de semelhança, onde os  $n_\sigma$  correspondem ao número de vezes em que a representação irredutível  $\Gamma^\sigma$  aparece em  $\Gamma$ . Em outras palavras, ao aplicar uma transformação de semelhança adequada, as matrizes da representação redutível  $\Gamma$  tomam a forma bloco diagonalizada abaixo, sendo equivalentes as matrizes originais e os blocos são compostos pelas matrizes das IRREPS  $\Gamma^\alpha$ .

$$\mathbf{D}^\Gamma(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} [\Gamma_1] & & & \\ & [\Gamma_1] & & \\ & & \left[ \begin{array}{c} \Gamma_3 \\ \Gamma_3 \end{array} \right] & \\ & & & \left[ \begin{array}{c} \Gamma_3 \\ \Gamma_3 \end{array} \right] \end{pmatrix}$$

**Caracteres de uma Representação:** Em um grupo finito, todas as representações relacionadas entre si por meio de transformação unitárias são equivalentes, desta forma existe uma grande arbitrariedade na escolha das matrizes de uma representação, além de que o trabalho em determinar os elementos destas matrizes é sempre tedioso. Isto conduz a uma busca, por alguma propriedade destas matrizes que seja invariante sobre tais transformações unitárias. Uma das propriedades que se destaca neste tipo de análise é o traço da matriz, o qual corresponde a soma dos elementos de sua diagonal principal. Para a grande maioria das aplicações, da teoria de grupos em problemas de física, basta conhecer o traço das matrizes das representações irredutíveis, o qual denominamos de caractere  $\chi$ .

**Definição:** Dado um grupo finito  $G$  de ordem “h”, os números  $\chi^\alpha(R) = \sum_i M_{ii}^\alpha(R)$  correspondentes o traço das matrizes  $\{M^\alpha(R)\}$  que formam a representação irredutível  $\Gamma^\alpha$  são chamados de caracteres da representação  $\Gamma^\alpha$ . Como consequência desta definição, temos:

- I)** Duas representações equivalentes de um mesmo grupo possuíram os mesmos caracteres.
- II)** Numa dada representação, os caracteres de todos os elementos pertencentes à uma mesma classe são iguais, uma vez que estes elementos estão relacionados entre si por uma transformação de semelhança. A rotulação do caractere para a classe  $C_\mu$  é dada por  $\chi^\alpha(C_\mu)$ .
- III)** O caractere do elemento identidade E, de uma dada representação do grupo é igual à dimensionalidade desta representação.

**Tabela de Caracteres:** Os caracteres das diversas representações de um grupo podem ser agrupados na forma de uma tabela chamada de **tabela de caracteres**, como exemplificado ao lado. Uma tabela de caracteres está organizada de forma, que cada linha corresponda a uma das representações irredutíveis  $\Gamma^i$  do grupo, enquanto, cada coluna corresponde a uma das classes do grupo. Para a construção da tabela de caracteres das representações irredutíveis, devemos utilizar os seguintes teoremas e regras:

	$C_1$	$3C_2$	$2C_3$
$\Gamma^1$	1	1	1
$\Gamma^2$	1	-1	1
$\Gamma^3$	2	0	-1

**Regra 1)** O número de representações irredutíveis  $\Gamma^\alpha$  é igual ao número “p” de classes  $C_\mu$  dos elementos do grupo, de forma que a tabela de caracteres possui o mesmo número de linhas e colunas.

**Regra 2)** Se “h” e “p” são respectivamente, a ordem e o número de classes de um grupo, as dimensões  $d_\alpha$  das representações irredutíveis  $\Gamma^\alpha$ , devem satisfazer a seguinte relação  $\sum_{\alpha=1}^p d_\alpha^2 = h$ , o qual é única na maioria dos casos (teorema da dimensionalidade). Uma vez que o elemento

identidade  $E$  é representado pela matriz identidade  $I$ , a dimensão da IRREP  $\Gamma^\alpha$  pode ser obtida pela relação  $\chi^\alpha(E) = d_\alpha$ , logo  $\sum_{\alpha=1}^p d_\alpha^2 = \sum_{\alpha=1}^p [\chi^\alpha(E)]^2 = h$ .

**Regra 3)** Sempre existe uma representação irredutível unidimensional, referida como totalmente simétrica, onde todos os caracteres são iguais a 1. Desta forma, por convenção sempre preenchemos a 1ª linha da tabela de caracteres tomando-se:  $\chi^1(C_\mu) = 1$  para  $\mu = 1, \dots, p$ .

**Regra 4)** As linhas da tabela de caracteres devem obedecer ao seguinte teorema, enunciado de Primeira Relação de Ortogonalidade dos Caracteres: Seja um grupo finito  $G$  de ordem “ $h$ ”. Os caracteres  $\chi^\alpha(R)$  e  $\chi^\beta(R)$  associados as representações irredutíveis  $\Gamma^\alpha$  e  $\Gamma^\beta$  respectivamente, satisfazem a seguinte relação de ortogonalidade:  $\sum_R \chi^{\alpha*}(R) \chi^\beta(R) = h \delta_{\alpha\beta}$ , onde a soma em  $R$  é efetuada sobre todos os elementos do grupo  $G$ . Em termos das classes (onde os caracteres de todos os elementos são iguais) está somatória pode ser reescrita como  $\sum_\mu \chi^{\alpha*}(C_\mu) \chi^\beta(C_\mu) N_\mu = h \delta_{\alpha\beta}$ , onde a soma em  $\mu$  é efetuada sobre todas as classes do grupo  $G$  e  $N_\mu$  corresponde ao número de elementos que compõem a classe  $C_\mu$ .

**Regra 5)** As colunas da tabela de caracteres devem obedecer ao seguinte teorema, enunciado de Segunda Relação de Ortogonalidade dos Caracteres: Seja um grupo finito  $G$  de ordem “ $h$ ”, composto por “ $p$ ” classes. Se  $N_\mu$  é o número de elementos de uma classe  $C_\mu$ , então os caracteres  $\chi^\alpha(C_\mu)$  e  $\chi^\beta(C_\nu)$  associados as classes  $C_\mu$  e  $C_\nu$  respectivamente, satisfazem a seguinte relação de ortogonalidade:  $\sum_\alpha \chi^{\alpha*}(C_\mu) \chi^\alpha(C_\nu) N_\mu = (h/N_\mu) \delta_{\mu\nu}$ , onde a soma em  $\alpha$  é efetuada sobre todas as representações irredutíveis  $\Gamma^\alpha$  do grupo  $G$ .

### 3.3 Aplicação da Teoria de Grupos em Física<sup>69,70,71</sup>

A maioria dos problemas de aplicação da teoria de grupos em física, consiste no estudo e na classificação dos sistemas a partir das operações de simetria que os deixam invariantes, estas operações definem o chamado **grupo de simetria**. Neste contexto, temos que as operações deste grupo mantém a Hamiltoniana do sistema invariante, e consequentemente, os operadores que representam estas operações comutam com a Hamiltoniana, fornecendo desta forma, números quânticos para rotular as auto-funções e auto-valores de energia do sistema<sup>70</sup>.

**Operações de Simetria:** Uma **operação de simetria** consiste em mover um corpo, objeto ou rede de tal maneira que a posição final após o movimento seja indistinguível da inicial. Isto é, essa operação é tal que deixa o sistema em uma configuração geométrica equivalente daquela que estava antes de aplicar a operação.

**Elemento de Simetria:** Um **elemento de simetria** é um elemento geométrico que pode ser um ponto, uma reta ou um plano, com relação ao qual se efetua uma ou mais operações de simetria. No estudo de **sistemas finitos**, ou seja, que se apresentam confinado em todas as direções (como por exemplo, moléculas, aglomerados moleculares, sólidos com defeitos e etc), existem apenas quatro tipos de operações de simetria e consequentemente quatro tipos de elementos de simetria que deixam o sistema invariante, conforme o quadro abaixo:

Elemento de Simetria		Operação de Simetria
Plano de Simetria	→	Reflexão no Plano.
Centro de Simetria ou Centro de Inversão	→	Inversão de todos os átomos através do centro.
Eixo Próprio	→	Uma ou mais rotações ao redor do eixo.
Eixo Impróprio	→	Sequência de rotação seguida de uma reflexão em um plano que seja perpendicular ao eixo da rotação.

Uma forma conveniente de rotular as operações de simetria é através da notação padrão de Schoenflies, onde:  $E$  = identidade;  $C_n$  = rotação de  $2\pi/n$ ;  $\sigma$  = reflexão no plano;  $S_n$  = rotação imprópria de  $2\pi/n$ ;  $I \equiv S_2$  = inversão;  $\sigma_h$  = reflexão em um plano horizontal, isto é, plano através da origem e perpendicular ao eixo de simetria de rotação de maior ordem (maior  $n$ );  $\sigma_v$  = reflexão em um plano vertical, isto é, plano que contém o eixo de simetria de rotação de maior ordem;  $\sigma_d$  = reflexão em um plano diagonal, isto é, plano que contém o eixo de maior ordem



sendo bissetor aos eixos  $C_2$  perpendiculares ao eixo de simetria em questão (maior ordem), sendo um caso especial de  $\sigma_v$ .

**Grupos Pontuais Cristalográficos  $P$ :** As operações de simetria (identidade, inversão, rotações próprias ou impróprias e reflexões) satisfazem as quatro propriedades que definem um grupo. Este grupo deixa um ponto (a origem do sistema) invariante e por isso é denominado de grupo pontual  $P$ . Na natureza existem ao todo 32 grupos pontuais cristalográficos, os quais exaurem todas as possíveis simetrias de um sistema finito. Entretanto, ao analisarmos um sistema infinito, as **operações de translação** que deixam os átomos em posições equivalentes, também deveram ser incluídas na análise de simetria.

### 3.3.1 PROPRIEDADES DE SIMETRIA NO ESPAÇO REAL <sup>69,70,72</sup>

Um cristal corresponde a um sistema de infinitos pontos (cada ponto ou sítio podendo ser composto por um conjunto de vários átomos) com arranjos regulares em todo o espaço, constituindo a chamada **Rede de Bravais**. Desses pontos da rede sempre se pode separar um conjunto mínimo denominada **célula unitária**, o qual se repete periodicamente no espaço. Com a célula unitária definida, três vetores primitivos  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  (linearmente independentes) podem ser escolhidos como *base*, e um vetor geral de translação  $\vec{R}_n$  que leva de um ponto da rede ao outro pode ser escrito em termos dessa base da seguinte forma  $\vec{R}_n = \sum_{i=1}^3 l_i \cdot \vec{a}_i$  com  $l_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sendo números inteiros. Desta forma, a rede de Bravais possui **simetria de translação**, ou seja, um ponto é geometricamente equivalente ao outro por meio de uma **operação de translação**.

**Grupo Espacial  $G$ :** As operações de simetria que mantém um cristal invariante são as translações, as operações do grupo pontual  $P$  (identidade, inversão, rotações próprias ou impróprias e reflexões) e a combinação destas. Este conjunto de operações de simetria constitui um grupo infinito, chamado de grupo espacial  $G$ . Todas as operações do grupo espacial  $G$  satisfazem a relação de comutação com o Hamiltoniano cristalino.

Para designar um elemento do grupo espacial  $G$ , utilizaremos a notação dos operadores de Seitz<sup>70</sup>  $\{\alpha|\tau\}$ , onde  $\alpha$  corresponde a uma operação do grupo pontual  $P$ , enquanto  $\tau$  representa uma operação de translação (não necessariamente uma translação da rede  $\vec{R}_n$ ). O efeito deste operador sobre um ponto espacial  $\vec{r}$  é dado por  $\{\alpha|\tau\}\vec{r} = \vec{\alpha} \cdot \vec{r} + \vec{\tau} = \vec{r}'$ . Devemos ressaltar que embora as translações puras  $\{E|\tau\}$  comutem umas com as outras, as operações do grupo espacial não costumam comutar. Para uma demonstração, consideremos a multiplicação de dois desses elementos  $\{\alpha|\tau\}$  e  $\{\beta|\tau'\}$ , o qual pode resultar em  $\{\beta|\tau'\}\{\alpha|\tau\}\vec{r} = \vec{\beta} \cdot [\vec{\alpha} \cdot \vec{r} + \vec{\tau}] + \vec{\tau}' \equiv \{\beta\alpha|\beta\tau + \tau'\}$

ou então  $\{\alpha|\tau\}\{\beta|\tau'\}\vec{r} = \vec{\alpha} \cdot [\vec{\beta} \cdot \vec{r} + \vec{\tau}'] + \vec{\tau} \equiv \{\alpha\beta|\alpha'\tau + \tau\}$ , onde em geral temos  $\{\beta|\tau'\}\{\alpha|\tau\} \neq \{\alpha|\tau\}\{\beta|\tau'\}$ .

A operação de Seitz  $\{\alpha|\tau\}$  pode ser reescrito da seguinte forma como  $\{\alpha|\tau\} = \{E|\tau\}\{\alpha|0\}$ , ou seja, como uma operação do grupo pontual  $\{\alpha|0\}$  seguida por uma operação de translação pura  $\{E|\tau\}$ . Nesta definição, a operação identidade é escrita como  $\{E|0\}$ , enquanto o inverso de uma operação  $\{\alpha|\tau\}$  é dado por  $\{\alpha|\tau\}^{-1} = \{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\tau\}$ , esta expressão pode ser verificada pela relação de multiplicação definida acima, uma vez que  $\{\alpha|\tau\}\{\alpha|\tau\}^{-1} = \{\alpha\alpha^{-1}|\alpha(-\alpha^{-1})\tau + \tau\} = \{E|-(\alpha\alpha^{-1})\tau + \tau\} = \{E|-\tau + \tau\} = \{E|0\}$ . Tendo especificado as regras para a multiplicação de elementos, as operações identidade  $\{E|0\}$  e inversa  $\{\alpha|\tau\}^{-1}$ , e observando que a lei associativa se aplica, verifica-se que os elementos  $\{\alpha|\tau\}$  realmente satisfazem as condições que definem um grupo, no caso o grupo espacial  $\mathbf{G}$ . Para escrevermos estes elementos em uma forma matricial, utiliza-se a seguinte notação  $\{\alpha|\tau\} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \vec{\tau} & \vec{\alpha} \end{pmatrix}$  e  $\vec{r} \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ \vec{r} \end{pmatrix}$ , de modo que teremos:

$$\{\alpha|\tau\} \vec{r} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \tau_x & \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \tau_y & \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \tau_z & \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \vec{r}' \end{pmatrix} = \vec{r}'$$

De acordo com o que foi visto, o grupo espacial  $\mathbf{G}$  é composto por pelo menos dois subgrupos, sendo estes o grupo pontual  $\mathbf{P}$  formado pelas operações  $\{\alpha|0\}$ , e o chamado grupo de Translação  $\mathbf{T}$  composto pelas operações  $\{E|\tau\}$ .

**Grupo de Translação  $\mathbf{T}$ :** Grupo formado inteiramente pelas operações de translação pura  $\{E|\tau\}$ , este grupo define a Rede de Bravais, uma vez que os seus elementos de simetria são definidos pelos vetores  $\vec{R}_n$ , os quais deixam a rede invariante. Uma importante característica do grupo de Translação  $\mathbf{T}$  é que ele corresponde a um subgrupo auto-conjugado (invariante ou normal) do Grupo espacial  $\mathbf{G}$ , uma vez que para um dado elemento  $\{E|\mathbf{t}\}$  de  $\mathbf{T}$  e para qualquer escolha possível de elemento  $\{\alpha|\tau\}$  no grupo  $\mathbf{G}$  teremos:

$$\begin{aligned} \{\alpha|\tau\}\{E|\mathbf{t}\}\{\alpha|\tau\}^{-1} &= \{\alpha|\tau\}\{E|\mathbf{t}\}\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\tau\} = \{\alpha|\tau\}\{E\alpha^{-1}|-\alpha\alpha^{-1}\tau + \mathbf{t}\} = \\ &= \{\alpha\alpha\alpha^{-1}|-\alpha\alpha\alpha^{-1}\tau + \alpha\mathbf{t} + \tau\} = \{\alpha\alpha^{-1}|-(\alpha\alpha^{-1})\tau + \alpha\mathbf{t} + \tau\} = \{E|-\tau + \alpha\mathbf{t} + \tau\} = \{E|\alpha\mathbf{t}\} \end{aligned}$$

Onde  $\alpha\mathbf{t}$  também é um vetor de translação e a operação  $\{E|\alpha\mathbf{t}\}$  corresponde a uma operação de simetria do próprio grupo  $\mathbf{T}$ . Como o grupo de translação  $\mathbf{T}$  é um subgrupo invariante do Grupo espacial  $\mathbf{G}$ , é interessante estudar os cosets que ele define, uma vez que eles também constituíram um subgrupo de  $\mathbf{G}$ .

Um coset do grupo de translação  $\mathbf{T}$  é dado por:  $C_\alpha = [\{E|\mathbf{t}\}]\{\alpha|\tau\} = [\{\alpha|\tau'\}]$ . Onde o bracket denota todos os termos no coset que podem ser formados usando-se todos os valores possíveis para a translação  $\mathbf{t}$ . O conjunto dos cosets  $C_\alpha$  do subgrupo de Translação  $\mathbf{T}$  constituem

o chamado grupo-fator  $\mathbf{G}/\mathbf{T}$  do grupo espacial  $\mathbf{G}$ <sup>70</sup>. Para provarmos que este conjunto constitui um grupo, aplicaremos a regra de multiplicação para os cosets:  $C_\alpha C_\beta = [\{\alpha|\tau_1\}\{\beta|\tau_2\}] = [\{\alpha\beta|\alpha\tau_2 + \tau_1\}] = [\{\gamma|\tau_3\}] = C_\gamma$ . Onde  $\alpha\beta = \gamma$  define a propriedade de grupo no grupo pontual  $\mathbf{P}$  e  $\tau_3 = (\alpha\tau_2 + \tau_1)$  corresponde a uma translação da rede. Uma vez que  $\tau_1$  e  $\tau_2$  se estendem sobre todos os possíveis vetores de translação  $\vec{R}_n$ , o vetor  $\tau_3$  também abrange todas as possíveis translações, com  $C_\gamma$  satisfazendo a regra de multiplicação. Como veremos sem seguida, o grupo fator  $\mathbf{G}/\mathbf{T}$  será de grande importante no estudo dos grupos espaciais  $\mathbf{G}$ .

**Grupos espaciais Simórfico e não-Simórfico:**<sup>70</sup> As operações de Simetria  $\{\alpha|\tau\} = \{E|\tau\}\{\alpha|0\}$  do grupo espacial  $\mathbf{G}$ , também podem ser escritas da seguinte forma  $\{\alpha|\tau\} = \{\alpha|R_n + \tau_\alpha\} = \{E|R_n\}\{\alpha|\tau_\alpha\}$ . Onde  $\vec{R}_n$  corresponde ao vetor geral de translação da rede de Bravais, enquanto  $\vec{\tau}_\alpha$  a um vetor de translação **não-primitivo** associado a cada uma das operações  $\alpha$  do grupo pontual  $\mathbf{P}$ .

Para a situação, onde com uma escolha adequada da origem na rede direta, seja possível escrever todos os elementos do grupo espacial  $\mathbf{G}$  na forma  $\{\alpha|\tau\} = \{E|R_n\}\{\alpha|0\} = \{\alpha|R_n\}$ , ou seja, definir  $\vec{\tau}_\alpha = 0$  para todas as operações de simetria, então o grupo espacial é chamado de grupo simórfico. Entretanto, se com qualquer escolha da origem na rede direta,  $\vec{\tau}_\alpha \neq 0$  para pelo menos uma operação  $\{\alpha|\tau\}$ , então o grupo espacial é chamado de grupo não-simórfico. Os grupos não-simórficos ocorrem quando a translação não-primitiva  $\vec{\tau}_\alpha$  for paralela ao eixo da operação  $\alpha$  (quando  $\alpha$  for uma rotação) ou paralela ao plano espelho (quando  $\alpha$  for uma reflexão), impossibilitando nestes casos que  $\vec{\tau}_\alpha$  seja eliminado mediante uma simples mudança da origem.

Os grupos espaciais simórficos podem ser escritos como  $\mathbf{G} = \mathbf{P} \otimes \mathbf{T}$ , ou seja, como um produto direto entre os subgrupos pontual  $\mathbf{P}$  e de translação  $\mathbf{T}$ . Como visto acima, todos os seus elementos estão na forma  $\{\alpha|R_n\}$ . Para  $R_n = 0$  teremos os elementos  $\{\alpha|0\}$  os quais são chamados de elementos não-transladados e que compõem o grupo pontual  $\mathbf{P}$ , de forma que o grupo espacial simórfico possui um inteiro grupo pontual como subgrupo. Em contrapartida, para um grupo espacial não-simórfico, os seus elementos não-transladados ( $R_n = 0$ ) dados por  $\{\alpha|\tau_\alpha\}$  não formam um grupo pontual, uma vez que a sua combinação pode revelar-se em uma translação pura da rede  $\{E|R_n\}$ . Assim, mesmo que as operações  $\{\alpha|\tau\} = \{\alpha|R_n + \tau_\alpha\}$  pertençam ao grupo espacial não-simórfico, as operações  $\{\alpha|0\}$  ou  $\{E|\tau\}$  ou ambas podem não pertencer, fazendo com que este grupo não possa ser escrito da forma  $\mathbf{G} = \mathbf{P} \otimes \mathbf{T}$ , e consequentemente não possuindo um inteiro grupo pontual  $\mathbf{P}$  como subgrupo.

Ao analisarmos os grupos espaciais, nos deparamos com uma tabela de multiplicação infinita, formada pelo produto direto dos elementos de simetria do grupo pontual com todas as infinitas translações da rede. Desta forma, torna-se necessário realizar um procedimento para eliminar as propriedades translacionais puras e considerar apenas os aspectos rotacionais de seus operadores, de forma a reduzirmos o trabalho a um problema de grupo pontual  $\mathbf{P}$ . Uma abordagem é formar o grupo-fator  $\mathbf{G}/\mathbf{T}$  do grupo espacial  $\mathbf{G}$  com respeito ao subgrupo de translação  $\mathbf{T}$ .

Nos grupos simórficos, as operações de simetria do grupo-fator são isomórficas as operações de seu grupo pontual  $\mathbf{P}$ , ou seja, possuíam as mesmas tabelas de multiplicação e de caracteres, de forma que podemos tomar as representações irredutíveis deste grupo pontual como sendo representações igualmente irredutíveis dos grupos fator  $\mathbf{G}/\mathbf{T}$  e espacial  $\mathbf{G}$ . Entretanto, quanto aos grupos não-simórficos, vimos que eles não possuem um inteiro grupo pontual  $\mathbf{P}$  como subgrupo, de forma que temos o trabalho adicional de identificar entre todos os 32 grupos pontuais cristalográficos, qual deles é isomórfico ao grupo-fator  $\mathbf{G}/\mathbf{T}$ . Ao final, este método nos permite obter diretamente as tabelas de caracteres dos grupos espaciais  $\mathbf{G}$ , uma vez que estas serão idênticas as tabelas dos isomórficos grupos pontuais  $\mathbf{P}$ , e que por conveniência já foram tabeladas e se encontram disponíveis na literatura<sup>69,72</sup>.

### 3.3.2 PROPRIEDADES DE SIMETRIA NO ESPAÇO RECÍPROCO <sup>69,70</sup>

Ao passar de moléculas para cristais, as propriedades físicas passam a ser descritas no espaço recíproco por relações de dispersão e não por níveis de energia. Uma das aplicações mais importantes da teoria de grupos para a física do estado sólido relaciona-se com as simetrias e as degenerescências destas relações de dispersão, especialmente em pontos de alta simetria na Zona de Brillouin. Da mesma forma que as Redes de Bravais, o número de possíveis tipos de Zonas de Brillouin também é limitado.

A classificação das propriedades de simetria no espaço recíproco envolve o chamado grupo do vetor de onda  $k$ , este grupo é importante no sentido em que expressa a maneira pela qual, as simetrias do grupo pontual  $\mathbf{P}$  e do grupo de translação  $\mathbf{T}$  da rede cristalina, são incorporadas na descrição das relações de dispersão das excitações elementares em um sólido.

Suponhamos que tenhamos um operador de simetria  $\hat{P}\{\alpha|\tau\}$  com base em um elemento do grupo espacial  $\{\alpha|\tau\}$ , o qual deixa o potencial periódico  $V(r)$  do sistema invariante, ou seja,  $\hat{P}\{\alpha|\tau\}V(r) = V(r)$ . Esta relação de invariância produz implicações importantes na forma da

função de onda  $\psi(r)$ . Em particular, se considerarmos apenas o operador de translação  $\hat{P}\{E|\tau\}$ , temos o resultado:  $\hat{P}\{E|\tau\}\psi(r) = \psi(r + \tau)$ .

**Espaço Recíproco:** O conjunto de todos os vetores de onda  $\vec{G}_m$ , que produzem ondas planas com a periodicidade de uma dada rede de Bravais define o espaço recíproco, estes vetores são chamados de vetores da rede recíproca e satisfazem a seguinte relação  $e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{R}_n} = 1$ , de forma que para qualquer vetor  $\vec{r}$  no espaço real teremos  $e^{i\vec{G}_m \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)} = e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{r}}$ . Os vetores das redes direta  $\vec{R}_n$  e recíproca  $\vec{G}_m$  são escritos da seguinte forma:  $\vec{R}_n = \sum n_i \cdot \vec{a}_i$  e  $\vec{G}_m = \sum m_j \cdot \vec{b}_j$ , ou seja, como uma combinação linear dos vetores de translação primitivos  $\vec{a}_i$  e  $\vec{b}_j$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) para as células unitárias destas redes. Para que a relação  $e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{R}_n} = 1$  seja válida, a seguinte condição de ortogonalidade  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  deve ser satisfeita, o qual também pode ser escrita da seguinte forma  $\vec{G}_n \cdot \vec{R}_m = 2\pi \cdot N_{nm}$ , com  $N_{nm}$  um número inteiro.

**Teorema de Bloch e Grupo de Translação:** Como vimos, o efeito de uma operação de translação sobre a auto-função  $\psi_k(\vec{r})$  é dado por  $\hat{P}\{E|\tau\} \psi_k(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r} + \vec{\tau})$ , onde  $\psi_k(\vec{r})$  pode ser escrita da seguinte forma  $\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r})$ , ou seja, como a combinação de uma função  $u_k(\vec{r})$  que possui a simetria de translação completa da rede cristalina, ou seja,  $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}_n)$ , com uma onda plana dada por  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ . Uma função deste tipo é conhecida como função de Bloch, e nos permite escrever:

$$\hat{P}\{E|R_n\} \psi_k(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)} u_k(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \left[ e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) \right] = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_k(\vec{r})$$

Estas relações definem o chamado teorema de Bloch, o qual determina como  $\psi_k(\vec{r})$  se transforma mediante a aplicação das operações de simetria do grupo de translação **T**. Este teorema é simplesmente uma afirmação da simetria de translação do cristal, onde o fator de fase  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$  corresponde ao auto-valor do operador de translação  $\hat{P}\{E|R_n\}$ , enquanto as funções de Bloch  $\psi_k(\vec{r})$  correspondem as funções de base para o grupo **T**. Neste grupo, o vetor de onda  $\vec{k}$  possui um significado especial, como o número quântico que rótula as suas representações irredutíveis.

**Simetria do vetor de onda-k:** Consideremos o efeito dos operadores de simetria  $\hat{P}\{\alpha|0\}$  (ou resumidamente  $\hat{P}_\alpha$ ) do grupo pontual **P** sobre um vetor de onda-k. As operações deste grupo que transformam o vetor  $\vec{k}$  em um vetor equivalente dado por  $\vec{k} = (\vec{k} + \vec{G}_m)$ , ou então mantém  $\vec{k}$  inalterado para  $\vec{G}_m = 0$ , definem o grupo **P<sub>k</sub>** do vetor de onda. Com relação ao subgrupo de translação **T**, os operadores de translação pura  $\hat{P}\{E|R_n\}$  não promovem nenhuma modificação

no vetor de onda  $\vec{k}$ , uma vez que a translação  $\vec{R}_n$  atua apenas no espaço real mantendo ambas as redes (direta e recíproca) inalteradas, enquanto a operação identidade  $E$  leva  $\vec{k}$  em si mesmo. Desta forma, o inteiro grupo de translação  $T$  está contido no grupo  $G_k$ , podendo ser chamado de grupo  $T_k$  do vetor de onda. Por fim, consideremos o efeito das operações de simetria  $\{\alpha|R_n\}$  do grupo espacial  $G$ , as operações deste grupo para os quais  $\vec{k} \rightarrow \vec{k}$  ou  $\vec{k} \rightarrow (\vec{k} + \vec{G}_m)$ , definem o chamado grupo  $G_k$  do vetor de onda. Devemos ressaltar que a adição de um vetor da rede recíproca  $\vec{G}_m$  para a obtenção do vetor equivalente não altera a energia do sistema, uma vez que pelo teorema de Bloch teremos  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} = e^{i(\vec{k}+\vec{G}_m)\cdot\vec{R}_n}$ , com ambos os vetores  $\vec{k}$  e  $(\vec{k} + \vec{G}_m)$  pertencendo à mesma IRREP translacional.

Quando o vetor  $\vec{k}$  se encontra no centro da Zona de Brillouin, ou seja, no ponto  $\Gamma$  onde  $\vec{k} = \vec{0} = (0, 0, 0)$ , todas as operações de simetria do grupo pontual levam  $\hat{P}_\alpha \vec{k} = \vec{k}$ , de modo que  $P_k = P$  e o grupo  $G_k$  será formado pelas operações dos grupos pontual  $P$ , de translação  $T$  e suas combinações, ou seja, pelo próprio grupo espacial  $G$ . Entretanto para os vetores  $\vec{k}$  que se encontram fora do centro da ZB onde  $\vec{k} \neq \vec{0}$ , geralmente algumas operações  $\alpha$  não são mantidas, de forma que a simetria do ponto- $k$  é reduzida e os grupos  $P_k$  e  $G_k$  corresponderam a subgrupos de  $P$  e  $G$  respectivamente. Caso o vetor  $\vec{k}$  seja um ponto geral na ZB, haverá apenas um elemento de simetria, ou seja, a identidade  $\{E|0\}$ , que leva  $\vec{k}$  em si mesmo, de forma que o grupo  $G_k$  será formado pelos elementos  $\{E|R_n\}$ . Por outro lado, caso o vetor  $\vec{k}$  esteja localizado em um eixo de simetria ou em um ponto de elevada simetria na ZB, algumas das operações do grupo pontual poderão transformar  $\hat{P}_\alpha \vec{k} = \vec{k}$  ou então  $\hat{P}_\alpha \vec{k} = (\vec{k} + \vec{G}_m)$ , de forma que o grupo  $G_k$  será composto pelos correspondentes elementos  $\{\alpha|R_n\}$ .

**Simetria da função de onda  $\psi_k(\vec{r})$ :** Consideremos agora, o efeito das operações de simetria nas auto-funções  $\psi_k(\vec{r})$  da equação de Schrödinger. Começamos com as operações  $\hat{P}\{\alpha|0\}$  do grupo pontual, sua ação promove apenas uma modificação do vetor de onda  $k$ , uma vez que  $\hat{P}\{\alpha|0\} \psi_k(\vec{r}) = \hat{P}\{\alpha|0\} \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \right] = e^{i(\hat{P}_\alpha \vec{k})\cdot\vec{r}} u_{(\hat{P}_\alpha \vec{k})}(\vec{r}) = \psi_{(\hat{P}_\alpha \vec{k})}(\vec{r})$ . Em relação as operações de translação  $\hat{P}\{E|R_n\}$ , como visto pelo teorema de Bloch, elas atuam sobre a função de onda produzindo uma modulação descrita pelo vetor  $\vec{k}$  e dada por  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}$ . Como consequência desta modulação, pode ocorrer ou não a diminuição da simetria cristalina, além de que existiram tantas funções de onda nessa forma funcional como existem vetores de translação  $\vec{R}_n$ , tal como demonstrado a seguir para a função de onda obtida anteriormente:

$$\hat{P}\{E|R_n\} \psi_{\hat{P}_\alpha k}(\vec{r}) = \hat{P}\{E|R_n\} \left[ e^{i\hat{P}_\alpha \vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\hat{P}_\alpha k}(\vec{r}) \right] = e^{i\hat{P}_\alpha \vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R}_n)} u_{\hat{P}_\alpha k}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\hat{P}_\alpha \vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R}_n)} u_{\hat{P}_\alpha k}(\vec{r})$$

$$\hat{P}\{E|R_n\} \psi_{\hat{P}_\alpha k}(\vec{r}) = e^{i\hat{P}_\alpha \vec{k} \cdot \vec{R}_n} [e^{i\hat{P}_\alpha k \cdot \vec{r}} u_{\hat{P}_\alpha k}(\vec{r})] = e^{i\hat{P}_\alpha \vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_{\hat{P}_\alpha k}(\vec{r}).$$

Por obedecer ao teorema de Bloch, as auto-funções  $\psi(\vec{r})$  formam assim funções de base para a representação irredutível  $\hat{P}_\alpha k$ . O grupo pontual  $\mathbf{P}_k$  do vetor de onda  $\vec{k}$  possui representações irredutíveis, cuja dimensão é dada pelo número de operadores  $\hat{P}_\alpha$  que satisfazem a seguinte transformação  $\hat{P}_\alpha \vec{k} = (\vec{k} \text{ ou } \vec{k} + \vec{G}_m)$ . Caso esta dimensão seja maior do que 1, ocorrerá uma degenerescência nas bandas de energia, fazendo com que elas tendam a "ficar juntas" ao longo de grandes eixos de simetria ou pontos de elevada simetria da ZB.

O termo "degenerescência" é utilizado para descrever estes estados que possuem exatamente a mesma energia e o mesmo vetor de onda  $\vec{k}$  ou então vetores equivalentes. Como argumentado acima, a degenerescência associada ao auto-valor é simplesmente a dimensão da representação. Desta forma, encontrada a dimensionalidade da IRREP (ou conjunto de IRREPs) que representam uma dada função de onda  $\psi(\vec{r})$ , as degenerescências possíveis deste estado podem ser determinadas. Tais degenerescências são chamadas de "essenciais" e ocorrem devido as restrições impostas pela teoria de grupos em pontos- $k$  de alta simetria na ZB. Estas degenerescências essenciais da banda são eliminadas à medida que nos afastamos dos pontos de alta simetria para um ponto geral na ZB. Nestes pontos arbitrários caso ocorram degenerescências, elas serão chamadas de acidentais ou "não-essenciais", uma vez que não ocorrem devido a simetria do sistema.

### 3.3.3 SPIN $\frac{1}{2}$ E GRUPO-DUPLO <sup>70,72</sup>

Consideremos uma rotação  $R$  por um ângulo finito  $\theta$  em torno de uma direção caracterizada pelo vetor unitário  $\hat{n}$ . Seja  $|\alpha\rangle$  um estado de spin  $\frac{1}{2}$ , após esta rotação teremos  $|\alpha\rangle_R = R(\hat{n}, \theta) |\alpha\rangle$ , onde o operador de rotação é dado por  $R(\hat{n}, \theta) = \exp\left(-i \frac{\mathbf{S} \cdot \hat{n} \theta}{\hbar}\right) = \exp\left(-i \frac{\sigma \cdot \hat{n} \theta}{2}\right)$ . A representação matricial 2x2 deste operador pode ser escrita da seguinte forma<sup>29</sup>:

$$R(\hat{n}, \theta) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - i n_z \text{Sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) & (-i n_x - n_y) \text{Sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ (-i n_x + n_y) \text{Sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + i n_z \text{Sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}$$

Onde  $n_{x,y,z}$  corresponde a componente do versor  $\hat{n}$  que caracteriza a direção sobre o qual a rotação está sendo atuada. Desta forma, para as direções x, y e z teremos:

$$R(\hat{x}, \theta) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & -i \text{Sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ -i \text{Sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}; \quad R(\hat{y}, \theta) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & -\text{Sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ \text{Sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}; \quad R(\hat{z}, \theta) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\theta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{+i\frac{\theta}{2}} \end{pmatrix}$$

De forma, que as rotações por  $\pi$ ,  $2\pi$ ,  $3\pi$  e  $4\pi$  sobre os eixos x, y ou z fornecerá respectivamente as fases  $-i$ ,  $-1$ ,  $+i$  e  $+1$  sobre a função de onda de spin  $\frac{1}{2}$ , ou seja, necessitamos de uma rotação de  $4\pi$  para que o estado retorne ao seu estado inicial.

Ao realizarmos a análise de simetria de um sistema aonde o spin do elétron está sendo levado em consideração, as operações de simetria deveram ser analisadas em relação as rotações de  $2\pi$  e  $4\pi$ , os quais respectivamente inverte e mantém inalterada suas representações matriciais, consequentemente dobrando o número de elementos do grupo. Embora o conceito de grupo duplo remonte a 1929, a evidência experimental de que as funções de onda para férmions são periódicas em  $4\pi$  e não em  $2\pi$  somente foi obtida em 1975, através de um experimento para medir o desvio de fase de um nêutron devido à sua precessão em um campo magnético<sup>29</sup>.

A Tabela de Caracteres do grupo duplo, pode ser obtida a partir da correspondente tabela do grupo simples. Sua construção pode ser realizada por meio das seguintes regras<sup>72,70</sup>:

**I)** Como o grupo duplo possui o dobro de elementos em relação ao grupo simples, temos que o número de classes também irá aumentar, entretanto não significa que será necessariamente o dobro de classes. Para obtermos as novas classes, devemos utilizar a tabela de multiplicação do grupo duplo e averiguar os conjuntos de elementos que são conjugados entre si.

**II)** Qualquer representação irreduzível (IRREP) do grupo simples, também corresponderá a uma IRREP do grupo duplo com o mesmo conjunto de caracteres. Desta forma, as primeiras IRREPS de ambas as tabelas são equivalentes e correspondem as funções de base onde o spin do elétron é desconsiderado, ou seja, para os quais as rotações por  $2\pi$  e  $4\pi$  fornecem o mesmo resultado, de forma que  $\chi(0_i) = \chi(\bar{0}_i)$ . Esta relação será utilizada, para obtermos os caracteres das novas classes introduzidas pelo grupo duplo.

**III)** A tabela do grupo duplo deve conter pelo menos uma IRREP adicional, normalmente rotulada por  $D_{1/2}$  ou Spinor, o qual leva em consideração o efeito que as operações de simetria possuem sobre o spin do elétron. O procedimento para a obtenção dos caracteres desta representação irreduzível é geral, podendo ser realizada para qualquer grupo pontual, estando exemplificada abaixo para algumas operações de simetria.

$$\begin{aligned}
 E(\text{Spin}) &\equiv R_{(\hat{n}, 4\pi)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_0 \rightarrow \lambda(E) = 2 \\
 \bar{E}(\text{Spin}) &\equiv R_{(\hat{n}, 2\pi)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = -\sigma_0 \rightarrow \lambda(\bar{E}) = -2 \\
 C_{2x}(\text{Spin}) &\equiv R_{(\hat{n}, 4\pi)} \cdot R_{(\hat{x}, \pi)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix} = -i\sigma_x \rightarrow \lambda(C_{2x}) = 0 \\
 I(\text{Spin}) &\equiv R_{(\hat{n}, 4\pi)} \cdot R_{(\hat{x}, \pi)} \cdot R_{(\hat{y}, \pi)} \cdot R_{(\hat{z}, \pi)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & +i \end{pmatrix} = \sigma_0 \rightarrow \lambda(I) = 2 \\
 M_z(\text{Spin}) &\equiv I(\text{Spin}) \cdot C_{2z}(\text{Spin}) = \sigma_0 \cdot R_{(\hat{z}, \pi)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & +i \end{pmatrix} = -i \cdot \sigma_z \rightarrow \lambda(M_z) = 0
 \end{aligned}$$



**IV)** Além da IRREP descrita na regra **III**, devem existir representações adicionais do grupo duplo, uma vez que teremos tantas IRREPs quanto classes. Para obtermos os caracteres restantes da tabela do grupo duplo, podemos utilizar as regras utilizadas na seção 3.2 para a construção da tabela de caracteres do grupo simples, de forma que os teoremas da dimensionalidade e da ortogonalidade sejam respeitados. Além disso, devemos incluir nestas IRREPs o efeito das operações sobre o spin, de forma que  $\chi(0_i) = -\chi(\bar{0}_i)$ . Agora podemos escrever os caracteres para as representações do grupo duplo e relacionar esses resultados com a interação spin-órbita<sup>70</sup>. Para um sólido sem acoplamento SO, temos:

$$H_0 = p^2/2m + V(\mathbf{r}), \text{ com } \psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r})$$

Se incluímos o spin eletrônico, mas ainda negligenciamos a interação spin-órbita, as funções de Bloch no caso mais simples podem ser escritas como:

$$\psi_{n,k}^\uparrow = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}) \alpha \text{ e } \psi_{n,k}^\downarrow = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}) \beta$$

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  são as auto-funções de spin up  $\uparrow$  e down  $\downarrow$  para spin  $1/2$ , enquanto  $n$  e  $k$  denotam respectivamente o índice da banda e o número de onda, para um único elétron com  $S_z = \pm 1/2$ . Sem o acoplamento SO, cada estado é duplamente degenerado, sendo um auto-estado de  $S_z$ . Entretanto, caso a interação SO seja incluída, os estados não serão mais auto-estados de  $S_z$  e a função de onda passara a ser escrita como uma combinação linear dos estados acima, ou seja,  $\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = a \cdot \psi_{n,k}^\uparrow + b \cdot \psi_{n,k}^\downarrow$ . A forma como a teórica de grupos descreve estes estados é em termos do produto direto  $\Gamma_i \otimes D_{1/2}$ , ou seja, da IRREP  $\Gamma_i$  das funções de onda espaciais com a IRREP  $D_{1/2}$  da função de spin do elétron.

## Capítulo 4: Estrutura Eletrônica – Compostos IV-VI

Neste capítulo, iniciaremos com uma análise do bulk e da monocamada dos semicondutores da família IV-VI (PbSe, PbTe e SnTe), onde temos o intuito de obter uma melhor compreensão das propriedades fundamentais destes materiais, bem como verificar alguns resultados já presentes na literatura acerca de sua topologia. Ao final iniciaremos nossa pesquisa com a análise de seus sistemas confinados, mais especificamente das nanofitas obtidas a partir das correspondentes monocamadas.

### 4.1 Bulk (Sistema Infinito 3D)

Os semicondutores da Família IV-VI (SnTe, PbSe e PbTe), apresentam a mesma estrutura cristalina, uma rede FCC (Cúbica de Face Centrada). Na figura 4.1 ilustramos a célula unitária de 2 átomos utilizada para os cálculos teóricos, a rede cristalina formada por esta célula e a correspondente 1ª Zona de Brillouin, onde destacamos os pontos de alta simetria em torno dos quais calcularemos a estrutura de bandas para a análise das propriedades eletrônicas destes sistemas. Em ambos os materiais, o gap de energia verifica-se sobre todos os oito pontos **L** de sua 1ª ZB 3D.

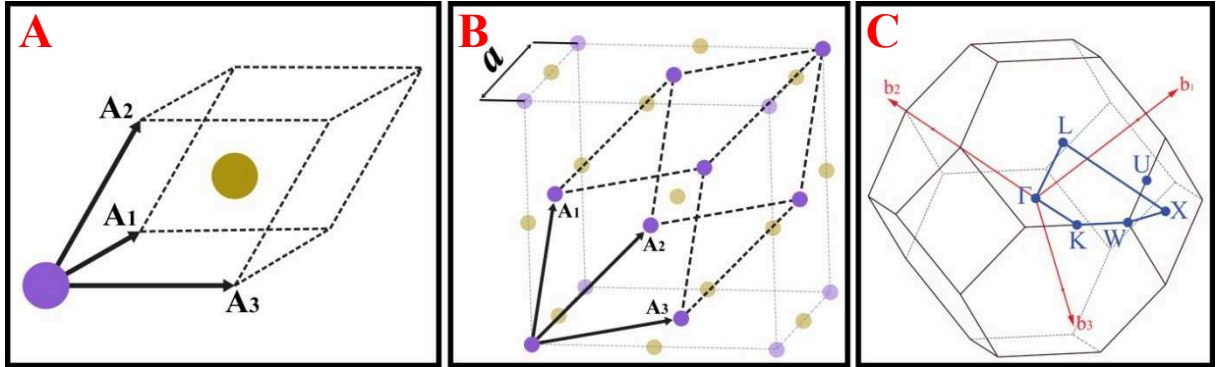


Figura 4.1 (A) Célula unitária de 2 átomos para a rede FCC e vetores primitivos ( $\vec{A}_1$ ,  $\vec{A}_2$  e  $\vec{A}_3$ ) do espaço real. (B) Rede Cristalina do bulk, destacando o parâmetro de rede “a”. (C) 1ª ZB 3D da rede FCC destacando os vetores primitivos ( $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$ ) do espaço recíproco, os pontos de alta simetria de interesse, bem como o caminho em azul que será tomado para o plot da estrutura de bandas.

Os vetores primitivos do espaço real que definem a célula unitária da rede FCC ilustrada na figura 4.1A, são dados por:  $\vec{A}_1 = a(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ;  $\vec{A}_2 = a(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $\vec{A}_3 = a(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ , onde  $a$  corresponde ao parâmetro de rede da célula unitária e define a distância de separação entre os átomos na rede cristalina. Os correspondentes vetores primitivos do espaço recíproco são obtidos por meio das relações:  $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{A}_2 \times \vec{A}_3}{\vec{A}_1 \cdot (\vec{A}_2 \times \vec{A}_3)}$ ;  $\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{A}_3 \times \vec{A}_1}{\vec{A}_2 \cdot (\vec{A}_3 \times \vec{A}_1)}$  e  $\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{A}_1 \times \vec{A}_2}{\vec{A}_3 \cdot (\vec{A}_1 \times \vec{A}_2)}$ ; onde obtemos:  $\vec{b}_1 = 2\pi/a(-1, 1, 1)$ ;  $\vec{b}_2 = 2\pi/a(1, -1, 1)$  e  $\vec{b}_3 = 2\pi/a(1, 1, -1)$ .

Os pontos de alta simetria na 1ª ZB do bulk 3D da rede FCC que iremos percorrer durante o plot da estrutura de bandas, são identificados pelas seguintes coordenadas diretas:  $\Gamma = 0.\vec{b}_1 + 0.\vec{b}_2 + 0.\vec{b}_3$ ;  $L = 1/2.\vec{b}_1 + 1/2.\vec{b}_2 + 1/2.\vec{b}_3$ ;  $X = 1/2.\vec{b}_1 + 0.\vec{b}_2 + 1/2.\vec{b}_3$ ;  $W = 1/2.\vec{b}_1 + 1/4.\vec{b}_2 + 3/4.\vec{b}_3$  e  $K = 3/8.\vec{b}_1 + 3/8.\vec{b}_2 + 3/4.\vec{b}_3$

Antes de efetuarmos os cálculos computacionais e analisar a estrutura eletrônica dos sistemas, existem dois importantes parâmetros que devem ser inicialmente estimados, o parâmetro de rede “ $a$ ” (vide a figura 4.1B) e a energia de corte “ $E_{cut}$ ” do sistema, que nos fornecem a configuração estrutural mais estável, ou seja, que minimizam a energia do sistema. No formalismo da DFT,  $E_{cut}$  define o número de ondas planas utilizadas para expandir as funções de onda eletrônicas, um valor muito baixo deste parâmetro fornece resultados pouco precisos, enquanto que valores muito elevados, mesmo que forneçam resultados melhores, demandam um alto custo computacional, de forma que se torna necessário definir um valor adequado (meio termo) para este parâmetro.

Para estimar o valor de  $a$ , plotamos um gráfico da energia total “ $E_{tot}$ ” versus o parâmetro de rede. Neste estudo, tomamos as energias para 20 valores distintos de  $a$ , distribuídos em relação ao parâmetro experimental. Os resultados encontram-se ilustrados na figura 4.2. Para aferir com melhor precisão qual parâmetro de rede corresponde ao mínimo de energia, realizamos uma regressão polinomial de terceira ordem sobre os dados obtidos pelo VASP. Um cálculo similar foi realizado para estimar a  $E_{cut}$  (figura 4.3).

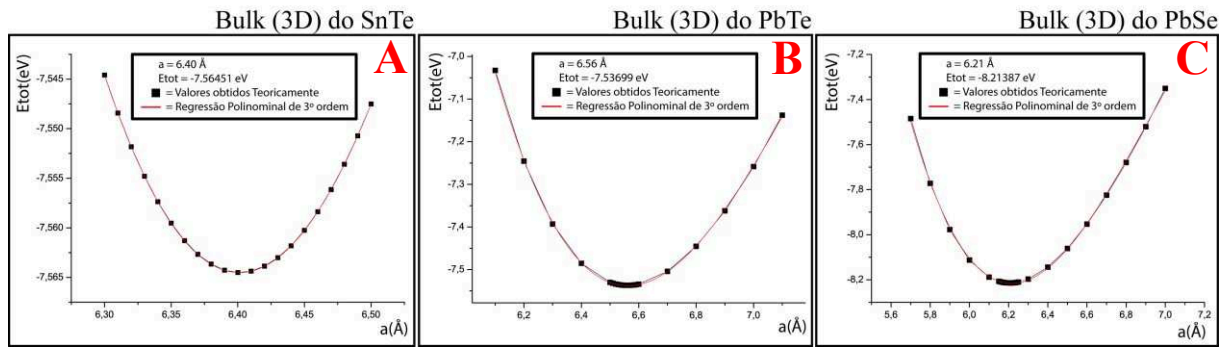


Figura 4.2 (A-C) Curva da Energia total (eV) versus o parâmetro de rede  $a$  (Å) para o Bulk de SnTe, PbTe e PbSe.

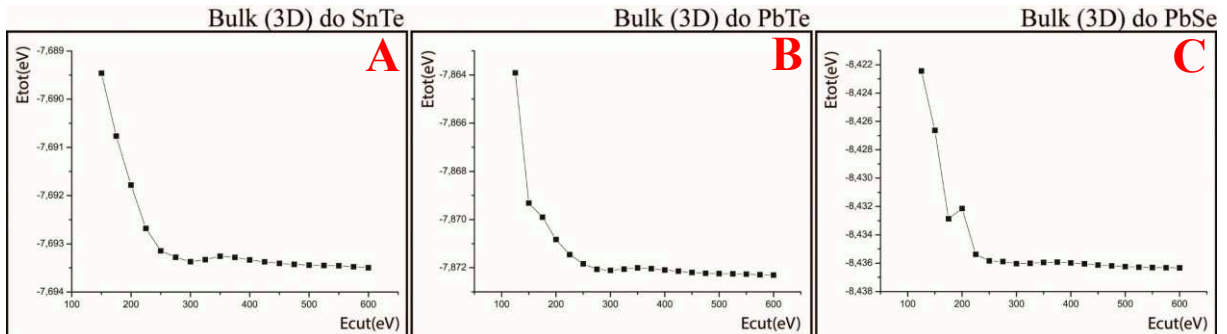


Figura 4.3 (A-C) Curva da Energia total (eV) versus a Energia de corte (eV) para o Bulk de SnTe, PbTe e PbSe.

Analisando-se os gráficos acima, obtemos como resultados para o parâmetro de rede o valor de  $a = 6.40\text{\AA}$  para o bulk de SnTe,  $a = 6.56\text{\AA}$  para o PbTe e  $a = 6.21\text{\AA}$  para o PbSe. Quanto a Energia de corte, verificamos que nos três sistemas, a partir de  $E_{\text{cut}} = 300\text{eV}$  a energia total passa a apresentar uma pequena variação, de forma que qualquer valor acima deste nos fornecera uma boa precisão nos cálculos, desta forma optamos por utilizar  $E_{\text{cut}} = 400\text{eV}$  para o bulk dos três materiais.

Após a determinação destes dois parâmetros, prosseguimos calculando e analisando a estrutura eletrônica do bulk, para isso plotamos a estrutura de bandas em torno dos pontos de alta simetria de interesse, os quais estão ilustrados na figura 4.1C. Como desejamos visualizar o efeito que o acoplamento spin-órbita (SO) proporciona na estrutura eletrônica desses materiais, bem como a possível inversão do caráter das suas bandas de valência e condução, o qual caracteriza um sistema topológico, calculamos a dispersão de energia sem e com a inclusão desse acoplamento. Realizamos ainda sobre essas bandas, uma análise dos orbitais que contribuem significativamente para cada estado ao nível de Fermi, esses resultados estão apresentados nas páginas seguintes nas figuras 4.4 e 4.5.

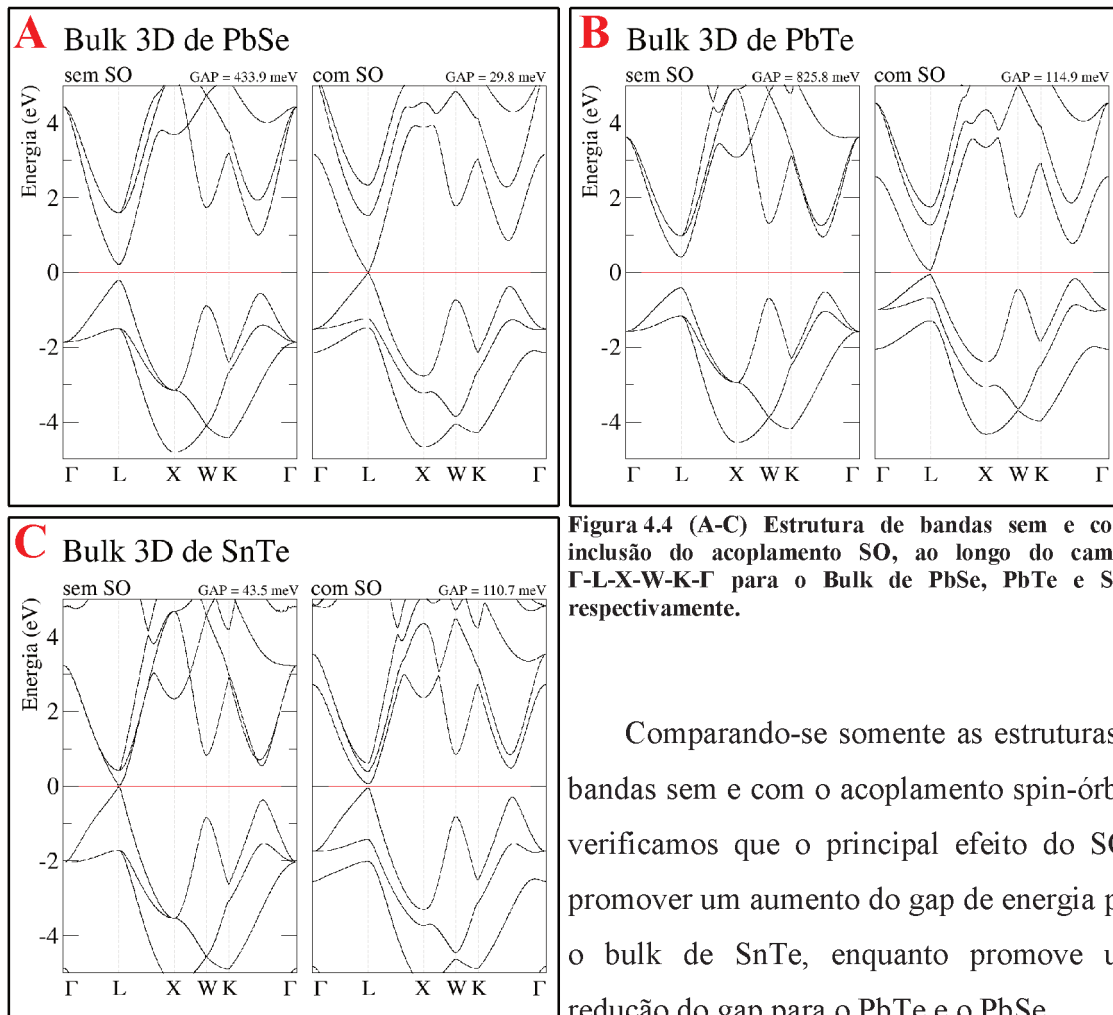


Figura 4.4 (A-C) Estrutura de bandas sem e com a inclusão do acoplamento SO, ao longo do caminho  $\Gamma$ -L-X-W-K- $\Gamma$  para o Bulk de PbSe, PbTe e SnTe, respectivamente.

Comparando-se somente as estruturas de bandas sem e com o acoplamento spin-órbita, verificamos que o principal efeito do SO é promover um aumento do gap de energia para o bulk de SnTe, enquanto promove uma redução do gap para o PbTe e o PbSe.

Para visualizar a inversão do caráter das bandas, devemos analisar as contribuições dos orbitais sobre as bandas de interesse. Abaixo realizamos essa análise exatamente sobre o ponto **L** (região do gap) para as bandas de valência e condução do bulk de SnTe. Sem o spin-órbita a banda de valência é composta pelo orbital **S** do átomo de **Sn** (cátion) e o orbital **P** do átomo de **Te** (anión), enquanto a banda de condução é composta pelo orbital **P** do átomo de **Sn** e o orbital **S** do átomo de **Te**. Com a inclusão do acoplamento SO o caráter de suas bandas se inverte, como demonstrado pelo esquema abaixo.

Cálculo sem SO	Cálculo com SO
<b>Banda de Valência:</b> Sn: $P_x = P_y = P_z = 0.000$ ; <b>S = 0.310</b> Te: <b><math>P_x = P_y = P_z = 0.105</math></b> ; S = 0.000	<b>Banda de Valência:</b> Sn: <b><math>P_x = P_y = P_z = 0.150</math></b> ; S = 0.000 Te: $P_x = P_y = P_z = 0.000$ ; <b>S = 0.095</b>
<b>Banda de Condução:</b> Sn: <b><math>P_x = P_y = P_z = 0.129</math></b> ; S = 0.000 Te: $P_x = P_y = P_z = 0.000$ ; <b>S = 0.126</b>	<b>Banda de Condução:</b> Sn: $P_x = P_y = P_z = 0.000$ ; <b>S = 0.302</b> Te: <b><math>P_x = P_y = P_z = 0.105</math></b> ; S = 0.000

Contribuição dos orbitais ( $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  e S) dos átomos de Sn e Te, para as bandas de valência e condução no Bulk de SnTe, exatamente sobre o ponto **L**. Comparando-se os resultados sem (esquerda) e com (direita) a inclusão do acoplamento SO, conseguimos verificar a inversão do caráter das bandas que caracteriza um sistema topológico.

Outra forma de visualizarmos essa inversão é realizando uma projeção da contribuição dos orbitais sobre as bandas que constituem a estrutura eletrônica dos materiais analisados. Como verificamos para o bulk de SnTe, o caráter trivial da sua banda de valência, ou seja, sem SO é caracterizado pelo estado  $\varphi_+ = \text{orbital P (anión)} + \text{orbital S (cátion)}$ , enquanto o caráter trivial da banda de condução é caracterizado pelo estado  $\varphi_- = \text{orbital P (cátion)} + \text{orbital S (anión)}$ . Ao incluirmos o acoplamento SO no cálculo, esses estados devem se inverter no ponto **L** da 1ª ZB 3D para caracterizar uma transição para o estado topológico (não-trivial) TCI 3D. Tais projeções para o bulk de PbSe, PbTe e SnTe estão demonstradas abaixo.

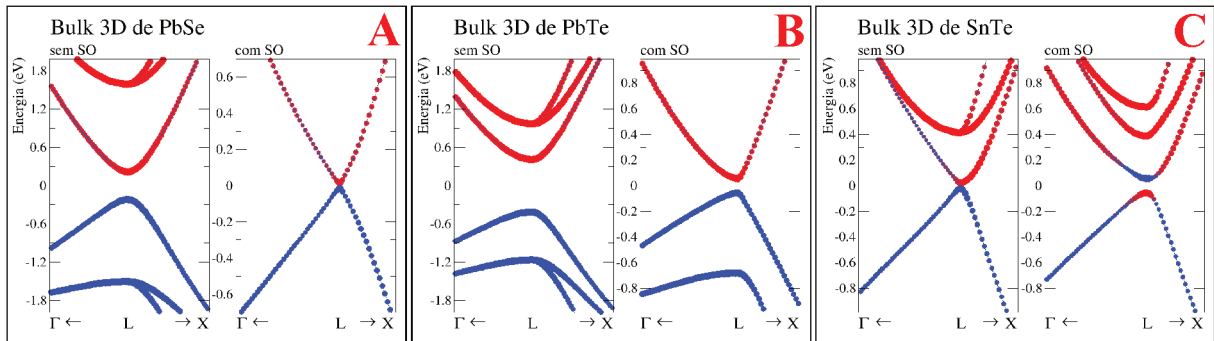


Figura 4.5 (A-C) Projeção dos estados  $\varphi_+$  (esferas em azul) e  $\varphi_-$  (esferas em vermelho), sobre a estrutura de bandas em torno do ponto **L** para o Bulk 3D de PbSe, PbTe e SnTe, respectivamente. Para cada figura, é mostrado o cálculo sem e com a inclusão do acoplamento SO.

Por meio dessas projeções, visualizamos graficamente que a inversão ocorre apenas nas proximidades do ponto **L** para o bulk de SnTe, e como era esperado tal inversão não ocorre para o bulk de PbTe e PbSe, uma vez que eles não suportam o estado TCI 3D. Nesses dois últimos, a banda de valência apresenta uma contribuição predominante do estado  $\varphi_+$  composto pelo orbital **P** do ânion (*Te/Se*) e o orbital **S** do cátion (*Pb*), enquanto a banda de condução apresenta o estado  $\varphi_-$  composto pelo orbital **P** do cátion (*Pb*) e o orbital **S** do ânion (*Te/Se*), independente da utilização ou não do acoplamento SO.

A não inversão do caráter das bandas para o bulk de PbTe e PbSe, ocorre devido ao valor elevado do gap de energia para o sistema calculado sem o acoplamento SO, que é respectivamente de 825.8meV para o PbTe e 433.9meV para o PbSe, de forma que o SO presente nestes materiais não é intenso o suficiente para promover a inversão. Em contrapartida, o bulk de SnTe apresenta naturalmente um pequeno gap de apenas 43.5meV (1 ordem de grandeza menor) resultando na inversão e o aparente aumento do gap após a aplicação do SO.

## 4.2 Monocamada (Sistema Infinito 2D)

Após analisarmos as propriedades eletrônicas do bulk, realizamos uma análise similar para as monocamadas de PbSe, PbTe e SnTe, o qual corresponde a um confinamento do bulk ao longo da direção [001]. Observando-se a figura 4.1B é possível visualizar que a rede cristalina do bulk é formada pelo empilhamento infinito dessas monocamadas ao longo do eixo-z, onde os átomos que a constituem se alternam em relação a camada adjacente. Para caracterizarmos a monocamada, ilustramos abaixo a célula unitária de 2 átomos utilizada nos cálculos, a rede cristalina e a respectiva 1ª ZB 2D, destacando-se novamente os pontos de alta simetria de interesse, neste caso os pontos  $\Gamma$ , **X**, **Y** e **M**. A monocamada analisada corresponde a uma rede quadrada planar (todos os átomos encontram-se à mesma altura com relação ao plano da folha) e verifica-se a ocorrência do GAP de energia em torno dos pontos **X** e **Y**. Esta análise se justifica, uma vez que investigaremos as nanofitas obtidas a partir de cortes cristalográficos em diferentes direções dessa configuração de monocamada.

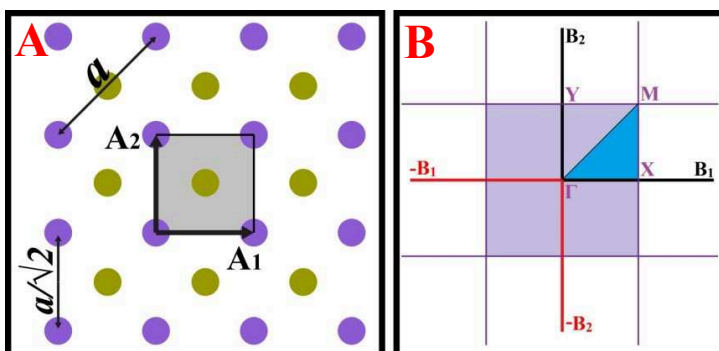
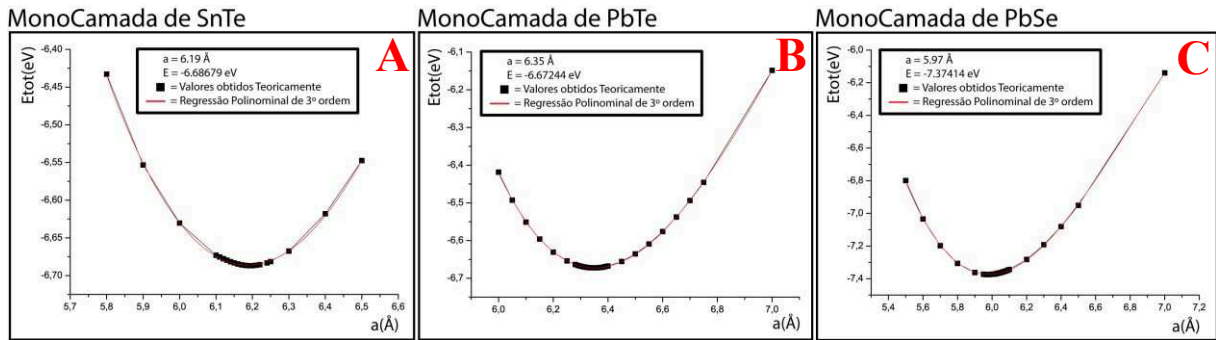


Figura 4.6 (A) Rede Cristalina da monocamada, destacado ao centro em cinza temos a célula unitária de 2 átomos. (B) 1ª ZB 2D da monocamada, destacando-se os pontos de alta simetria de interesse ( $\Gamma$ , **X**, **Y** e **M**) na análise da estrutura eletrônica. A estrutura de bandas será calculada em torno do triângulo azul destacado na figura.



Os vetores primitivos do espaço real que definem a célula unitária da monocamada ilustrada na figura 4.6A, são dados por:  $\vec{A}_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}(1, 0)$  e  $\vec{A}_2 = \frac{a}{\sqrt{2}}(0, 1)$ , onde  $a$  corresponde ao parâmetro de rede do bulk 3D da rede FCC. Os correspondentes vetores primitivos do espaço recíproco são:  $\vec{B}_1 = 2\pi\frac{\sqrt{2}}{a}(1, 0)$  e  $\vec{B}_2 = 2\pi\frac{\sqrt{2}}{a}(0, 1)$ , enquanto os pontos de alta simetria da 1ª ZB da monocamada destacados na figura 4.6B possuem as seguintes coordenadas diretas:  $\Gamma = 0.\vec{B}_1 + 0.\vec{B}_2$ ;  $X = \frac{1}{2}.\vec{B}_1 + 0.\vec{B}_2$ ;  $Y = 0.\vec{B}_1 + \frac{1}{2}.\vec{B}_2$  e  $M = \frac{1}{2}.\vec{B}_1 + \frac{1}{2}.\vec{B}_2$

Mesmo a monocamada sendo obtida através do bulk, devemos calcular o parâmetro de rede “ $a$ ” que fornece a estrutura energeticamente mais estável, uma vez que o confinamento ao longo do eixo-z promove mudanças tanto estruturais quanto eletrônicas. Analisando-se as curvas da “ $E_{tot}$ ” contra “ $a$ ” nas figuras 4.7(A-C), obtemos que os parâmetros de rede que nos fornecem as configurações de monocamadas mais estáveis são:  $a = 6.19\text{\AA}$  para o SnTe,  $a = 6.35\text{\AA}$  para o PbTe e  $a = 5.97\text{\AA}$  para o PbSe, ou seja, verificamos uma diminuição deste parâmetro com a redução de dimensionalidade do sistema. Esta variação no parâmetro, deve-se ao fato do confinamento na direção-z do bulk para a obtenção das monocamadas, proporcionar uma mudança estrutural no sistema com a quebra de duas ligações ao longo desta direção.



**Figura 4.7 (A-C)** Curva da Energia total (eV) versus o parâmetro de rede  $a$  (Å) para a monocamada de PbSe, PbTe e SnTe, respectivamente.

Prosseguimos analisando a estrutura eletrônica das monocamadas, ao plotar a estrutura de bandas em torno dos pontos  $\Gamma$ ,  $X$  e  $M$  apresentados na figura 4.6B e posteriormente realizando a projeção dos orbitais a fim de verificar a presença ou não da inversão do caráter das bandas de valência e condução.

Observando-se as figuras 4.8(A-C), verificamos que a estrutura de bandas das monocamadas de SnTe, PbTe e PbSe são semelhantes entre si. Para o cálculo sem o acoplamento SO todas apresentam um gap de energia sobre o ponto- $X$ , com exceção do SnTe que se apresenta em um estado metálico em torno deste ponto.

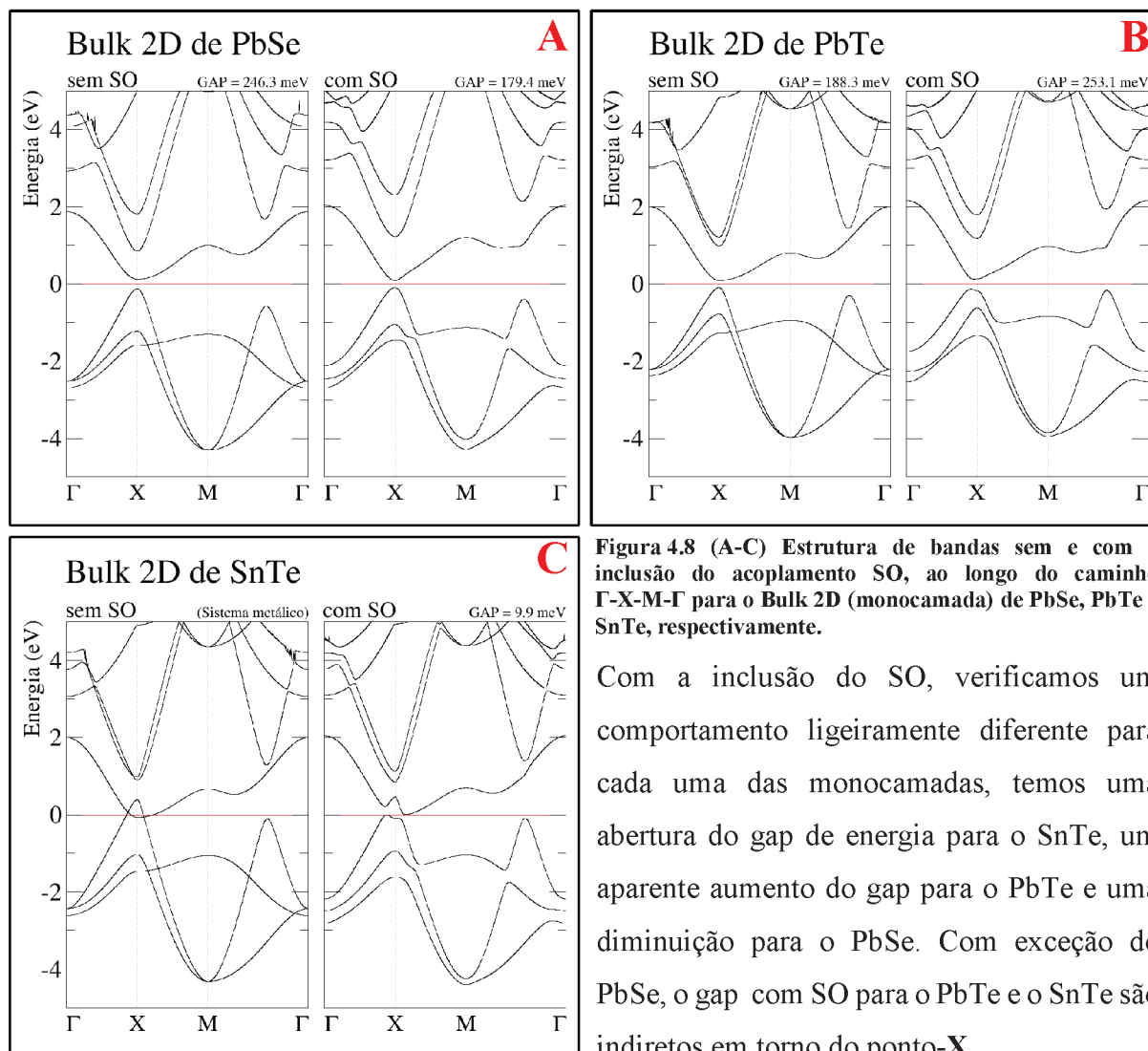


Figura 4.8 (A-C) Estrutura de bandas sem e com a inclusão do acoplamento SO, ao longo do caminho  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$  para o Bulk 2D (monocamada) de PbSe, PbTe e SnTe, respectivamente.

Com a inclusão do SO, verificamos um comportamento ligeiramente diferente para cada uma das monocamadas, temos uma abertura do gap de energia para o SnTe, um aparente aumento do gap para o PbTe e uma diminuição para o PbSe. Com exceção do PbSe, o gap com SO para o PbTe e o SnTe são indiretos em torno do ponto-X.

Novamente, para verificarmos uma possível inversão do caráter das bandas, prosseguimos realizando uma análise dos orbitais que contribuem significativamente para os estados ao nível de Fermi. Abaixo realizamos essa análise exatamente sobre o ponto-X (região em torno do gap) para as bandas de valência e condução da monocamada de SnTe.

#### Cálculo sem SO

##### Banda de Valência:

Sn:  $P_x = P_y = P_z = 0.000$ ;  $S = 0.207$   
 Te:  $P_x = 0.379$ ;  $P_y = P_z = S = 0.000$

##### Banda de Condução:

Sn:  $P_z = 0.491$ ;  $P_x = P_y = S = 0.000$   
 Te:  $P_x = P_y = P_z = 0.000$ ;  $S = 0.000$

#### Cálculo com SO

##### Banda de Valência:

Sn:  $P_z = 0.462$ ;  $P_x = P_y = S = 0.000$   
 Te:  $P_x = P_y = P_z = 0.000$ ;  $S = 0.003$

##### Banda de Condução:

Sn:  $P_x = P_y = P_z = 0.000$ ;  $S = 0.227$   
 Te:  $P_x = 0.357$ ;  $P_y = P_z = S = 0.000$

Contribuição dos orbitais ( $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  e  $S$ ) dos átomos de Sn e Te, para as bandas de valência e condução na monocamada de SnTe, exatamente sobre o ponto-X. Comparando-se os resultados sem (esquerda) e com (direita) a inclusão do SO, conseguimos verificar a inversão do caráter das bandas que caracteriza um sistema topológico.



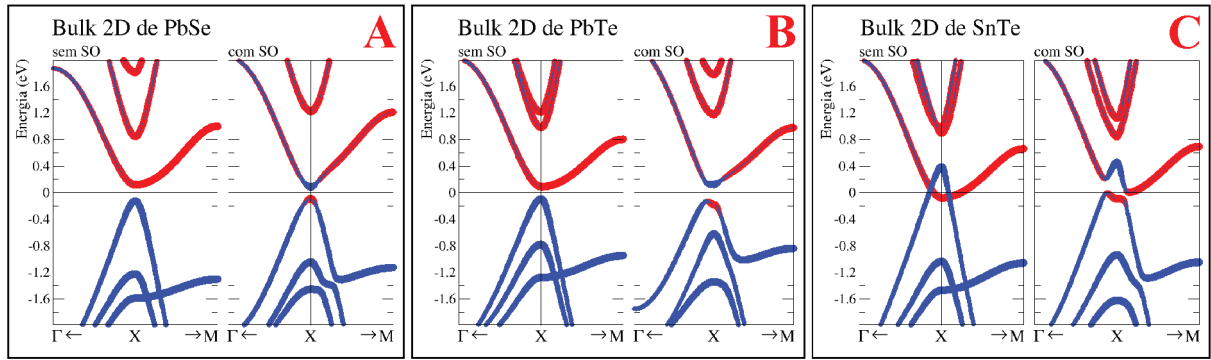


Figura 4.9 (A-C) Projeção dos estados  $\varphi_+$  (esferas em azul) e  $\varphi_-$  (esferas em vermelho), sobre a estrutura de bandas em torno do ponto-X para o Bulk 2D (monocamada) de PbSe, PbTe e SnTe, respectivamente. Para cada figura, é mostrado o cálculo sem e com a inclusão do acoplamento SO.

Com relação à projeção dos orbitais, verificamos um comportamento semelhante para os três sistemas. Sem o SO, a banda de valência apresenta uma contribuição predominante do estado  $\varphi_+$  composto pelo orbital  $P_x$  do ânion (*Se/Te*) e o orbital  $S$  do cátion (*Pb/Sn*), enquanto que a banda de condução apresenta o estado  $\varphi_-$  composto pelo orbital  $P_z$  do cátion (*Pb/Sn*). Com a inclusão do acoplamento SO este caráter simplesmente se inverte nas proximidades do ponto-X, como demonstrado nas figuras 4.9 (A-C). Este é justamente o comportamento que esperávamos observar, uma vez que os três sistemas foram relatados na literatura para suportarem o estado não-trivial TCI 2D.

Para os materiais topológicos temos o interesse em analisar a interface entre o sistema e o vácuo (isolante trivial), esperando observar o aparecimento de estados de fronteira topologicamente não-triviais e protegidos pela simetria do sistema. Desta forma prosseguiremos com a análise dos sistemas confinados, mais especificamente, iniciaremos com as nanofitas obtidas a partir do corte das monocamadas de PbSe, PbTe e SnTe (TCIs 2D), e posteriormente o empilhamento de SnTe (TCI 3D) obtido a partir do bulk.

### 4.3 Comparação e Análise das Nanofitas [110] de PbSe, PbTe e SnTe

Como ponto de partida para nossa pesquisa, escolhemos investigar as nanofitas de PbSe, PbTe e SnTe obtidas a partir de um corte cristalográfico de suas respectivas monocamadas na direção [110], o qual se encontra ilustrado nas figuras 4.10(A-B). Escolhemos esta direção de corte em detrimento do corte na direção [100], uma vez que ela proporciona bordas com a mesma configuração (ambas compostas pelos dois tipos de átomos do sistema), e inicialmente desejamos analisar apenas o efeito que a largura da nanofita possui sobre as propriedades eletrônicas e topológicas dos estados de borda.

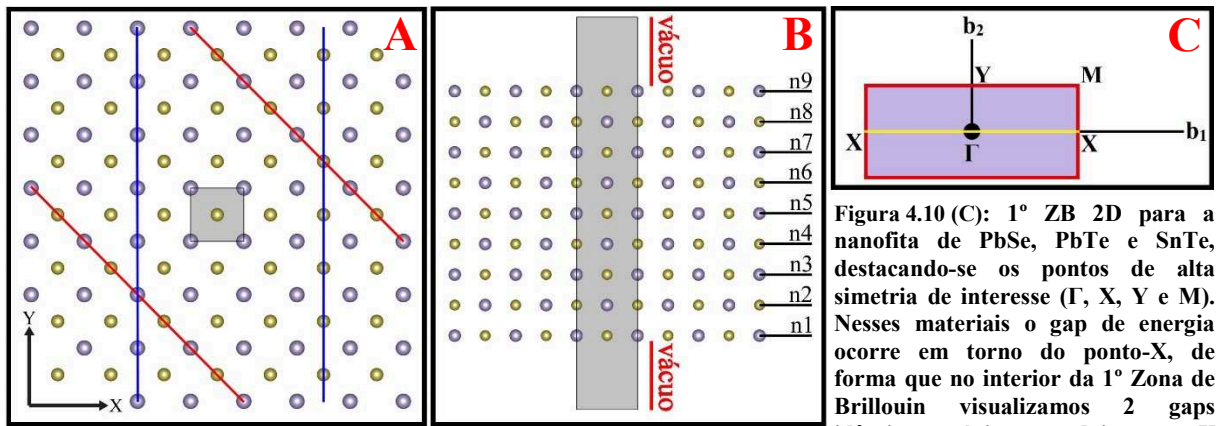


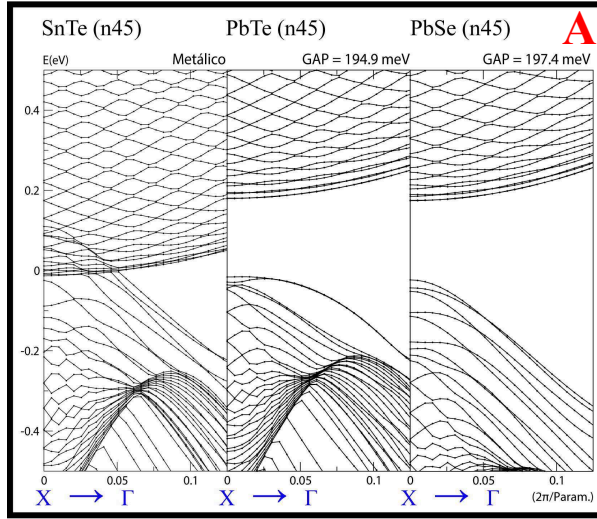
Figura 4.10 (A): Cortes cristalográficos da monocamada para criar diferentes configurações de nanofitas. No corte em **vermelho** cada borda contém ambos os tipos de átomos que compõem o sistema. No corte em **azul**, cada borda contém apenas um tipo de átomo. Destacado em **cinza** encontra-se a célula unitária utilizada na monocamada.

Figura 4.10 (B): Nanofita cuja largura é composta por 9 “linhas de átomos” e equivalente ao corte em **vermelho** da figura 4.10(A). Independente da largura as bordas sempre serão similares (podendo ou não estar deslocadas em relação a outra). Destacado em **cinza** encontra-se a célula unitária da nanofita.

Figura 4.10 (C): 1° ZB 2D para a nanofita de PbSe, PbTe e SnTe, destacando-se os pontos de alta simetria de interesse ( $\Gamma$ , X, Y e M). Nesses materiais o gap de energia ocorre em torno do ponto-X, de forma que no interior da 1° Zona de Brillouin visualizamos 2 gaps idênticos, próximos aos dois pontos-X “equivalentes” presentes em sua 1° ZB.

A região de interesse a ser analisada para o plot da estrutura de bandas, corresponde a linha **amarela** da figura 4.10C que une o ponto- $\Gamma$  aos dois pontos-X “equivalentes” de sua 1° ZB. Os pontos M e Y não foram analisados uma vez que a estrutura de bandas não apresenta dispersão de energia na direção-y da nanofita ( $k_y$  no espaço recíproco). Essa característica se deve ao fato desta direção (perpendicular ao corte sobre a monocamada) apresentar um confinamento quântico e não possuir a periodicidade da rede cristalina. As estruturas de bandas encontram-se na figura 4.11, elas foram obtidas para nanofitas com uma largura corresponde a 45 “linhas de átomos”, cuja rede cristalina é similar a da figura 4.10B obtida através do corte em **vermelho** da monocamada na figura 4.10A. Utilizamos essa largura de nanofita (14nm de largura para a nanofita de SnTe, 13.9nm para a de PbTe e 13.1nm para o PbSe), com o intuito de reduzir ao máximo possível a sobreposição (overlap) dos estados provenientes de bordas opostas, além de corresponder a maior largura que conseguimos calcular computacionalmente.

## Cálculo sem SO



## Cálculo com SO

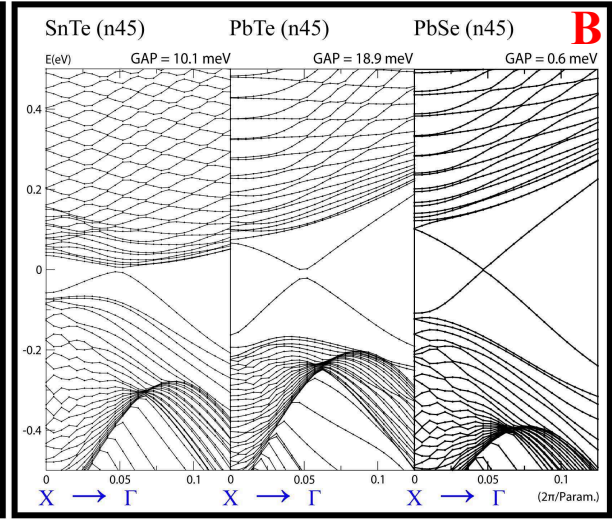
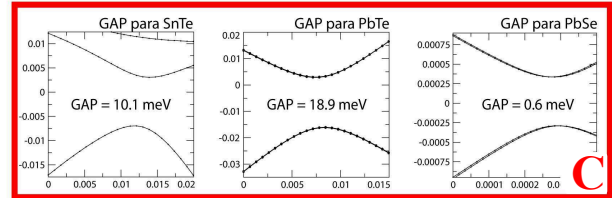


Figura 4.11 Estrutura de Bandas para as nanofitas de SnTe, PbTe e PbSe para uma largura de 45 “linhas de átomos”, sem incluir o acoplamento SO (A) e com a inclusão do acoplamento SO (B).

Figura 4.11 (C): Ampliação das regiões em torno do gap de energia para o cálculo com SO.



Comparando-se o cálculo com e sem a utilização do acoplamento SO, verificamos que os estados responsáveis pelos cruzamentos de Dirac ao nível de Fermi são devidos a este acoplamento, uma vez que são inexistentes no cálculo que despreza essa interação, como é de se esperar em sistemas topológicos. Observando-se a figura 4.11C, aonde realizamos uma ampliação da região em torno do gap de energia da figura 4.10B, verificamos que a nanofita de PbSe nos fornece um menor valor de gap em comparação as demais (0.6meV contra 18.9meV para o PbTe e 10.1meV para o SnTe).

Devemos ressaltar que a diminuição da largura da fita, ou em outras palavras, o aumento do confinamento quântico entre bordas opostas, promove um correspondente aumento do gap de energia, como demonstrado pelas figuras 4.12(A-C) que apresentam a estrutura de bandas e o gap para nanofitas de PbSe a diferentes larguras. Esse aumento do gap de energia com a diminuição da largura pode ser compreendido da seguinte forma:

O par de estados que se cruzam ao nível de Fermi, são provenientes preferencialmente dos átomos localizados em uma das bordas da fita, ou seja, são estados de borda, estes estados ocorrem a mesma energia do que os estados provenientes da borda oposta da fita, de forma que são degenerados (o qual demonstraremos mais à frente na seção 5.2.2). Desta forma, temos um par de estados que se cruzam e são originados de uma das bordas da fita, enquanto o par degenerado se origina da borda oposta. As funções de onda que descrevem esses estados apresentam uma distância de penetração, elas são predominantes da borda, mas com contribuições cada vez menores de camadas (“linhas de átomos”) que se afastam dela. Para

nanofitas com uma pequena largura (grande confinamento quântico), as funções de onda de estados de bordas opostas acabam se sobrepondo (overlap) e esta interação promove uma abertura do gap de energia, entretanto, a medida que a largura do sistema é aumentada, a sobreposição diminui gradualmente até um momento em que se torna desprezível e verificamos um fechamento efetivo do gap, conforme ilustrado na figura abaixo.

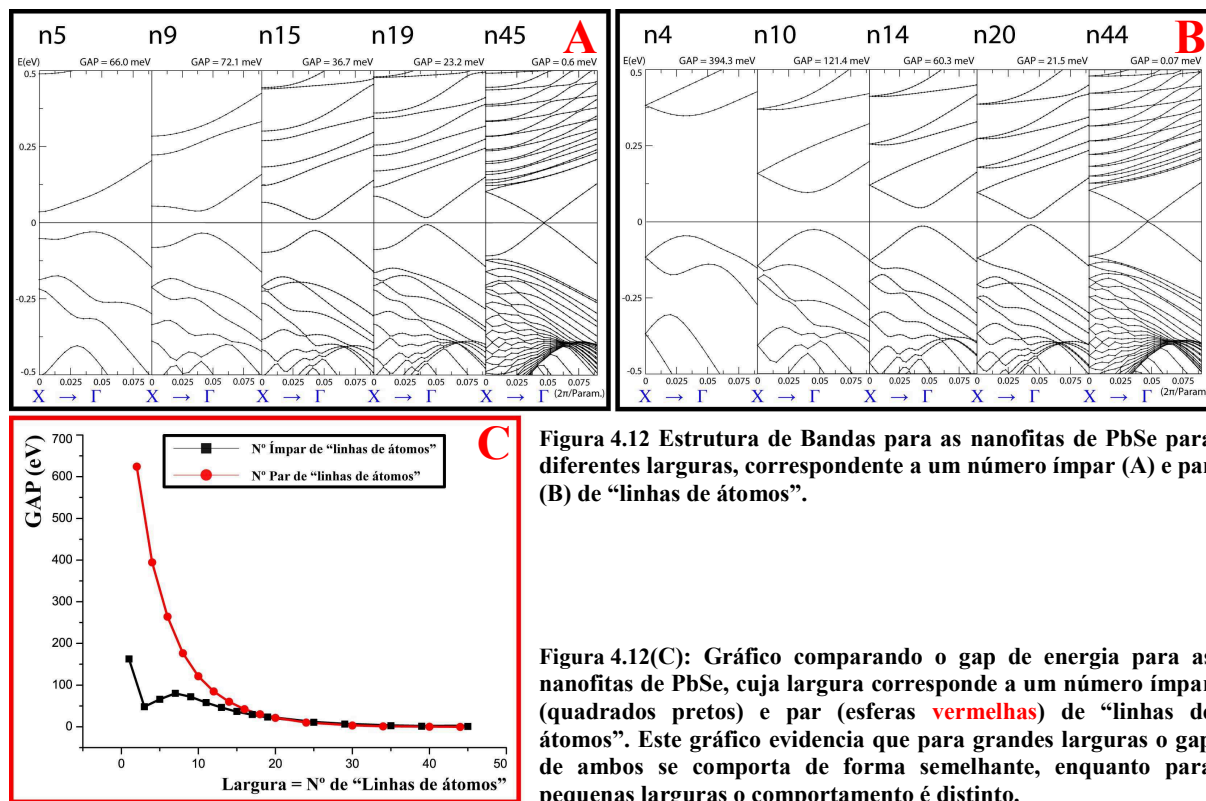


Figura 4.12 Estrutura de Bandas para as nanofitas de PbSe para diferentes larguras, correspondente a um número ímpar (A) e par (B) de “linhas de átomos”.

Figura 4.12(C): Gráfico comparando o gap de energia para as nanofitas de PbSe, cuja largura corresponde a um número ímpar (quadrados pretos) e par (esferas vermelhas) de “linhas de átomos”. Este gráfico evidencia que para grandes larguras o gap de ambos se comporta de forma semelhante, enquanto para pequenas larguras o comportamento é distinto.

Como visto anteriormente, a nanofita de PbSe é a que possui um menor gap de energia para um valor equivalente de largura, evidenciando que a função de onda dos seus estados de superfície, apresentam uma menor penetração em comparação com as nanofitas de SnTe e PbTe. Dessa forma, necessitamos de uma nanofita de PbSe com menor largura do que as demais para obter um valor comparável de gap. Por esse motivo (o qual nos proporcionou um menor custo computacional para sua análise) e pela natural similaridade entre os três sistemas, decidimos concentrar nossos esforços na análise das nanofitas de PbSe.

As figuras 4.12(A-C), também evidenciam que as nanofitas de PbSe cuja largura corresponde a um número ímpar ou par de “linhas de átomos”, apresentam algumas diferenças em relação a sua estrutura eletrônica. Para as nanofitas caracterizadas por um número ímpar de linhas, sobre o ponto-X todos os estados são duplamente degenerados, enquanto que as nanofitas com um número par de camadas, sobre este ponto apresentam degenerescência quadrupla. Além disso, as fitas pares apresentam um gap de energia mais elevado em

comparação as fitas ímpares, pelo menos até a largura de 20 linhas, a partir do qual a magnitude do gap de ambas passas a ser similares.

Estes diferentes comportamentos são intrigantes, uma vez que ambos os conjuntos de nanofitas “pares ou ímpares” são obtidos do mesmo corte cristalográfico sobre a monocamada e possuem bordas com a mesma configuração, estes conjuntos se diferenciam somente através dos grupos espaciais de simetria aos quais estão classificados. Tal constatação nos mostra, que mesmo o carácter topológico das fitas sendo uma característica de seu bulk 2D (monocamada), as diferentes simetrias reduzidas obtidas pelo corte da monocamada e como veremos no próximo capítulo as características das correspondentes terminações de borda, desempenham um papel crucial nas propriedades dos estados topologicamente protegidos. Logo, para obtermos uma melhor compreensão dos fenômenos físicos que estão envolvidos no comportamento da estrutura eletrônica das fitas e posteriormente dos empilhamentos, uma análise complementar baseada em teoria de grupos se faz necessária.



## Capítulo 5: Nanofitas de PbSe (TCI 2D)

### 5.1: Análise e Modelo por Teoria de Grupos

Nesta etapa da pesquisa decidimos analisar o efeito que diferentes cortes cristalográficos (sobre a monocamada) e terminações de borda possuem sobre as propriedades eletrônicas e topológicas das nanofitas de PbSe. Analisamos dois tipos principais de corte da folha infinita, um corte na direção  $[100]$  e o outro na direção  $[110]$  (figura 4.10A), os quais nos fornecem cinco distintos tipos cristalográficos de nanofita, as quais estão ilustradas nas figuras abaixo.

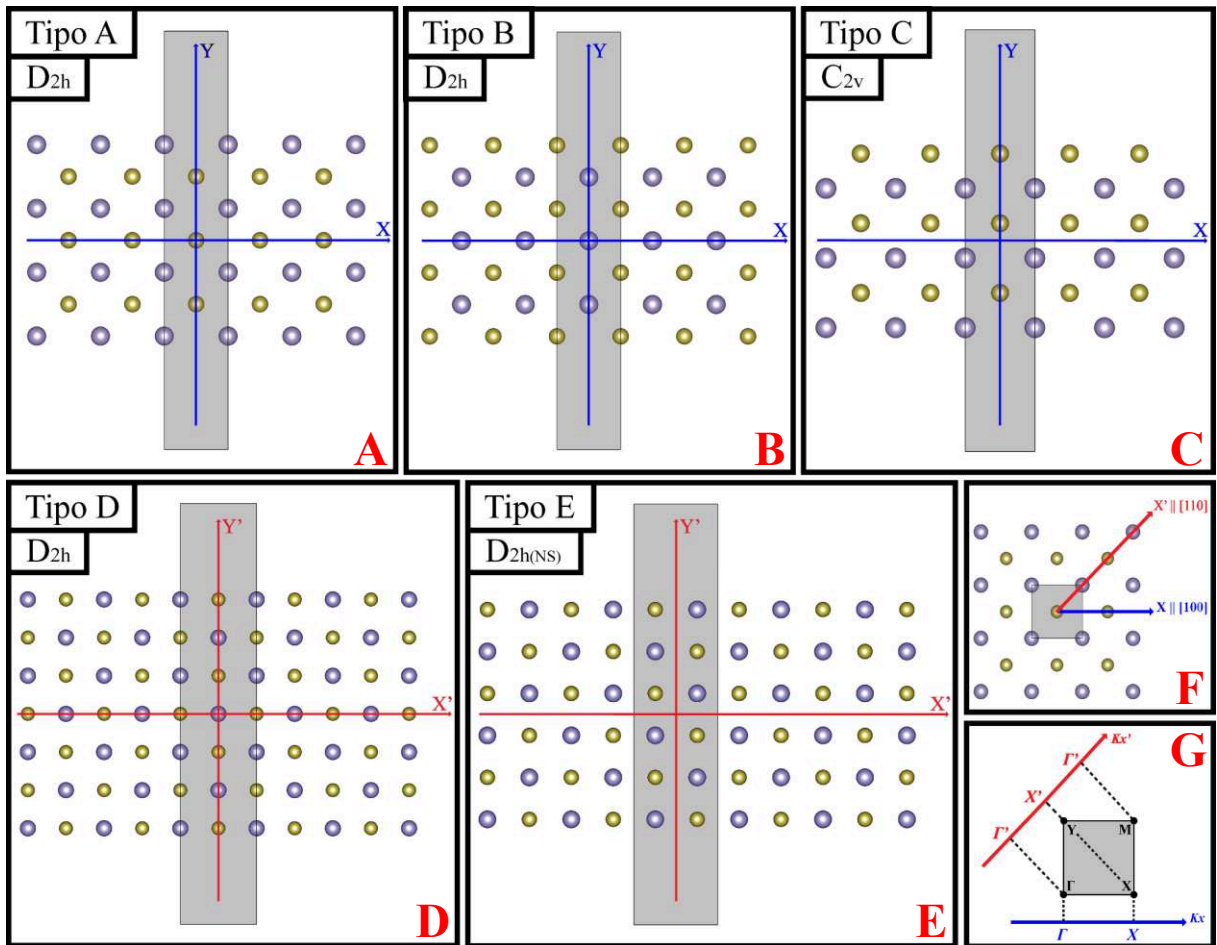


Figura 5.1 (A-E) [Tipos A-E de nanofitas respectivamente]: Redes cristalinas dos cinco distintos tipos cristalográficos de nanofitas de PbSe tomadas para análise. As fitas do tipo A-C correspondem a um corte da monocamada paralelo a direção  $[100]$  e as fitas do tipo (D-E) correspondem a um corte na direção  $[110]$ . Ao centro e destacado em cinza temos as células unitárias das respectivas fitas e em destaque na legenda o correspondente grupo espacial de simetria a que pertencem. Figura 5.1 (F): Rede cristalina da monocamada de PbSe, destacando as duas possíveis direções de corte para obtenção das nanofitas (eixos  $x \parallel [100]$  e  $x' \parallel [110]$ ). Figura 5.1 (G) : Projeção da 1º ZB 2D da monocamada de PbSe sobre as respectivas 1º ZB 1D das nanofitas, para cada uma das duas direções de corte cristalográfico analisadas.

As nanofitas dos tipos A, B e C são obtidas ao cortar a monocamada na direção  $[100]$  o qual é paralelo ao eixo-x, com isso introduzimos o confinamento ao longo da direção-y. Observando-se a figura 5.1G, vemos que a projeção da 1º ZB 2D da monocamada sobre a

resultante 1º ZB 1D da nanofita, projeta os TRIMs  $\Gamma$  e  $X$  da monocamada sobre o TRIM  $\Gamma$  da nanofita, enquanto  $M$  e  $X$  são projetados sobre  $X$ . Desta forma, podemos esperar que para estas nanofitas, os estados topologicamente protegidos ocorram tanto em  $\Gamma$  quanto em  $X$  (ressaltamos que o valor do gap para os pontos  $\Gamma$  e  $M$  da monocamada é muito elevado, de forma que sua projeção não interfere no gap vindo dos pontos  $\Gamma$  e  $X$  respectivamente).

Estruturalmente essas nanofitas se diferenciam quanto ao tipo de átomo que constituem suas bordas. A nanofita do tipo A possui ambas as bordas (inferior e superior) composta por átomos de Pb, e somente pode ocorrer para uma largura correspondente a um número ímpar de “linhas de átomos”. A do tipo B também somente ocorre para um número ímpar de linhas, entretanto suas bordas são compostas apenas por átomos de Te. E pôr fim a nanofita do tipo C apresenta as bordas constituídas por átomos distintos, uma é composta por Pb enquanto a outra é composta por Te, ocorrendo para uma largura dada por um número par de linhas.

Quanto as nanofitas dos tipos D e E (que analisamos na seção anterior), elas são obtidas ao realizar o corte na direção  $[110]$  o qual é paralela ao eixo- $x'$ , gerando um confinamento na direção- $y'$ . De acordo com a figura 5.1G, os TRIMs  $X$  e  $Y$  da monocamada são projetados sobre o TRIM  $X'$  da nanofita, enquanto  $\Gamma$  e  $M$  são projetados sobre  $\Gamma'$ . De forma que os estados topologicamente protegidos ocorreram apenas sobre o ponto  $X'$  da 1º ZB 1D da nanofita. Estruturalmente as nanofitas do tipo D e E apresentam o mesmo tipo de borda (composta por átomos de Pb e Te que se alternam ao longo da linha), a única diferença entre elas corresponde se a largura é equivalente a um número ímpar ou par de linhas, o qual respectivamente produzem bordas que são paralelas ou então deslocadas em meio parâmetro de rede ( $a/2$ ) ao longo do eixo- $x'$ .

Para uma melhor compreensão dos fenômenos físicos envolvidos no comportamento da estrutura eletrônica das nanofitas de PbSe, principalmente na região em torno dos pontos- $k$  referentes ao cruzamento dos estados de superfície topologicamente protegidos, realizamos uma análise com o auxílio da Teoria de Grupos e utilizando como base os dados extraídos da DFT. Para tal, partimos dos cálculos de primeiros princípios realizados sobre a monocamada de PbSe (capítulo 4), dos quais extraímos os orbitais relevantes para sua estrutura eletrônica em torno do nível de Fermi. Esses orbitais foram então utilizados para a construção de uma base que foi adequadamente projetada sobre as nanofitas, e por inspeção nos permitiu obter uma representação matricial para cada elemento de simetria do grupo reduzido  $G_k$  (Subgrupo do completo grupo espacial  $G$  da rede cristalina) que mantém inalterado o ponto- $k$  de interesse. O grau de liberdade de spin foi então incluído através de um produto direto com seus operadores  $SU(2)$  para formar o grupo duplo<sup>70</sup>. De posse dessas representações e das correspondentes

Tabelas de Caracteres do grupo  $G_k$ , inferimos quais Representações Irredutíveis (IRREPs) representam nossos estados de superfície para cada nanofita.

Uma das informações que conseguimos extrair imediatamente dessa análise são as degenerescências não-acidentais permitidas para cada tipo de nanofita sobre o ponto- $k$  analisado. Também obtivemos modelos de baixa energia através da construção de Hamiltonianas efetivas, as quais são tomadas inicialmente como uma expansão genérica de Taylor em torno do ponto- $k$  de interesse. Segue sua forma para um sistema bidimensional:  $H(\mathbf{k}) = \sum_{n,m} Q_{n,m} k_x^n k_y^m$ , onde que cada  $Q_{n,m}$  corresponde a uma genérica matriz hermitiana. As Hamiltonianas efetivas  $H(\mathbf{k})$  foram então construídas utilizando o método dos invariantes<sup>70,73</sup>. Ao exigirmos que  $H(\mathbf{k})$  comute com as representações dos elementos de simetria do grupo  $G_k$  e a simetria de reversão temporal, restringimos as matrizes  $Q_{n,m}$  obtendo qual de seus elementos deve ser finito. A seguir apresentamos essa investigação por teoria de grupos das nanofitas de PbSe, cujas informações irão nos auxiliar na compreensão e complementar os resultados que serão obtidos por primeiros princípios (DFT).

### 5.1.1 CONSTRUÇÃO DA BASE

Para a análise por teoria de grupos, começemos definindo as operações de simetria que mantém a monocamada de PbSe invariante, tais operações encontram-se ilustradas abaixo.

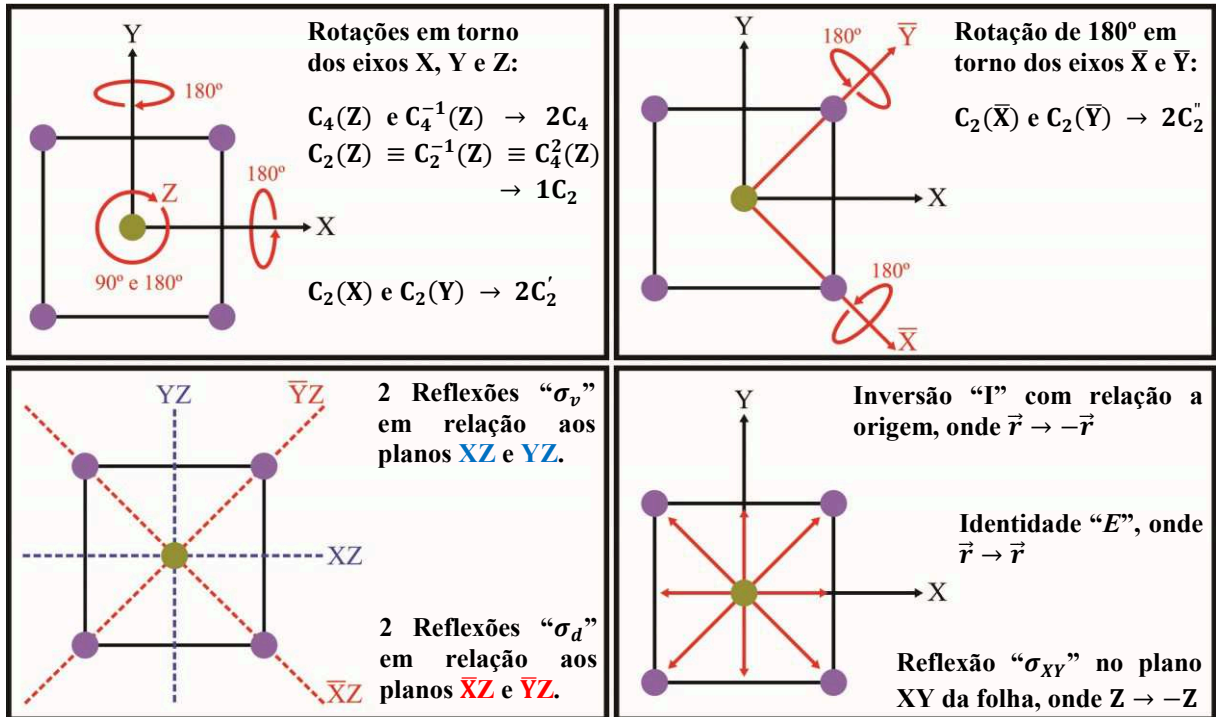


Figura 5.2: Ilustração esquemática das operações de simetria permitidas para a monocamada de PbSe.



Uma vez que a monocamada possui duas rotações  $C_4$  que são perpendiculares a reflexão  $\sigma_{XY}$ , então ela também apresenta duas rotações impróprias  $S_4$ , os quais são expressas pelo seguinte produto de operações ( $S_4 \equiv C_4 \cdot \sigma_{XY}$ ). Dessa forma, a monocamada de PbSe é classificada no grupo pontual  $D_{4h}$ , o qual é composto pelo seguinte conjunto de operações de simetria:  $D_{4h} = \{E, 2C_4, 1C_2, 2C'_2, 2C''_2, I, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d\}$ .

O nosso interesse é o de investigar a estrutura eletrônica das nanofitas de PbSe, utilizando uma base de orbitais projetada a partir da correspondente monocamada. Para tal, devemos analisar quais são os grupos pontuais associados aos pontos- $k$  da 1ª ZB da monocamada onde ocorre o gap de energia, no caso os pontos **X** e **Y**. Para pontos- $k$  que estão localizados fora da origem, algumas das simetrias que mantêm a rede invariante poderão ser quebradas, fazendo com que seja classificado em um grupo de simetria reduzida, porém constituindo um subgrupo do grupo pontual da rede. Prosseguimos definindo as operações de simetria que mantêm invariante o ponto-**X**, e consequentemente o ponto-**Y**, da 1ª ZB da monocamada de PbSe.

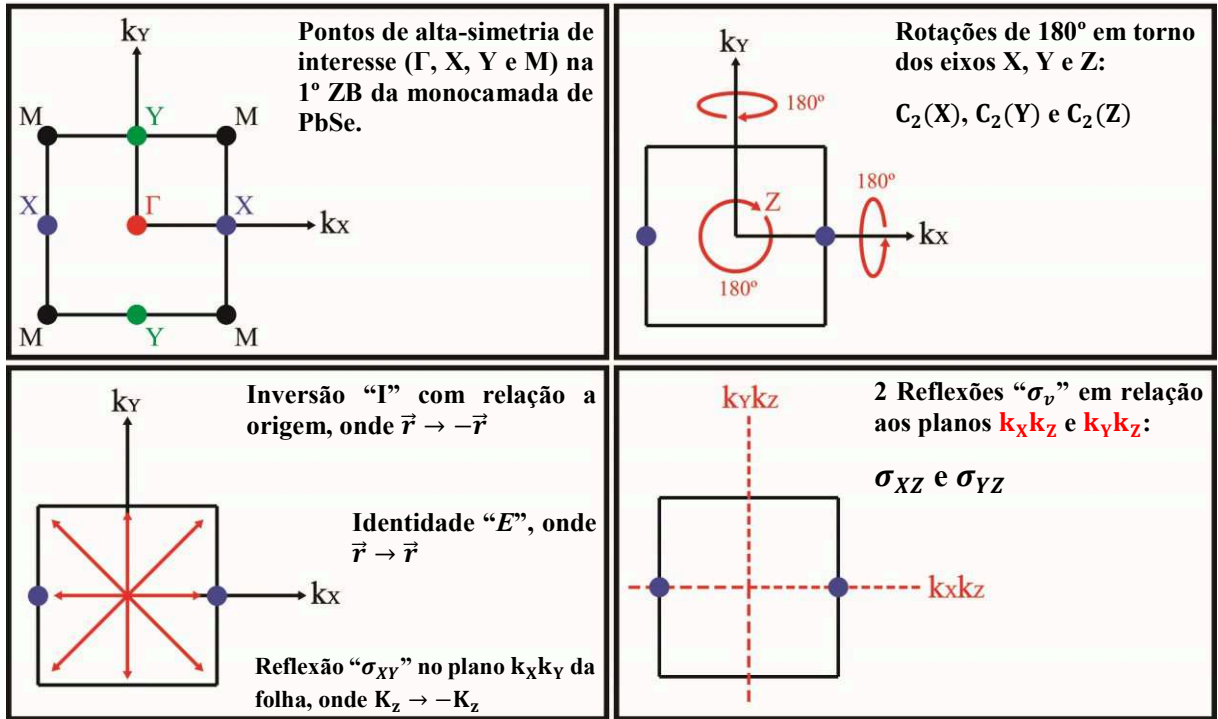


Figura 5.3: Ilustração esquemática das operações de simetria permitidas para o ponto-X na 1ª ZB da monocamada.

Desta forma, os pontos **X** e **Y** são classificados no grupo  $D_{2h}$ , composto pelas seguintes operações de simetria:  $D_{2h} = \{E, I, \sigma_{XY}, \sigma_{XZ}, \sigma_{YZ}, C_{2X}, C_{2Y}, C_{2Z}\}$ , cuja forma matricial para uma base composta pelas coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ ) são dadas por:

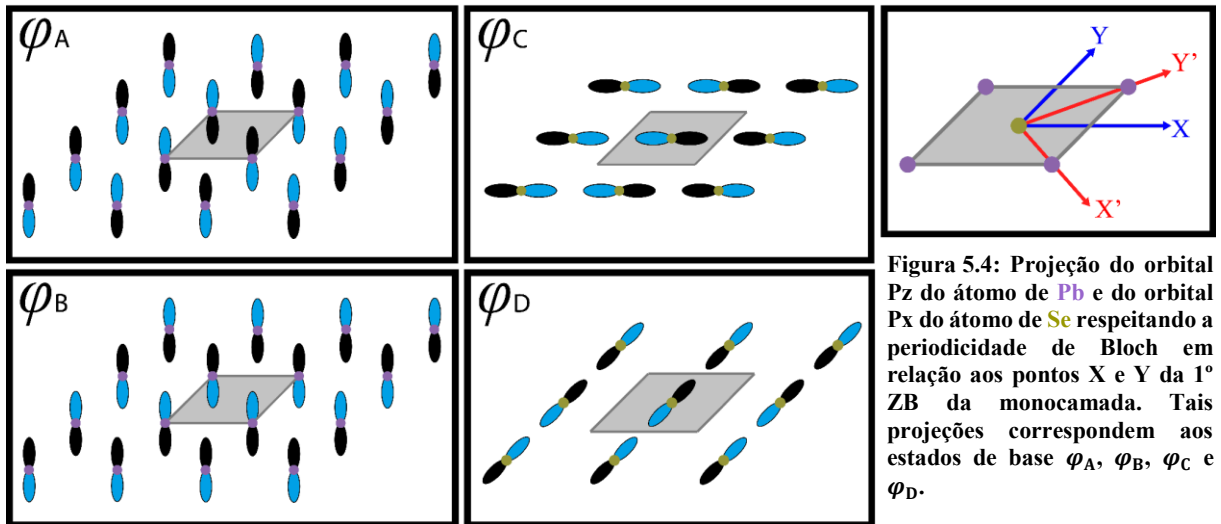
$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \sigma_{XY} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \sigma_{XZ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$\sigma_{YZ} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_{2X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad C_{2Y} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad C_{2Z} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Como obtido anteriormente pelos cálculos de primeiros princípios, verificamos que sem a inclusão do acoplamento spin-órbita, os orbitais que contribuem predominantemente para os estados ao nível de Fermi da monocamada de PbSe, são os orbitais  $P_x$  e  $P_y$  do átomo de Se para a banda de valência (em relação aos pontos X e Y respectivamente) e o orbital  $P_z$  do átomo de Pb para a banda de condução (em ambos os pontos). Utilizaremos esses orbitais para definir nossos estados de base, e obtermos uma representação matricial das operações de simetria que mantém as nanofitas invariantes, e assim determinar qual IRREP ou conjunto de IRREPS da correspondente tabela de caracteres representa os seus estados de superfície.

Para a construção da base, os orbitais acima são projetados sobre a rede cristalina da monocamada, e para uma descrição adequada do sistema introduzimos as fases que garantem a periodicidade de Bloch  $f = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ . As fases de Bloch foram calculadas em relação aos pontos X e Y da 1ª ZB da monocamada, uma vez que é sobre esses pontos onde ocorre o gap de energia, e como visto anteriormente, será em relação as suas projeções na 1ª ZB 1D das nanofitas onde ocorreram os cruzamentos dos estados topológicos de borda.

Na rede cristalina da monocamada, um determinado orbital apresenta uma periodicidade na rede dado pelos deslocamentos  $\vec{r} = \mathbf{a}/\sqrt{2}(1, 0, 0)$  ou  $\vec{r} = \mathbf{a}/\sqrt{2}(0, 1, 0)$ . Dessa forma, as fases de Bloch em relação ao ponto  $\vec{X} = \pi\sqrt{2}/\mathbf{a}(1, 0, 0)$  serão respectivamente  $f = -1$  e  $f = +1$  (periódico na direção-y e anti-periódico em x) definindo os estados de base ( $\varphi_A$  e  $\varphi_C$ ), enquanto as fases do ponto  $\vec{Y} = \pi\sqrt{2}/\mathbf{a}(0, 1, 0)$  serão respectivamente  $f = +1$  e  $f = -1$  (periódico na direção-x e anti-periódico em y) definindo os estados de base ( $\varphi_B$  e  $\varphi_D$ ), os quais se encontram ilustrados na figura abaixo.



Em seguida, utilizaremos a base extraída da monocamada e ilustrada na figura acima, para investigar os estados de borda nas nanofitas dos tipos A, B, C e D.

### 5.1.2 NANOFITAS DOS TIPOS A, B, C E D

#### Nanofitas dos Tipos A e B:

As operações de simetria que mantêm a rede cristalina das fitas dos tipos A e B invariantes são  $\{E, I, \sigma_{XY}, \sigma_{XZ}, \sigma_{YZ}, C_{2X}, C_{2Y}, C_{2Z}\}$ , de forma que ambas pertencem ao mesmo grupo pontual, o  $D_{2h}$ . As tabelas de caracteres para todos os 32 grupos pontuais cristalográficos já foram obtidas, e podem ser encontradas nas referências<sup>69,72</sup>. Segue abaixo a tabela correspondente ao grupo-duplo  $D_{2h}$ .

$D_{2h}$ Grupo Duplo	E	$\bar{E}$	$C_{2Z}$ $\bar{C}_{2Z}$	$C_{2Y}$ $\bar{C}_{2Y}$	$C_{2X}$ $\bar{C}_{2X}$	I	$\bar{I}$	$\sigma_{XY}$ $\bar{\sigma}_{XY}$	$\sigma_{XZ}$ $\bar{\sigma}_{XZ}$	$\sigma_{YZ}$ $\bar{\sigma}_{YZ}$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}$	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1
$B_{3u}$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
$S_1 \equiv D_{1/2}$	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
$S_2$	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

Tabela 5.1: Tabela de Caracteres para o grupo-duplo  $D_{2h}$ . Operações com e sem barra referem-se respectivamente a rotações de  $4\pi$  e  $2\pi$  no espaço de spin. As oito primeiras IRREPS são referentes ao grupo-simples, enquanto  $S_1$  e  $S_2$  fazem referência ao grupo-duplo.

Para as fitas dos tipos A e B, analisaremos o ponto-X. Como ilustrado na figura 5.1G este ponto é oriundo da projeção do ponto-X da 1º ZB da monocamada, o qual define os estados de base  $\varphi_A$  e  $\varphi_C$ . Abaixo, esquematizamos a ação que as operações de simetria do grupo-simples  $D_{2h}$  das fitas A e B possuem sobre esses estados de base:

$$E \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix}; C_{2Z} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi_A \\ -\varphi_C \end{pmatrix}; C_{2Y} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_A \\ -\varphi_C \end{pmatrix}; C_{2X} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix}$$

$$i \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_A \\ -\varphi_C \end{pmatrix}; \sigma_{XY} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix}; \sigma_{XZ} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix}; \sigma_{YZ} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi_A \\ -\varphi_C \end{pmatrix}$$

Das operações acima, definimos as seguintes representações matriciais para os elementos de simetria do grupo-simples  $D_{2h}$ , em relação a base  $\varphi_A$  e  $\varphi_C$ :

$$E = \sigma_0; C_{2Z} = -\sigma_0; C_{2Y} = \sigma_Z; C_{2X} = -\sigma_Z; i = \sigma_Z; \sigma_{XY} = -\sigma_Z; \sigma_{XZ} = \sigma_0; \sigma_{YZ} = -\sigma_0$$

$$\text{Onde: } \sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ e } \sigma_Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Como estamos analisando um cálculo que inclui o acoplamento spin-órbita, devemos proceder a análise dos elementos de simetria do correspondente grupo-duplo  $\mathbf{D}_{2h}$ , o qual leva em consideração o efeito do spin do elétron sobre a função de onda. As operações de simetria do grupo-duplo são obtidas ao incluirmos o grau de liberdade de spin, por meio de um produto direto das operações do grupo-simples com os correspondentes operadores  $SU(2)$  de spin (vide a seção 3.2.3), fazendo com que as operações de simetria tomem a forma:

$$\begin{aligned} E &= \sigma_0 \otimes \sigma_0; \quad C_{2Z} = -\sigma_0 \otimes (-i\sigma_z); \quad C_{2Y} = \sigma_z \otimes (-i\sigma_y); \quad C_{2X} = -\sigma_z \otimes (-i\sigma_x); \\ i &= \sigma_z \otimes (\sigma_0); \quad \sigma_{XY} = -\sigma_z \otimes (-i\sigma_z); \quad \sigma_{XZ} = \sigma_0 \otimes (-i\sigma_y); \quad \sigma_{YZ} = -\sigma_0 \otimes (-i\sigma_x) \end{aligned}$$

A inclusão do spin, faz com que a função de onda seja periódica sob uma rotação de  $4\pi$  e anti-periódica sobre  $2\pi$ , logo as operações de simetria deveram ser analisadas sobre estas duas rotações, consequentemente dobrando o número de elementos do grupo. A tabela para o grupo-duplo  $\mathbf{D}_{2h}$  foi reproduzida na tabela 5.2, onde operações com e sem barra referem-se respectivamente a rotações de  $2\pi$  e  $4\pi$  no espaço de spin. Nesta tabela, as oito primeiras IRREPs são provenientes do grupo-simples e não levam em consideração o spin, de forma que o efeito das rotações por  $4\pi$  e  $2\pi$  sobre os elementos de simetria são idênticos, como consequência as representações matriciais e os correspondentes traços são os mesmos. Em contrapartida, as duas últimas IRREPS ( $S_1 \equiv D_{1/2}$  e  $S_2$ ) são provenientes do grupo-duplo, e o principal efeito do spin é inverter o sinal dos caracteres para os elementos com barra.

Por meio dos traços (caracteres) das matrizes de representação para cada uma das classes do grupo-duplo  $\mathbf{D}_{2h}$   $\{E, \bar{E}, C_{2Z}/\bar{C}_{2Z}, C_{2Y}/\bar{C}_{2Y}, C_{2X}/\bar{C}_{2X}, i, \bar{i}, \sigma_{XY}/\bar{\sigma}_{XY}, \sigma_{XZ}/\bar{\sigma}_{XZ}, \sigma_{YZ}/\bar{\sigma}_{YZ}\}$ , podemos determinar a qual conjunto de IRREPs do grupo-duplo corresponde os estados de base com a inclusão do spin do elétron, ou em outras palavras, os correspondentes estados de borda das nanofitas dos tipos A e B sobre o ponto-X. Os produtos diretos apresentados na página anterior, correspondem as representações matriciais para as operações de simetria sem barra (rotação de  $4\pi$  do spin) a partir do qual podemos extrair seus correspondentes caracteres. Os caracteres para as operações com barra (rotação de  $2\pi$ ) são obtidos apenas invertendo o sinal dos caracteres das operações sem barra. Dessa forma, obtemos o seguinte conjunto de caracteres:  $\gamma = \{4, -4, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}$ , o qual corresponde a uma soma direta de IRREPs bidimensionais do grupo-duplo:  $S_1 \oplus S_2$ , sendo também equivalente ao produto direto entre a correspondente IRREP unidimensional do grupo-simples com a IRREP de spin, ou seja,  $\mathbf{D}_{1/2} \otimes (\mathbf{B}_{2g} \oplus \mathbf{B}_{3u})$ .

Como a IRREP relevante é dada pela soma de IRREPs bidimensionais, temos que os estados de borda dessas fitas apresentarão uma degenerescência dupla sobre o ponto-X.

## Nanofita Simórfica do Tipo C

As operações de simetria que mantêm a rede cristalina da fita do tipo C invariante são  $\{E, C_{2Y}, \sigma_{XY}, \sigma_{YZ}\}$ , de forma que ela pertence ao grupo pontual  $C_{2v}$ . Segue abaixo a correspondente tabela de caracteres do grupo-duplo  $C_{2v}$ . Nesta tabela, as quatro primeiras IRREPs são provenientes do grupo-simples, enquanto a última é do grupo-duplo.

$C_{2v}$ Duplo	E	$\bar{E}$	$C_{2y}$ $\bar{C}_{2y}$	$\sigma_{xy}$ $\bar{\sigma}_{xy}$	$\sigma_{yz}$ $\bar{\sigma}_{yz}$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1$	1	1	-1	1	-1
$B_2$	1	1	-1	-1	1
$D_{1/2}$	2	-2	0	0	0

Tabela 5.2: Tabela de Caracteres para o grupo-duplo  $C_{2v}$ . Operações com e sem barra referem-se respectivamente a rotações de  $4\pi$  e  $2\pi$  no espaço de spin. As quatro primeiras IRREPS são referentes ao grupo-simples, enquanto a última faz referência ao grupo-duplo.

Seguindo o mesmo procedimento efetuado para as fitas A e B, analisamos a ação que as operações de simetria do grupo-simples  $C_{2v}$  possuem sobre os estados de base. Tal como para as fitas A e B, o ponto- $X$  da fita-C é oriundo da projeção do ponto- $X$  da monocamada, de forma que nossa base deve ser composta pelos estados  $\varphi_A$  e  $\varphi_C$ , a partir do qual obtemos a seguinte representação matricial para os elementos de simetria do grupo-duplo.

$$E = \sigma_0 \otimes \sigma_0; \quad C_2(Y) = \sigma_z \otimes (-i\sigma_y); \quad \sigma_{(XY)} = -\sigma_z \otimes (-i\sigma_z); \quad \sigma_{(YZ)} = -\sigma_0 \otimes (-i\sigma_x)$$

Os traços das matrizes de representação para cada uma das classes do grupo-duplo  $C_{2v}$   $\{E, \bar{E}, C_{2y}/\bar{C}_{2y}, \sigma_{xy}/\bar{\sigma}_{xy}, \sigma_{yz}/\bar{\sigma}_{yz}\}$  nos fornece os caracteres  $\gamma = \{4, -4, 0, 0, 0\}$ , por meio do qual determinarmos que os estados de borda da fita C são representados por uma soma direta de IRREPs bidimensionais:  $D_{1/2} \oplus D_{1/2}$ , o qual é equivalente ao produto direto entre a correspondente IRREP unidimensional do grupo simples  $(A_2 \oplus B_1)$  com a IRREP de spin, ou seja,  $D_{1/2} \otimes (A_2 \oplus B_1)$ .

Assim como para as fitas A e B, a IRREP relevante na fita C é dada pela soma direta de IRREPs bidimensionais, de forma que os estados de superfície sobre o ponto- $X$  somente poderão apresentar degenerescência dupla.

## Nanofita do Tipo D

Para a nanofita do tipo-D, o grupo pontual que mantém a rede invariante é o grupo  $\mathbf{D}_{2h}$ , entretanto, de forma distinta ao que ocorre para as fitas dos tipos A, B e C, sua rede está alinhada ao longo de um novo sistema de coordenadas  $(x', y', z')$  conforme ilustrado nas figuras 5.1 D e F. Devemos observar ainda, que seu distinto corte cristalográfico projeta os TRIMs X e Y da monocamada sobre o TRIM  $X'$  da nanofita, dobrando o número de estados relevantes ao nível de Fermi que devemos analisar. Desta forma, a nossa base agora deverá ser composta pelos quatro estados definidos na figura 5.4, ou seja,  $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$ ,  $\varphi_C$  e  $\varphi_D$ . Sobre esta base atuamos as operações de simetria do grupo-simples  $\mathbf{D}_{2h}$ , entretanto em relação ao sistema de coordenadas da fita D  $(x', y', z')$ , obtendo-se:

$$\begin{aligned} E \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_B \\ \varphi_C \\ \varphi_D \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_B \\ \varphi_C \\ \varphi_D \end{pmatrix}; \quad C_{2z'} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_B \\ \varphi_C \\ \varphi_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi_A \\ -\varphi_B \\ -\varphi_C \\ -\varphi_D \end{pmatrix}; \quad C_{2y'} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_B \\ \varphi_C \\ \varphi_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi_B \\ -\varphi_A \\ \varphi_D \\ \varphi_C \end{pmatrix}; \quad C_{2x'} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_B \\ \varphi_C \\ \varphi_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_B \\ \varphi_A \\ -\varphi_D \\ -\varphi_C \end{pmatrix}; \\ i \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_B \\ \varphi_C \\ \varphi_D \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_B \\ -\varphi_C \\ -\varphi_D \end{pmatrix}; \quad \sigma_{x'y'} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_B \\ \varphi_C \\ \varphi_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi_A \\ -\varphi_B \\ \varphi_C \\ \varphi_D \end{pmatrix}; \quad \sigma_{x'z'} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_B \\ \varphi_C \\ \varphi_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi_B \\ -\varphi_A \\ -\varphi_D \\ -\varphi_C \end{pmatrix}; \quad \sigma_{y'z'} \begin{pmatrix} \varphi_A \\ \varphi_B \\ \varphi_C \\ \varphi_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_B \\ \varphi_A \\ \varphi_D \\ \varphi_C \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Das operações acima, definimos as seguintes representações matriciais para as operações de simetria do grupo-duplo  $\mathbf{D}_{2h}$  da fita D, em relação a base  $\varphi_A, \varphi_B, \varphi_C$  e  $\varphi_D$ :

$$\begin{aligned} E &= \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 \end{pmatrix} \otimes \sigma_0; \quad C_{2z'} = \begin{pmatrix} -\sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_z); \quad C_{2y'} = \begin{pmatrix} -\sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_y); \\ C_{2x'} &= \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & -\sigma_x \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_x); \quad i = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix} \otimes (\sigma_0); \quad \sigma_{x'y'} = \begin{pmatrix} -\sigma_0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_z); \\ \sigma_{x'z'} &= \begin{pmatrix} -\sigma_x & 0 \\ 0 & -\sigma_x \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_y); \quad \sigma_{y'z'} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_x) \end{aligned}$$

Os traços das matrizes de representação para cada uma das classes do grupo-duplo  $\mathbf{D}_{2h}$   $\{E, \bar{E}, C_{2z'}/\bar{C}_{2z'}, C_{2y'}/\bar{C}_{2y'}, C_{2x'}/\bar{C}_{2x'}, i, \bar{i}, \sigma_{x'y'}/\bar{\sigma}_{x'y'}, \sigma_{x'z'}/\bar{\sigma}_{x'z'}, \sigma_{y'z'}/\bar{\sigma}_{y'z'}\}$ , nos fornece o conjunto de caracteres  $\gamma = \{8, -8, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}$  representado pela seguinte soma direta de IRREPs bidimensionais do grupo-duplo:  $\mathbf{D}_{1/2} \oplus \mathbf{D}_{1/2} \oplus \mathbf{X}_2 \oplus \mathbf{X}_2$ , o qual também é equivalente ao produto direto entre a correspondente IRREP unidimensional do grupo-simples com a IRREP de spin, ou seja,  $\mathbf{D}_{1/2} \otimes (\mathbf{B}_{2g} \oplus \mathbf{B}_{3g} \oplus \mathbf{B}_{2u} \oplus \mathbf{B}_{3u})$ .

De forma semelhante as demais fitas analisadas, a IRREP relevante na fita D é dada pela soma direta de IRREPs bidimensionais, de forma que os estados representados pela base escolhida (estados de borda) apresentaram degenerescência dupla sobre o ponto- $X'$ .

### 5.1.3 NANOFITA NÃO-SIMÓRFICA DO TIPO E

Por fim, analisaremos o nosso caso mais complexo, a nanofita de PbSe do tipo-E. Essa fita se diferencia das demais configurações, uma vez que algumas das operações de simetria do seu grupo pontual ( $\mathbf{D}_{2h}$ ) devem ser complementadas por uma translação não-primitiva  $\chi$  a fim de manter a rede invariante, nesse caso equivalente à metade do parâmetro de rede ( $\chi = a/2$ ) ao longo do eixo- $x'$ . Quando não é possível encontrar uma origem para as coordenadas, de tal modo que todas as operações de simetria possam ser escritas usando apenas as operações de grupo pontual regulares e as translações primitivas, dizemos que o sistema é não-simórfico. Dessa forma, a fita E é classificada no grupo não-simórfico  $\mathbf{D}_{2h(NS)}$ , composto pelas seguintes operações de simetria  $E^0$ ;  $C_{2X'}^\chi$ ;  $C_{2Y'}^\chi$ ;  $C_{2Z'}^0$ ;  $i^0$ ;  $\sigma_{X'Y'}^0$ ;  $\sigma_{X'Z'}^\chi$  e  $\sigma_{Y'Z'}^\chi$ . Onde o sobrescrito- $\chi$  indica que a operação de simetria em questão deve ser complementada pela translação  $\chi$ , enquanto que o sobrescrito-0 indica que nenhuma translação é necessária. Abaixo ilustramos duas operações de simetria não-simórfica ( $C_{2X'}^\chi$  e  $C_{2Y'}^\chi$ ) da fita-E.

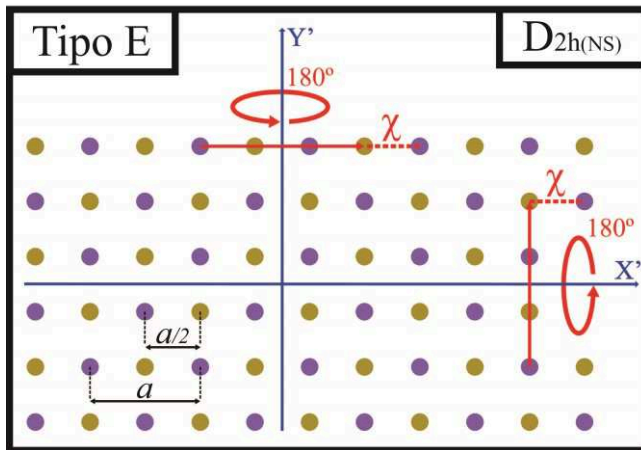


Figura 5.5: Ilustração esquemática de duas operações de simetria não-simórficas sobre a nanofita do tipo-E. Ambas as rotações  $C_{2X'}^\chi$  e  $C_{2Y'}^\chi$  levam a sítios ocupados por átomos distintos, os quais devem ser complementados por uma translação não-primitiva  $\chi = a/2$  na direção  $x'$  para que a rede permaneça invariante. As reflexões não-simórficas  $\sigma_{X'Z'}^\chi$  e  $\sigma_{Y'Z'}^\chi$  não foram ilustradas nessa figura, mas sua atuação na rede é similar às rotações  $C_{2X'}^\chi$  e  $C_{2Y'}^\chi$ , respectivamente.

Devemos ressaltar, que as tabelas de caracteres dos grupos pontuais não-simórficos, não se encontram devidamente tabeladas como ocorre para os grupos simórficos. Dessa forma, tivemos o trabalho adicional de encontrar a tabela correspondente ao grupo  $\mathbf{D}_{2h(NS)}$  da fita-E.

### Obtenção da Tabela de Caracteres para a Nanofita de PbSe do tipo E

Para construirmos a tabela de multiplicação referente ao grupo da fita-E, relembremos que as operações de simetria que envolvem translações, podem ser representadas por meio da notação dos operadores de Seitz<sup>70</sup>  $\{\alpha|\tau\} \equiv \alpha^\tau \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \tau & \alpha \end{pmatrix}$ , onde  $\vec{\alpha}$  corresponde a matriz de representação da operação  $\alpha$  do grupo pontual  $\mathbf{P}$ , enquanto  $\vec{\tau}$  representa uma operação de translação. O efeito deste operador sobre um ponto espacial  $\vec{r}$  é dado por  $\alpha^\tau \vec{r} = \vec{\alpha} \cdot \vec{r} + \vec{\tau} = \vec{r}'$ . Utilizando essa notação, as operações de simetria  $\alpha^\tau$  da fita-E, são dadas por:

$$E^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; C_{2X'}^\chi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \chi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; C_{2Y'}^\chi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \chi & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; C_{2Z'}^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$i^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \sigma_{X'Y'}^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \sigma_{X'Z'}^\chi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \chi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \sigma_{Y'Z'}^\chi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \chi & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ao realizarmos a construção da tabela de multiplicação, observamos que devido a translação não-primitiva  $\tau = \chi$  introduzida pelas simetrias não-simórficas, obtemos como resultado uma tabela infinita, uma vez que todas as translações  $\tau$  permitidas na rede para as operações de simetria  $\alpha$  apareceram naturalmente no processo de multiplicação.

Para as simetrias simórficas ( $E; C_{2Z'}; i; \sigma_{X'Y'}$ ) encontramos as translações  $\tau = \pm(2n) \cdot \chi$ , enquanto para as não-simórficas ( $C_{2X'}; C_{2Y'}; \sigma_{X'Z'}; \sigma_{Y'Z'}$ ) as translações  $\tau = \pm(2n+1) \cdot \chi$ , com  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Neste caso não estamos mais trabalhando com a tabela de multiplicação de um grupo pontual  $\mathbf{P}$ , e sim com a tabela do correspondente grupo espacial  $\mathbf{G}$ , o qual é composto pela combinação das operações do grupo pontual com as operações do grupo de translação  $\mathbf{T}$ .

Para conseguirmos trabalhar com essa tabela de multiplicação, um procedimento é agruparmos todas as translações  $\tau$  que são equivalentes quanto a transformação da função de onda, ou seja, que fornecem a mesma fase de Bloch. O ponto-k da 1º ZB que estamos analisando é o ponto  $\vec{X}' = \pi/\mathbf{a} \cdot (1, 0, 0)$ , de forma que a fase de Bloch é obtida pela relação  $f = \exp(i \vec{X}' \cdot \vec{\tau})$ . Assim, encontramos que as fases permitidas são dadas pelas seguintes translações:

Fases para as simetrias simórficas [ $E; C_{2Z'}; i; \sigma_{X'Y'}$ ]:

$$f = +1 \text{ ocorre para } \tau = (\pm 2 \cdot n_{\text{par}}) \cdot \chi \rightarrow \{ \dots, -12\chi, -8\chi, -4\chi, 0, +4\chi, +8\chi, +12\chi, \dots \}$$

$$f = -1 \text{ ocorre para } \tau = (\pm 2 \cdot n_{\text{impar}}) \cdot \chi \rightarrow \{ \dots, -10\chi, -6\chi, -2\chi, +2\chi, +6\chi, +10\chi, \dots \}$$

Fases para as simetrias não-simórficas [ $C_{2X'}; C_{2Y'}; \sigma_{X'Z'}; \sigma_{Y'Z'}$ ]:

$$f = +i \text{ ocorre para } \tau = (\pm 2 \cdot n_{\text{par}} + 1) \cdot \chi \rightarrow \{ \dots, -11\chi, -7\chi, -3\chi, +1\chi, +5\chi, +9\chi, +13\chi, \dots \}$$

$$f = -i \text{ ocorre para } \tau = (\pm 2 \cdot n_{\text{impar}} + 1) \cdot \chi \rightarrow \{ \dots, -9\chi, -5\chi, -1\chi, +3\chi, +7\chi, +11\chi, \dots \}$$

As relações de translação acima, nos dizem que para uma dada operação de simetria  $\alpha$  da fita-E, por exemplo, a inversão  $i$  ou a reflexão  $\sigma_{X'Z'}$ , a aplicação da operação  $\alpha$  seguida de qualquer translação  $\tau$  que forneça a mesma fase de Bloch, produza o mesmo efeito sobre a função de onda. Consequentemente para as fitas do tipo-E, para cada operação do grupo pontual  $\alpha$ , a operação combinada  $\alpha^\tau$  (pontual + translação) fornecerá duas distintas ações sobre a função de onda, dependendo de qual tipo de translação é aplicada. Estas duas escolhas constituem diferentes elementos de simetria no grupo  $\mathbf{D}_{2h}(\text{NS})$  referente ao ponto  $\vec{X}'$  da 1º ZB.



Se tomarmos uma translação  $\tau'$  como sendo a representativa para cada conjunto de translações, por exemplo,  $\tau' = 0$  para  $f = +1$ ,  $\tau' = 2\chi$  para  $f = -1$ ,  $\tau' = 1\chi$  para  $f = +i$  e  $\tau' = 3\chi$  para  $f = -i$ , as demais translações “equivalentes” de cada conjunto serão obtidas ao aplicarmos sobre  $\tau'$  todas as operações “t” definidas pelo grupo de translação  $\mathbf{T}$ . Como vimos na seção 3.3.1, o grupo  $\mathbf{T}$  é um subgrupo invariante do grupo espacial  $\mathbf{G}$  composto pelas operações de translação que satisfazem a relação  $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{t}) = 1$ , ou seja, cuja translação pura mantém o estado invariante. Para o nosso caso,  $\exp(i \vec{X} \cdot \vec{t}) = 1$  fornece  $t = \pm 4 \cdot n \cdot \chi = \pm 2 \cdot n_{\text{par}} \cdot \chi = \pm n_{\text{par}} \cdot \mathbf{a}$  com  $n_{\text{par}} = 0, 2, 4, 6, 8, \dots$ . Logo, os conjuntos de translações exibidos na página anterior, podem ser escritos na forma compacta  $\tau = \tau' \pm n_{\text{par}} \cdot \mathbf{a}$ , ou então como  $\{\tau\} = \tau' + \mathbf{T}$ .

O conjunto formado por uma determinada operação de simetria, sobre o qual atua todas as possíveis translações equivalentes  $\{\alpha^{\tau'} + \mathbf{T}\}$ , define um conjunto complementar (também chamado de coset) do grupo espacial. O conjunto de cosets formam um grupo sob a definição da multiplicação de cosets. Para um grupo espacial  $\mathbf{G}$  em relação ao subgrupo invariante de translação  $\mathbf{T}$ , os cosets que acabamos de definir formam o chamado grupo-fator  $\mathbf{G}/\mathbf{T}$ .

Nos grupos espaciais simórficos, as operações de simetria do grupo-fator são isomórficas as operações de seu grupo pontual  $\mathbf{P}$ , ou seja, possuem as mesmas tabelas de multiplicação e de caracteres, de forma que podemos tomar as representações irredutíveis do grupo pontual como sendo representações igualmente irredutíveis dos grupos fator  $\mathbf{G}/\mathbf{T}$  e espacial  $\mathbf{G}$ . Entretanto, quanto aos grupos espaciais não-simórficos, eles não possuem um inteiro grupo pontual  $\mathbf{P}$  como subgrupo, de forma que temos o trabalho adicional de identificar entre todos os 32 grupos pontuais cristalográficos, qual deles é isomórfico ao grupo-fator. Ao final, este método nos permitirá obter diretamente as tabelas de caracteres dos grupos espaciais  $\mathbf{G}$ , uma vez que estas serão idênticas as tabelas dos isomórficos grupos pontuais  $\mathbf{P}$ , e que por conveniência já foram tabeladas e se encontram disponíveis na literatura.

Como introduzido acima, iremos trabalhar com o grupo-fator  $\mathbf{G}/\mathbf{T}$ . Cada elemento de simetria que tínhamos inicialmente, irá definir dois distintos cosets em relação as diferentes fases de Bloch. Para cada coset, adotaremos um de seus elementos como sendo seu representante. Dessa forma, devemos trabalhar com um conjunto expandido de operações de simetria, possuindo ao todo 16 operações que fecham o grupo-fator do grupo espacial não-simórfico das nanofitas do tipo-E  $\{E^0; E^{2\chi}; C_{2X'}^{\chi}; C_{2X'}^{3\chi}; C_{2Y'}^{\chi}; C_{2Y'}^{3\chi}; C_{2Z'}^0; C_{2Z'}^{2\chi}; i^0; i^{2\chi}; \sigma_{X'Y'}^0; \sigma_{X'Y'}^{2\chi}; \sigma_{X'Z'}^{\chi}; \sigma_{X'Z'}^{3\chi}; \sigma_{Y'Z'}^{\chi}; \sigma_{Y'Z'}^{3\chi}\}$ . Por meio desses elementos representativos dos cosets, construímos a correspondente tabela de multiplicação do grupo-fator da fita-E (Tabela 5.3), o qual é composta

por 10 classes:  $\{E^0\}$ ;  $\{E^{2X}\}$ ;  $\{C_{2Z}^0, C_{2Z}^{2X}\}$ ;  $\{C_{2Y}^X, C_{2Y}^{3X}\}$ ;  $\{C_{2X}^X, C_{2X}^{3X}\}$ ;  $\{i^0, i^{2X}\}$ ;  $\{\sigma_{X'Y'}^0\}$ ;  $\{\sigma_{X'Y'}^{2X}\}$ ;  $\{\sigma_{X'Z}^X, \sigma_{X'Z'}^{3X}\}$ ; e  $\{\sigma_{Y'Z'}^X, \sigma_{Y'Z'}^{3X}\}$ .

Para encontrarmos a tabela de caracteres desse grupo, devemos encontrar um grupo pontual que possua uma isomórfica tabela de multiplicação. Ao todo existem 32 grupos pontuais que devermos inspecionar, entretanto nosso trabalho foi simplificado, em vista que somente o grupo  $D_{4h}$  é compatível com o nosso, por possuir o mesmo número de elementos e de classes. Para confirmarmos o isomorfismo entre as duas tabelas de multiplicação, devemos rearranjar os seus termos até que ambas apresentem a mesma configuração de multiplicação, como apresentado abaixo. Esta comparação nos permite obter ainda, a correspondência entre as classes dos dois grupos, de forma que possamos utilizar corretamente a tabela de caracteres do grupo  $D_{4h}$ .

$D_{2h(NS)}$ fita-E	$E^0$	$C_{2X}^X$	$C_{2X}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$E^{2X}$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XY}^0$	$i^{2X}$	$i^0$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$
$E^0$	$E^0$	$C_{2X}^X$	$C_{2X}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$E^{2X}$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XY}^0$	$i^{2X}$	$i^0$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$
$C_{2X}^X$	$C_{2X}^X$	$E^{2X}$	$E^0$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XY}^0$	$C_{2X}^{3X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Z}^{2X}$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$i^0$	$i^{2X}$
$C_{2X}^{3X}$	$C_{2X}^{3X}$	$E^0$	$E^{2X}$	$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$C_{2X}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Z}^0$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$i^{2X}$	$i^0$
$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XY}^0$	$E^{2X}$	$E^0$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$i^{2X}$	$i^0$	$C_{2X}^{3X}$	$C_{2X}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Z}^{2X}$
$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$E^0$	$E^{2X}$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$i^0$	$i^{2X}$	$C_{2X}^X$	$C_{2X}^{3X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Z}^0$
$E^{2X}$	$E^{2X}$	$C_{2X}^{3X}$	$C_{2X}^X$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^X$	$E^0$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$i^0$	$i^{2X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$\sigma_{YZ}^{3X}$
$C_{2Z}^0$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2Y}^X$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$C_{2Z}^{2X}$	$E^0$	$E^{2X}$	$C_{2X}^{3X}$	$C_{2X}^X$	$i^{2X}$	$i^0$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XZ}^{3X}$
$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$C_{2Z}^0$	$E^{2X}$	$E^0$	$C_{2X}^X$	$C_{2X}^{3X}$	$i^0$	$i^{2X}$	$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^X$
$C_{2Y}^X$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Z}^{2X}$	$i^0$	$i^{2X}$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2X}^X$	$C_{2X}^{3X}$	$E^0$	$E^{2X}$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XY}^{2X}$
$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Z}^0$	$i^{2X}$	$i^0$	$C_{2Y}^X$	$C_{2X}^{3X}$	$C_{2X}^X$	$E^{2X}$	$E^0$	$\sigma_{YZ}^X$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XY}^0$
$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^X$	$C_{2X}^{3X}$	$C_{2X}^X$	$\sigma_{XY}^0$	$i^{2X}$	$i^0$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$E^0$	$E^{2X}$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Y}^{3X}$
$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$C_{2X}^X$	$C_{2X}^{3X}$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$i^0$	$i^{2X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$E^{2X}$	$E^0$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2Y}^X$
$i^{2X}$	$i^{2X}$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2Y}^X$	$i^0$	$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^X$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Z}^{2X}$	$E^0$	$E^{2X}$	$C_{2X}^{3X}$	$C_{2X}^X$
$i^0$	$i^0$	$\sigma_{YZ}^X$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$i^{2X}$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Z}^0$	$E^{2X}$	$E^0$	$C_{2X}^X$	$C_{2X}^{3X}$
$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$i^{2X}$	$i^0$	$C_{2Z}^{2X}$	$C_{2Z}^0$	$\sigma_{YZ}^X$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XY}^0$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2X}^X$	$C_{2X}^{3X}$	$E^0$	$E^{2X}$
$\sigma_{YZ}^X$	$\sigma_{YZ}^X$	$i^0$	$i^{2X}$	$C_{2Z}^0$	$C_{2Z}^{2X}$	$\sigma_{YZ}^{3X}$	$\sigma_{XZ}^X$	$\sigma_{XZ}^{3X}$	$\sigma_{XY}^{2X}$	$\sigma_{XY}^0$	$C_{2Y}^{3X}$	$C_{2Y}^X$	$C_{2X}^{3X}$	$C_{2X}^X$	$E^{2X}$	$E^0$

Tabela 5.3: Tabela de multiplicação para o grupo  $D_{2h(NS)}$  da fita-E. Seus elementos foram reordenados de forma a ser isomórfica com a tabela de multiplicação do grupo  $D_{4h}$ .

$D_{4h}$	E	$C_4$	$C_4^{-1}$	$S_4$	$S_4^{-1}$	$C_{2Z}$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^v$	$C_{2X}^v$	i	$\sigma_{XY}^h$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{YZ}^d$
E	E	$C_4$	$C_4^{-1}$	$S_4$	$S_4^{-1}$	$C_{2Z}$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^v$	$C_{2X}^v$	i	$\sigma_{XY}^h$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{YZ}^d$
$C_4$	$C_4$	$C_{2Z}$	E	i	$\sigma_{XY}^h$	$C_4^{-1}$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^v$	$C_{2X}^v$	$S_4^{-1}$	$S_4$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^v$
$C_4^{-1}$	$C_4^{-1}$	E	$C_{2Z}$	$\sigma_{XY}^h$	i	$C_4$	$C_{2Y}^v$	$C_{2X}^v$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^h$	$S_4$	$S_4^{-1}$	$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^v$
$S_4$	$S_4$	i	$\sigma_{XY}^h$	$C_{2Z}$	E	$S_4^{-1}$	$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^v$	$C_4^{-1}$	$C_4$	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^h$	$C_{2Y}^v$	$C_{2X}^v$
$S_4^{-1}$	$S_4^{-1}$	$\sigma_{XY}^h$	i	E	$C_{2Z}$	$S_4$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^v$	$C_4$	$C_4^{-1}$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^h$	$C_{2X}^v$	$C_{2Y}^v$
$C_{2Z}$	$C_{2Z}$	$C_4^{-1}$	$C_4$	$S_4^{-1}$	$S_4$	E	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^v$	$C_{2Y}^v$	$\sigma_{XY}^h$	i	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{XZ}^d$
$C_{2Y}^h$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^v$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{YZ}^d$	$C_{2X}^h$	E	$C_{2Z}$	$C_4^{-1}$	$C_4$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^v$	i	$\sigma_{XY}^h$	$S_4$	$S_4^{-1}$
$C_{2X}^h$	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^v$	$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{XZ}^d$	$C_{2Y}^h$	$C_{2Z}$	E	$C_4$	$C_4^{-1}$	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{XY}^h$	i	$S_4^{-1}$	$S_4$
$C_{2Y}^v$	$C_{2Y}^v$	$C_{2Y}^v$	$C_{2X}^v$	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^v$	$C_{2Y}^v$	$C_4$	$C_4^{-1}$	E	$C_{2Z}$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{YZ}^d$	$S_4^{-1}$	$S_4$	i	$\sigma_{XY}^h$
$C_{2X}^v$	$C_{2X}^v$	$C_{2X}^v$	$C_{2Y}^v$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^v$	$C_{2X}^v$	$C_4^{-1}$	$C_4$	$C_{2Z}$	E	$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{XZ}^d$	$S_4$	$S_4^{-1}$	$\sigma_{XY}^h$	i
i	i	$S_4^{-1}$	$S_4$	$C_4^{-1}$	$C_4$	$\sigma_{XY}^h$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{YZ}^d$	E	$C_{2Z}$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^v$	$C_{2X}^v$
$\sigma_{XY}^h$	$\sigma_{XY}^h$	$S_4$	$S_4^{-1}$	$C_4$	$C_4^{-1}$	i	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{XZ}^d$	$C_{2Z}$	E	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^v$	$C_{2Y}^v$
$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^d$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^h$	$\sigma_{YZ}^v$	i	$\sigma_{XY}^h$	$S_4$	$S_4^{-1}$	$C_{2Y}^h$	$C_{2X}^h$	E	$C_{2Z}$	$C_4^{-1}$	$C_4$
$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{YZ}^v$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{YZ}^d$	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^h$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{XY}^h$	i	$S_4^{-1}$	$S_4$	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^h$	$C_{2Z}$	E	$C_4$	$C_4^{-1}$
$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{XZ}^d$	$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{XZ}^v$	$C_{2Y}^v$	$C_{2X}^v$	$\sigma_{YZ}^d$	$S_4^{-1}$	$S_4$	i	$\sigma_{XY}^h$	$C_{2Y}^v$	$C_{2X}^v$	$C_4$	$C_4^{-1}$	E	$C_{2Z}$
$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{YZ}^d$	$\sigma_{XZ}^v$	$\sigma_{YZ}^v$	$C_{2Y}^v$	$C_{2X}^v$	$\sigma_{XZ}^d$	$S_4$	$S_4^{-1}$	$\sigma_{XY}^h$	i	$C_{2X}^h$	$C_{2Y}^h$	$C_4^{-1}$	$C_4$	$C_{2Z}$	E

Tabela 5.4: Tabela de multiplicação para o grupo  $D_{4h}$ . Seus elementos foram reordenados de forma a ser isomórfica com a tabela de multiplicação do grupo  $D_{2h(NS)}$  da fita-E.

Segue abaixo a correspondências entre as classes de ambos os grupos:

Classes $D_{4h}$	→	Classes $D_{2h(NS)}$
$\{E\}$	→	$\{E^0\}$
$\{C_4, C_4^{-1}\}$	→	$\{C_{2X}^X, C_{2X'}^{3X}\}$
$\{C_{2Z}\}$	→	$\{E^{2X}\}$
$\{C_{2Y}', C_{2X}\}$	→	$\{C_{2Z'}^0, C_{2Z}^{2X}\}$
$\{C_{2Y}'', C_{2X}''\}$	→	$\{C_{2Y'}^X, C_{2Y'}^{3X}\}$
$\{i\}$	→	$\{\sigma_{X'Y'}^{2X}\}$
$\{S_4, S_4^{-1}\}$	→	$\{\sigma_{X'Z'}^X, \sigma_{X'Z'}^{3X}\}$
$\{\sigma_{XY}^h\}$	→	$\{\sigma_{X'Y'}^0\}$
$\{\sigma_{XZ}^v, \sigma_{YZ}^v\}$	→	$\{i^0, i^{2X}\}$
$\{\sigma_{XZ}^d, \sigma_{YZ}^d\}$	→	$\{\sigma_{YZ'}^X, \sigma_{YZ'}^{3X}\}$

Tabela 5.5: Correspondência entre as classes dos grupos isomórficos  $D_{4h}$  e  $D_{2h(NS)}$  da fita-E.

Ao final, encontramos por isomorfismo a tabela de caracteres do grupo-simples da fita-E:

$D_{2h-NS}$ fita-E	$E^0$	$C_{2X'}^{X/3X}$	$E^{2X}$	$C_{2Z'}^{0/2X}$	$C_{2Y'}^{X/3X}$	$\sigma_{X'Y'}^{2X}$	$\sigma_{X'Z'}^{X/3X}$	$\sigma_{X'Y'}^0$	$i^{0/2X}$	$\sigma_{Y'Z'}^{X/3X}$
$X_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$X_2$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$X_3$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
$X_4$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
$X_5$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
$X_6$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$X_7$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$X_8$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
$X_9$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$X_{10}$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

Tabela 5.6: Tabela de Caracteres para o grupo-fator simples  $D_{2h(NS)}$  da nanofita de PbSe do tipo-E.

Procedemos, incluindo o spin do elétron nas operações de simetria do grupo-fator simples da fita-E, a obtenção da tabela de multiplicação e a identificação das classes para o grupo-duplo. Seguindo o procedimento descrito nas seções 3.2 e 3.2.3, construímos a correspondente Tabela de Caracteres para o grupo-fator duplo  $D_{2h(NS)}$  da fita-E.

$D_{2h-NS}$ Duplo fita-E	$E^0$	$\bar{E}^0$	$C_{2X'}^{X/3X}$ $\bar{C}_{2X'}^{X/3X}$	$E^{2X}$	$\bar{E}^{2X}$	$C_{2Z'}^0$ $\bar{C}_{2Z'}^0$	$C_{2Z'}^{2X}$ $\bar{C}_{2Z'}^{2X}$	$C_{2Y'}^{X/3X}$ $\bar{C}_{2Y'}^{X/3X}$	$\sigma_{X'Y'}^{2X}$ $\bar{\sigma}_{X'Y'}^{2X}$	$\sigma_{X'Z'}^{X/3X}$ $\bar{\sigma}_{X'Z'}^{X/3X}$	$\sigma_{X'Y'}^0$ $\bar{\sigma}_{X'Y'}^0$	$i^{0/2X}$	$\bar{i}^{0/2X}$	$\sigma_{Y'Z'}^{X/3X}$ $\bar{\sigma}_{Y'Z'}^{X/3X}$
$X_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$X_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
$X_3$	1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	-1
$X_4$	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
$X_5$	2	2	0	-2	-2	0	0	0	2	0	-2	0	0	0
$X_6$	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$X_7$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
$X_8$	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1
$X_9$	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
$X_{10}$	2	2	0	-2	-2	0	0	0	-2	0	2	0	0	0
$X_{11}(D_{1/2})$	2	-2	0	2	-2	0	0	0	0	0	0	2	-2	0
$X_{12}$	2	-2	0	2	-2	0	0	0	0	0	0	-2	2	0
$X_{13}$	2	-2	0	-2	2	$2i$	$-2i$	0	0	0	0	0	0	0
	2	-2	0	-2	2	$-2i$	$2i$	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 5.7: Tabela de Caracteres para o grupo-fator duplo  $D_{2h(NS)}$  da nanofita de PbSe do tipo-E.

Assim como para a fita do tipo-D, a rede cristalina da fita-E está alinhada ao longo das coordenadas  $(x', y', z')$ , de forma que os TRIMs **X** e **Y** da monocamada são projetados sobre o TRIM **X'** da nanofita. Consequentemente, a nossa base deve ser composta pelos quatro estados definidos na figura 5.4 ( $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$ ,  $\varphi_C$  e  $\varphi_D$ ). Para obtermos as representações matriciais dos elementos de simetria do grupo-fator  $\mathbf{D}_{2h}(\text{NS})$  da fita-E, inicialmente atuaremos sobre nossa base as operações de simetria que possuem translações de  $0\chi$  e  $1\chi$ .

$$\begin{aligned} E^0 &= \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 \end{pmatrix} \otimes \sigma_0; & C_{2Z'}^0 &= \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_z); & C_{2Y'}^\chi &= \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & -\sigma_x \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_y); \\ C_{2X'}^\chi &= \begin{pmatrix} -i\sigma_y & 0 \\ 0 & i\sigma_y \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_x); & i^0 &= \begin{pmatrix} -\sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix} \otimes (\sigma_0); & \sigma_{X'Y'}^0 &= \begin{pmatrix} -\sigma_0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_z); \\ \sigma_{X'Z'}^\chi &= \begin{pmatrix} i\sigma_y & 0 \\ 0 & i\sigma_y \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_y); & \sigma_{Y'Z'}^\chi &= \begin{pmatrix} -\sigma_x & 0 \\ 0 & -\sigma_x \end{pmatrix} \otimes (-i\sigma_x) \end{aligned}$$

As representações dos demais elementos de simetria, caracterizados pelas translações de  $2\chi$  e  $3\chi$ , são idênticas as representações das operações com  $0\chi$  e  $1\chi$  respectivamente, com exceção que estas deveriam ser multiplicadas pela fase de Bloch correspondente a este deslocamento de  $2\chi$  que as separam, ou seja,  $f = \exp(i \vec{X'} \cdot \vec{r}) = \exp(i\pi) = -1$ . Os traços das matrizes de representação para cada uma das classes do grupo-duplo  $\mathbf{D}_{2h}(\text{NS})$  para a fita-E, nos fornece o conjunto de caracteres  $\gamma = \{8, -8, 0, -8, 8, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}$ , o qual é representado por uma soma direta de IRREPs de dimensão 4 do grupo-duplo:  $\mathbf{X}_{13} \oplus \mathbf{X}_{13}$ , também sendo equivalente ao produto direto entre a correspondente IRREP bidimensional do grupo-simples com a IRREP de spin, ou seja,  $\mathbf{D}_{1/2} \otimes (\mathbf{X}_5 \oplus \mathbf{X}_{10})$ .

Dessa forma, os estados de borda da fita-E se diferenciam das demais nanofitas ao apresentarem uma degenerescência quádrupla sobre o ponto-**X'**, uma vez que são representados pela IRREP  $\mathbf{X}_{13}$  de ordem 4. A partir do teste de Frobenius-Schur, as regras de Herring afirmam que esta IRREP é formada pelo par complexo-conjugado de duas IRREPs de ordem 2, os quais ficam em conjunto para formar uma IRREP de ordem 4 (dado pela soma de ambas as linhas), a fim de satisfazer a simetria de reversão temporal.

Devemos observar ainda, que nem todas as IRREPs da tabela de caracteres de um grupo-fator são compatíveis com os auto-estados de um determinado ponto- $k$ . Como mencionamos acima, as representações matriciais para uma mesma operação de simetria pontual, porém caracterizadas por diferentes translações na rede, diferem apenas em relação a fase de Bloch correspondente a translação que as separam. Se tomarmos, por exemplo, a operação identidade  $E$ , o grupo-fator da fita-E contém os elementos  $E^0$  e  $E^{2\chi}$ , e a translação entre elas corresponde a fase de Bloch de -1 sobre o ponto **X'** analisado. Relações similares devem ser aplicadas a todos

os demais elementos de simetria do grupo. Por conseguinte, somente as IRREPs que satisfazem esta condição são compatíveis com os auto-estados sobre o ponto- $k$ . Dessa forma, as únicas IRREPs que podem representar os auto-estados da fita-E na tabela de caracteres acima, são as IRREPs  $X_5$  e  $X_{10}$  de ordem 2 do grupo-simples e a IRREP  $X_{13}$  de ordem 4 do grupo-duplo.

Como consequência, todos os auto-estados da fita-E, não somente os estados de borda referentes a base adotada, apresentaram obrigatoriamente degenerescência quádrupla sobre o ponto- $X'$  quando a interação spin-órbita estiver presente, e uma degenerescência dupla quando tal interação não for levada em consideração.

Como verificaremos pelos cálculos de primeiros princípios (seção 5.2.1), essa característica garante que sobre o ponto- $X'$  da fita-E, sempre ocorrerá o cruzamento “sem gap” de pares de estados, de forma a garantir as degenerescências que acabamos de definir. Devemos também ressaltar, que a largura das fitas do tipo-E não influem sobre sua simetria não-simórfica, logo, afirmamos que a simetria não-simórfica da fita-E fornece uma proteção sobre os cruzamentos de gap nulo do ponto- $X'$ , mesmo para fitas de largura arbitrária. Tais cruzamentos somente poderão ser abertos caso alguma simetria da fita seja quebrada.

### 5.1.4 HAMILTONIANAS EFETIVAS

Após obtermos as representações matriciais dos elementos de simetria que garantem a invariância da rede em relação a base adotada, prosseguimos construindo modelos de baixa energia para uma melhor compreensão dos fenômenos físicos envolvidos na estrutura eletrônica das nanofitas de PbSe. Para esta tarefa obtivemos Hamiltonianas efetivas  $H_X$  que descrevem os estados de borda em torno dos pontos  $X$  ou  $X'$  das nanofitas, através do método dos invariantes.

Este método baseia-se no fato de que a Hamiltoniana é invariante perante todas as operações de simetria que mantém o sistema fisicamente indistinguível. Pode ser provado que essas operações de simetria comutam com a Hamiltoniana, compondo assim um grupo que nos permite desenvolver uma relação formal entre a Mecânica Quântica e a Teoria de Grupos, denominado de Grupo da Equação de Schrödinger<sup>69</sup>. A equação de Schrödinger independente do tempo leva frequentemente a uma equação de auto-valores da forma  $(H\varphi_n = E_n\varphi_n)$ , multiplicando esta equação por um operador  $R$  associado a um determinado elemento de simetria da rede e que consequentemente comuta com a Hamiltoniana  $[RH = HR]$ , obtém-se:  $RH\varphi_n = RE_n\varphi_n \rightarrow H(R\varphi_n) = E_n(R\varphi_n)$ . Logo  $(R\varphi_n)$  também corresponde a uma auto-função de  $H$  para o mesmo auto-valor de energia  $E_n$ . Logo, dada qualquer auto-função de  $H$ , outras auto-funções degeneradas serão obtidas pela aplicação dos operadores que comutam com  $H$ .

No método dos invariantes<sup>73</sup>, desejamos encontrar uma Hamiltoniana  $H$  que seja invariante perante todas as operações de simetria do grupo pontual  $P$  da rede, além da simetria de reversão temporal (TRS). Para esta tarefa, assumiremos inicialmente que nossa Hamiltoniana  $H(\mathbf{k})$  é dada por uma expansão de Taylor até segunda ordem em torno do ponto- $k$  de interesse, segue sua forma para um sistema bidimensional:  $H(\mathbf{k}) = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 Q_{i,j} k_x^i k_y^j$ , onde cada  $Q_{i,j}$  corresponde a uma matriz hermitiana genérica, enquanto  $k_{x,y}$  corresponde ao desvio na correspondente direção a partir do ponto- $k$  da ZB. No processo de comutação, as operações do grupo e a simetria TRS corresponderam aos vínculos que irão ditar a forma de  $H(\mathbf{k})$ , de forma a encontramos os elementos finitos permitidos da Hamiltoniana.

O objetivo da aplicação do método dos invariantes, não é calcular explicitamente os elementos de matriz da Hamiltoniana efetiva, mas sim parametrizar seus elementos não-nulos (utilizando-se as simetrias do sistema) de maneira que as correspondentes "incógnitas" na matriz, sejam estimadas através de um "fit" dos resultados oriundos dos cálculos de primeiros princípios que iremos executar em paralelo. Uma das informações que podemos extrair dessas Hamiltonianas efetivas, é a identificação das interações permitidas entre as bandas. Prosseguimos obtendo os modelos efetivos para a monocamada e as nanofitas de PbSe.

## Monocamada:

Para obtermos a Hamiltoniana efetiva  $H_X$  que descreve os estados ao nível de Fermi da monocamada de PbSe em torno do ponto- $X$ , devemos impor com que a Hamiltoniana genérica definida anteriormente comute com as representações matriciais de todos os elementos de simetria do grupo  $\mathbf{D}_{2h}$  que mantém o ponto- $X$  invariante, bem como com a simetria TRS. Por meio do qual, obtemos a forma matricial abaixo.

$$H_X = \begin{pmatrix} e_0 + \Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e_0 + \Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_0 - \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_0 - \Delta \end{pmatrix} - \alpha_x \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & +i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ +i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} k_x + \alpha_y \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} k_y$$

$$+ \begin{pmatrix} m_{1x} + m_{2x} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_{1x} + m_{2x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_{1x} - m_{2x} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_{1x} - m_{2x} \end{pmatrix} k_x^2 + \begin{pmatrix} m_{1y} + m_{2y} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_{1y} + m_{2y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_{1y} - m_{2y} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_{1y} - m_{2y} \end{pmatrix} k_y^2$$

Ou em uma notação mais compacta:

$$H_X = e_0 \Lambda_{0,0} + \Delta \Lambda_{z,0} - (\alpha_x \Lambda_{x,y}) k_x + (\alpha_y \Lambda_{x,x}) k_y + (m_{1x} \Lambda_{0,0} + m_{2x} \Lambda_{z,0}) k_x^2 + (m_{1y} \Lambda_{0,0} + m_{2y} \Lambda_{z,0}) k_y^2$$

Onde  $\Lambda_{i,j} = \tau_i \otimes \sigma_j$ , com as matrizes de Pauli  $\tau_i$  e  $\sigma_i$  agindo sobre os graus de liberdade dos orbitais e de spin, respectivamente. Com relação ao ponto- $Y$ , todas as propriedades são dadas por uma rotação  $C_4$  do ponto- $X$ , de forma que a Hamiltoniana  $H_Y$  é obtida por  $H_Y = C_4 H_X C_4^{-1}$ .

A partir da teoria k.p associamos os coeficientes  $\alpha_x$  e  $\alpha_y$  com a contribuição SO dependente em  $k$ , ao passo que o gap  $\Delta$  possui contribuições tanto do potencial da rede  $V(r)$  quanto do termo SO dependente em  $k$ . Aqui, o gap  $\Delta$  desempenha o papel do Dirac massivo e das mudanças de sinal como uma função da intensidade SO. Os termos massivos (parabólicos)  $m_{2x,2y}$  são anisotrópicos, e  $m_{1x,1y}$  podem quebrar a simetria partícula-buraco. Essa Hamiltoniana apresenta uma boa descrição da monocamada de PbSe, como podemos ver na figura abaixo, onde a estrutura de banda em torno do ponto- $X$  sem acoplamento SO ( $\Delta = 1$ ) e com acoplamento SO ( $\Delta = -1$ ) estão em concordância qualitativa com os dados *ab-initio* do capítulo 4.

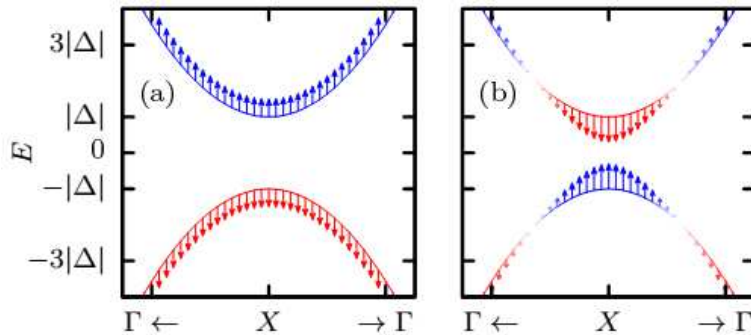


Figura 5.6: Estrutura de banda da monocamada de PbSe a partir do modelo efetivo obtido pelo método dos invariantes como uma função de  $k_x$  ( $k_y=0$ ). (A) Banda Sem SO. (B) Banda com SO. O código de cores representa as contribuições dos orbitais/estados  $\phi_+$  e  $\phi_-$ , seguindo a definição do capítulo 4 de acordo com os dados *ab-initio*. As setas representam a projeção de spin ao longo do eixo-z.

## Nanofitas dos Tipos A, B e C:

Ao cortar a monocamada para gerar as nanofitas, o introduzido confinamento lateral pode quebrar algumas simetrias do sistema, permitindo o aparecimento de novos termos para a Hamiltoniana efetiva  $H_X$  obtida acima. Devemos ressaltar que as fitas A e B pertencem ao mesmo grupo espacial da monocamada ( $\mathbf{D}_{2h}$ ), podendo ser representadas pela mesma Hamiltoniana  $H_A = H_B$ , o qual é obtida substituindo-se  $k_y \rightarrow i \frac{\partial}{\partial y}$  em  $H_X$ . Com relação a fita do tipo C, ela pertence ao grupo espacial  $\mathbf{C}_{2v}$  um subgrupo de  $\mathbf{D}_{2h}$ . Devido à simetria reduzida de  $\mathbf{C}_{2v}$ , a Hamiltoniana efetiva é dada por  $H_X$  anterior com  $k_y \rightarrow i \frac{\partial}{\partial y}$  mais termos extras permitidos:

$$H_C = H_X - \Delta_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & +i & 0 & 0 \\ +i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} +\gamma_1 + \gamma_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\gamma_1 - \gamma_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +\gamma_1 - \gamma_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_1 + \gamma_2 \end{pmatrix} k_x$$

$$- \beta_{xy} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & +1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} k_x k_y - n_{1x} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & +i & 0 & 0 \\ +i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} k_x^2 - n_{1y} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & +i & 0 & 0 \\ +i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} k_y^2$$

Ou em notação mais compacta:

$$H_C = H_X - \Delta_1 \Lambda_{y,x} + (\gamma_1 \Lambda_{0,z} + \gamma_2 \Lambda_{z,z}) k_x - (\beta_{xy} \Lambda_{y,y}) k_x k_y - (n_{1x} \Lambda_{y,x}) k_x^2 - (n_{1y} \Lambda_{y,x}) k_y^2$$

No entanto, descobrimos que mesmo que esses termos extras contribuam para o ajuste da estrutura de banda, eles não desempenham um papel significativo na análise qualitativa dos estados topológicos. Por isso, sua Hamiltoniana efetiva será tomada como  $H_C \cong H_A = H_B$ . Em última análise, a distinção entre as fitas A, B e C surge a partir de suas diferentes terminações, que entram no nosso modelo efetivo através de condições de contorno.

## Nanofita do Tipo D:

A fita do tipo-D pertence ao grupo espacial  $\mathbf{D}_{2h}$ , o mesmo das fitas A e B, entretanto ela está alinhada ao longo das coordenadas  $\mathbf{r}' = (x', y')$ . Como o corte cristalográfico desta fita projeta os TRIMS **X** e **Y** da monocamada sobre o ponto **X'** da nanofita, possuímos o dobro de estados na base. Para encontrarmos a Hamiltoniana efetiva  $H_D$ , consideraremos novamente uma expansão de Taylor com a utilizada anteriormente, entretanto agora cada  $Q_{i,j}$  corresponderá a uma matriz hermitiana de dimensão 8x8. Exigindo com que  $H_D$  comute com as representações matriciais dos elementos de simetria do grupo  $\mathbf{D}_{2h}$  e com a simetria TRS, obtemos a matriz abaixo:  $H_D = \begin{pmatrix} \tilde{H}_X & V_{XY} \\ V_{XY}^\dagger & \tilde{H}_Y \end{pmatrix}$ . Onde  $\tilde{H}_X$  e  $\tilde{H}_Y$  são equivalentes a matrizes  $H_X$  e  $H_Y$  das fitas A, B e C, porém rotacionadas em relação as coordenadas  $\mathbf{r}'$ , ou seja,  $\hat{x} \rightarrow (\hat{x}' - \hat{y}')/\sqrt{2}$  e



$\hat{y} \rightarrow (\hat{x}' + \hat{y}')/\sqrt{2}$ . A principal diferença dessa Hamiltoniana deve-se ao elemento  $V_{XY}$  de hibridização entre os estados de base provenientes dos pontos **X** e **Y** da monocamada.

$$V_{XY} = (T_1\Lambda_{0,0} + T_2\Lambda_{z,0} + iT_3\Lambda_{0,z} + iT_4\Lambda_{z,z}) + (i\beta_{1x}\Lambda_{y,x} - \beta_{2x}\Lambda_{x,y})k_{x'} + (\beta_{1y}\Lambda_{x,x} - i\beta_{2y}\Lambda_{y,y})k_{y'} \\ + (W_{1x}\Lambda_{0,0} + W_{2x}\Lambda_{z,0} + iW_{3x}\Lambda_{0,z} + iW_{4x}\Lambda_{z,z})k_{x'}^2 + (W_{1y}\Lambda_{0,0} + W_{2y}\Lambda_{z,0} + iW_{3y}\Lambda_{0,z} + iW_{4y}\Lambda_{z,z})k_{y'}^2,$$

Cujo único termo que se mostra relevante para a análise dos estados de borda nos fornece:

$$V_{XY} \approx (iW_{4y}\Lambda_{z,z})k_{y'}^2 = \begin{pmatrix} +iW_{4y} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -iW_{4y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -iW_{4y} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +iW_{4y} \end{pmatrix} k_{y'}^2,$$

### Nanofita não-simórfica do Tipo E:

A nanofita do tipo-E assim como a fita-D está alinhada ao longo das coordenadas (x',y'). Ambas apresentam a mesma configuração de bordas, sua distinção ocorre apenas através dos diferentes grupos espaciais aos quais estão classificadas. Como visto anteriormente a fita-D pertence ao grupo simórfico **D<sub>2h</sub>**, enquanto a fita-E é classificada em um correspondente grupo não-simórfico. Seguindo o mesmo procedimento adotado para as demais fitas, obtemos sua Hamiltoniana efetiva  $H_E$ , o qual é similar a Hamiltoniana da fita-D, entretanto com um diferente elemento  $V_{XY}$  de hibridização.

$$V_{XY} = (+iS_1\Lambda_{x,y} - S_1\Lambda_{y,x}) + (\beta_{1x}\Lambda_{0,z} + \beta_{2x}\Lambda_{z,z} + i\beta_{3x}\Lambda_{0,0} + i\beta_{4x}\Lambda_{z,0})k_{x'} \\ + (-W_{1xy}\Lambda_{y,y} + iW_{2xy}\Lambda_{x,x})k_{x'}k_{y'} + (+iW_{1x}\Lambda_{x,y} - W_{2x}\Lambda_{y,x})k_{x'}^2 + (+iW_{1y}\Lambda_{x,y} - W_{2y}\Lambda_{y,x})k_{y'}^2,$$

Cujo único termo que se mostra relevante para a análise dos estados de borda nos fornece:

$$V_{XY} \approx (+iW_{1y}\Lambda_{x,y} - W_{2y}\Lambda_{y,x})k_{y'}^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & +W_{1y} + iW_{2y} \\ 0 & 0 & -W_{1y} + iW_{2y} & 0 \\ 0 & +W_{1y} - iW_{2y} & 0 & 0 \\ -W_{1y} - iW_{2y} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} k_{y'}^2,$$

A análise que acabamos de efetuar por teoria de grupos e as Hamiltonianas efetivas obtidas acima, serão utilizadas como um complemento a análise por primeiros princípios que efetuaremos na seção 5.2.1, com o intuito de obtermos uma melhor compreensão acerca do comportamento da estrutura eletrônica das nanofitas de PbSe em torno dos pontos **X** / **X'**.

### Invariante Topológico

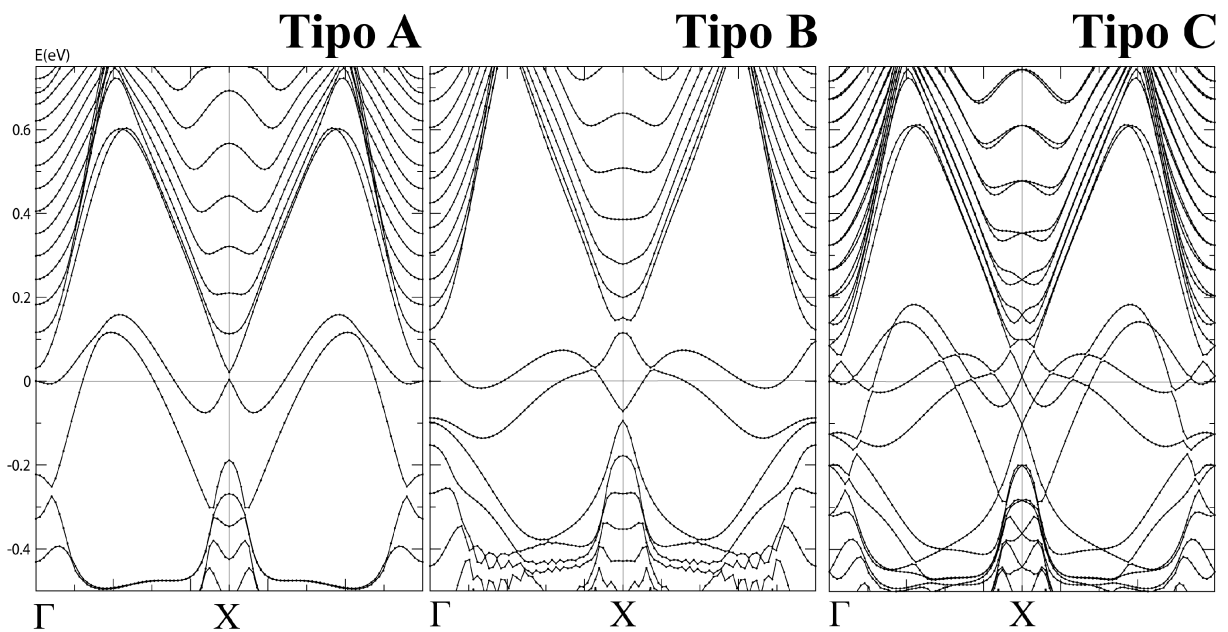
A partir das Hamiltoniana efetivas, calculamos o invariante topológico do sistema, ou seja, o número espelho de Chern. A monocamada e todas as possíveis configurações de nanofita compartilham apenas como elementos de simetria a identidade **E** e a reflexão  $\sigma_{XY}$ . Portanto, todos os auto-estados pertenceram a uma das duas classes definidas pelos auto-valores  $\eta = \pm i$

do operador espelho (vide a seção 1.6.7), isto é  $\sigma_{XY}|\psi_\eta\rangle = \eta|\psi_\eta\rangle$ . Para cada classe, o qual é definida por um número de Chern  $N_\eta$ , calculamos o número espelho de Chern  $N_m = (N_{+i} - N_{-i})/2$ . Para o gap  $\Delta > 0$  encontramos em todos  $N_m = 0$  estando o sistema em um regime trivial como esperado. Enquanto para o gap  $\Delta < 0$ , os estados das bandas ocupadas fornecem  $N_{\pm i} = \pm 2$ , de forma que temos  $N_m = 2$ , caracterizando a fase não-trivial TCI 2D.

## 5.2: Análise por Primeiros Princípios

### 5.2.1 EFEITO DAS DIFERENTES TERMINAÇÕES DE BORDA SOBRE OS ESTADOS TOPOLÓGICOS

Agora iremos proceder a uma análise da estrutura eletrônica dos cinco distintos tipos cristalográficos de nanofita, onde utilizamos cálculos de primeiros princípios fundamentados na teoria do funcional da densidade (DFT) por meio do código computacional VASP. Para o plot da estrutura de bandas das fitas dos tipos A, B e C percorremos todo o caminho de sua 1ª ZB 1D (ilustrado na figura 4.10C) que conecta o ponto  $\Gamma$  com dois pontos  $X$  equivalentes, pois como discutido anteriormente esperamos visualizar os estados topologicamente protegidos tanto em  $X$  quanto em  $\Gamma$ . Para as fitas dos tipos D e E, analisamos apenas a região em torno do ponto  $X$ , uma vez que os estados topológicos são projetados somente nesse ponto. Nas figuras abaixo, apresentamos a estrutura de bandas para as fitas A, B e C, os quais foram obtidas para fitas largas o suficiente ( $\approx 14\text{nm}$ ) com o intuito de reduzir a sobreposição (overlap) entre funções de onda provenientes de bordas opostas.



**Figura 5.7:** Estrutura de bandas obtidas por primeiros princípios para as nanofitas dos tipos A, B e C. Estas fitas correspondem ao corte cristalográfico da monocamada de PbSe na direção [100]. Para esta direção de corte os cruzamentos dos estados topológicos devem ocorrer tanto em  $\Gamma$  quanto em  $X$ .

Ao analisarmos a estrutura de bandas das fitas **A** e **B**, verificamos que em ambas, os estados que se cruzam ao nível de Fermi são degenerados e como demonstraremos mais adiante (figuras 5.11-5.13), um par desses estados são provenientes da borda inferior da fita, enquanto o seu par degenerado é proveniente da borda superior. Nas duas fitas, os cruzamentos que ocorrem sobre os pontos **X** e  **$\Gamma$**  apresentam um gap de energia. Como discutido nas seções anteriores, a origem para este gap possui dois fatores.

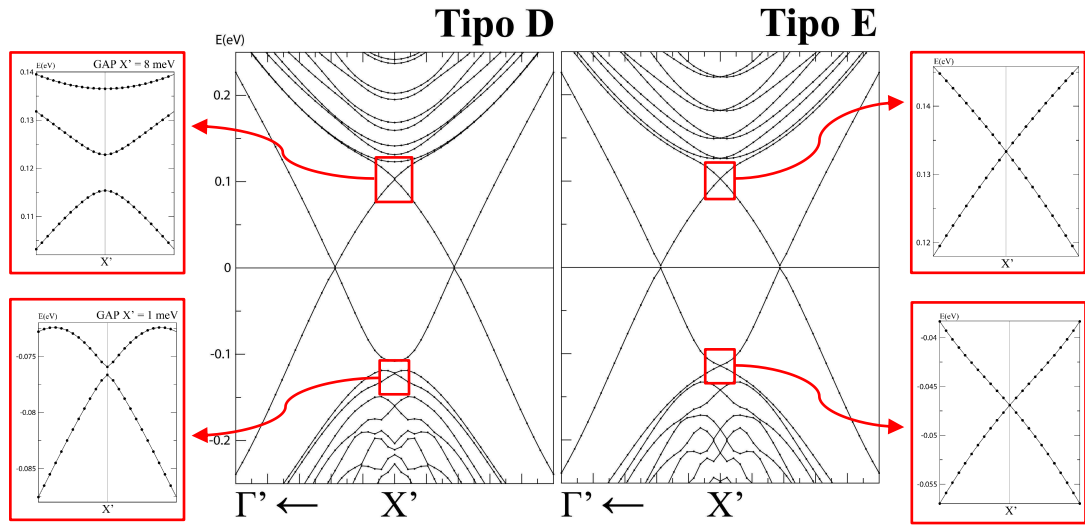
Como previsto pela análise por teoria de grupos, sobre o ponto-**X** seus estados de borda apresentaram uma degenerescência dupla não-acidental, devido ao fato de serem representados por uma IRREP de ordem 2, evitando assim em um primeiro momento o cruzamento entre os dois pares de estados degenerados, o qual resultaria em uma degenerescência quádrupla. Este gap também é mantido pela hibridização dos estados localizados em bordas opostas, entretanto ele tende a fechar assintoticamente com o aumento da largura da fita, uma vez que promove uma diminuição do confinamento quântico e consequentemente do overlap entre estados de bordas opostas. Nesse extremo poderemos verificar uma degenerescência quádrupla acidental, ou seja, não prevista pela teoria de grupos. Mesmo com estas similaridades, observamos que a dispersão de energia próxima ao nível de Fermi das fitas **A** e **B** são diferentes e deve-se ao fato das bordas de ambos os sistemas possuírem configurações distintas, ao serem compostas por diferentes átomos (Pb ou Se).

Com relação a fita do tipo **C**, as suas bordas apresentam diferentes terminações atômicas, fazendo com que as dispersões dos estados de borda ocorram a diferentes energias e consequentemente não são degenerados como ocorre para as fitas **A** e **B**. Alguns destes estados são provenientes dos átomos localizados na borda superior da nanofita e são equivalentes aos estados de borda presentes na fita do tipo **B**, tal similaridade ocorre uma vez que ambas as bordas são idênticas ao serem compostas somente por átomos de Se. Da mesma forma, os demais estados ao nível de Fermi da fita **C** são provenientes da borda inferior e equivalentes aos estados de borda da fita do tipo **A** (bordas compostas somente por Pb). Basicamente o que ocorre é que metade dos estados de borda das fitas **A** e **B** são preservadas na fita **C**. Como visto anteriormente, as Hamiltonianas das fitas **A**, **B** e **C** são obtidas a partir da Hamiltoniana da monocamada, diferindo somente por meio das diferentes condições de contorno sobre as bordas. Dessa forma, as condições de contorno aplicadas as bordas inferior e superior da fita **C**, são idênticas as aplicadas as fitas **A** e **B** respectivamente.

Uma consequência importante para a nanofita **C**, é que devido ao fato dos estados localizados em bordas opostas não serem degenerados, não ocorre uma hibridização direta entre eles, mantendo o gap fechado para os cruzamentos que ocorrem sobre o ponto **X**.

Devemos ressaltar, que tais cruzamentos sem gap são robustos (protegidos), ou seja, não podem ser abertos, uma vez que a análise por teoria de grupos nos fornece que sobre o ponto- $X$  deve ocorrer uma degenerescência dupla não-acidental, válido até mesmo para fitas estreitas que contam com um grande confinamento quântico. Tais cruzamentos somente poderão ser abertos caso alguma simetria da fita seja quebrada. Em contraste, os pontos de cruzamento dos estados de borda nas fitas A e B não estão protegidos para fitas estreitas.

Dando prosseguimento, apresentamos abaixo a estrutura de bandas das nanofitas dos tipos D e E ( $\approx 13\text{nm}$  de largura) em torno do ponto- $X'$ , também obtidas por primeiros princípios.



**Figura 5.8:** Estrutura de bandas para as nanofitas dos tipos D e E, referentes ao corte cristalográfico da monocamada na direção  $[110]$ . Para essa direção de corte, os cruzamentos dos estados topológicos devem ocorrer apenas sobre o ponto- $X'$ . Em destaque nas caixas **vermelhas** temos uma ampliação dos cruzamentos que ocorrem sobre o ponto- $X'$ , de forma a verificarmos sua degenerescência.

Com relação as nanofitas dos tipos D e E, como ambas apresentam a mesma configuração de bordas, as distinções com relação a sua estrutura eletrônica ocorrem apenas através dos diferentes grupos espaciais de simetria aos quais estão classificadas. Como vimos, a fita D pertence ao grupo espacial  $D_{2h}$  (tanto com relação a rede quanto ao ponto- $X'$ ), enquanto a fita E pertence ao grupo espacial não-simórfico  $D_{2h(NS)}$ . De forma semelhante as fitas A e B, para as fitas D e E os estados que se cruzam ao nível de Fermi são degenerados, onde cada par do cruzamento é proveniente de bordas opostas.

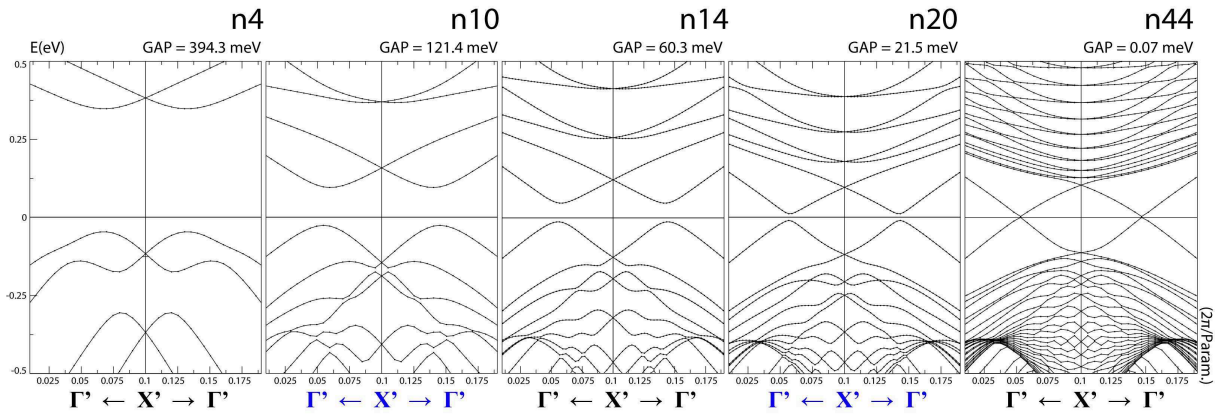
Para a fita D, nos cruzamentos sobre o ponto- $X'$  (acima e abaixo do nível de Fermi) verificamos um gap de energia, o qual não ocorre para a fita E. Este gap ocorre em função tanto da hibridização entre os pares de estados localizados em bordas opostas, quanto em relação ao termo de acoplamento entre os estados de base provenientes dos pontos  $X$  e  $Y$  da monocamada durante a construção da sua Hamiltoniana efetiva, dado por  $V_{XY}^D \approx (iW_{4y}\Lambda_{z,z})k_y^2$ . Além disso, como visto na seção 5.1.3, os estados de superfície da fita D simórfica sobre o ponto- $X'$  são

representados por IRREPs de ordem 2, de forma que podemos esperar apenas uma degenerescência dupla não-acidental sobre este ponto, explicando o observado gap de energia.

Este gap tende a fechar assintoticamente para uma grande largura, situação no qual teremos sobre o ponto- $X'$  uma degenerescência quádrupla acidental, porém tal como ocorre para as fitas A e B, os pontos de cruzamentos não estão protegidos para fitas estreitas.

Em relação a fita E não-simórfica, da mesma forma que a fita D sobre o ponto- $X'$  ocorre uma hibridização entre estados de superfície oriundos de bordas opostas, além de um termo de acoplamento  $V_{XY}^E \approx (+iW_{1y}\Lambda_{x,y} - W_{2y}\Lambda_{y,x})k_y^2$ , em sua Hamiltoniana efetiva. Entretanto não verificamos o gap presente na fita D, devido a uma proteção sobre os seus estados topológicos proveniente de sua simetria não-simórfica. Como visto na seção 5.1.4, os auto-estados da fita-E sobre o ponto- $X'$  são representados por uma IRREP de ordem 4, de forma que somente degenerescências quádruplas não-acidentais são permitidas, impondo a ausência de gap nos cruzamentos sobre  $X'$ , o qual do contrário não ocorreria.

O interessante, é que a diminuição da largura da fita-E não influi sobre a sua simetria não-simórfica, resultando assim em uma proteção extra que preserva os cruzamentos em  $X'$  (acima e abaixo do nível de Fermi) mesmo para fitas de largura arbitrária, comportamento este que pode ser observado através da figura 5.9. Tais cruzamentos somente serão abertos, caso alguma simetria da fita-E seja quebrada.



**Figura 5.9:** Nanofitas de PbSe do Tipo E para diversas larguras, evidenciando que a degenerescência quádrupla sobre o ponto  $X'$ , uma vez que os cruzamentos abaixo a acima do nível de Fermi são protegidos pela simetria não-simórfica do sistema, mesmo para pequenas larguras (grande confinamento quântico). Os cruzamentos fora de  $X'$  não são protegidos por esta simetria e fecham assintoticamente com o aumento da largura do sistema.

### 5.2.2 CÁLCULO DO AUTO-VALOR ESPELHO E PROTEÇÃO TOPOLÓGICA DOS ESTADOS DE BORDA

O caráter topológico tanto da monocamada quanto das nanofitas de PbSe, são protegidas pela simetria de reflexão (espelho)  $\sigma_{XY}$  com relação ao plano da folha/nanofita, em nosso caso o plano xy onde tomamos  $z = 0$ . Como discutido na seção 1.6.7, a Hamiltoniana do sistema deve comutar com o operador associado a esta simetria, de forma que as funções de onda de Bloch também serão auto-estados de  $\sigma_{XY}$  com auto-valores espelho  $\eta = \pm i$ . Desta forma, teremos duas classes de auto-estados de Bloch rotuladas por  $\pm i$ . Para calcularmos o auto-valor espelho das funções de onda  $\psi$ , além de aplicarmos as relações apresentadas na seção 1.6.7, devemos também levar em consideração se  $\psi$  é uma função simétrica (par) ou anti-simétrica (ímpar) com relação a reflexão  $\sigma_{XY}$ , ou no nosso caso, quanto a fazermos  $+z \rightarrow -z$  ( $\mathbf{r} \rightarrow \bar{\mathbf{r}}$ ). Uma função de onda par é caracterizada pela relação  $\psi_P(\mathbf{r}) = \psi_P(\bar{\mathbf{r}})$ , enquanto para uma função ímpar teremos  $\psi_I(\mathbf{r}) = -\psi_I(\bar{\mathbf{r}})$ , logo:

$$\sigma_{XY} \begin{pmatrix} \psi_P^\dagger(\mathbf{r}) \\ \psi_P^\dagger(\mathbf{r}) \\ \psi_I^\dagger(\mathbf{r}) \\ \psi_I^\dagger(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i \psi_P^\dagger(\bar{\mathbf{r}}) \\ +i \psi_P^\dagger(\bar{\mathbf{r}}) \\ -i \psi_I^\dagger(\bar{\mathbf{r}}) \\ +i \psi_I^\dagger(\bar{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i (+1) \psi_P^\dagger(\mathbf{r}) \\ +i (+1) \psi_P^\dagger(\mathbf{r}) \\ -i (-1) \psi_I^\dagger(\mathbf{r}) \\ +i (-1) \psi_I^\dagger(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i \psi_P^\dagger(\mathbf{r}) \\ +i \psi_P^\dagger(\mathbf{r}) \\ +i \psi_I^\dagger(\mathbf{r}) \\ -i \psi_I^\dagger(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

Utilizando-se essa notação, procedemos ao cálculo do auto-valor espelho  $\eta$  para os cinco distintos tipos cristalográficos de nanofitas de PbSe. Para esta tarefa, devemos verificar quais são os orbitais que contribuem significativamente para cada estado, o peso do orbital e qual é sua paridade: par (simétrico) ou ímpar (anti-simétrico) com relação a operação  $\sigma_{XY}$ . O cálculo *ab-initio* nos fornece que para todos os sistemas analisados, os orbitais predominantes para os estados de baixa energia correspondem aos orbitais P ( $P_x$ ,  $P_y$  e  $P_z$ ) e S, tanto do Pb quanto do Se. Observando-se as figuras 5.10(A-B) verificamos que em relação a operação  $\sigma_{xy}$  somente o orbital  $P_z$  é anti-simétrico, enquanto os demais orbitais (S,  $P_x$  e  $P_y$ ) são simétricos. Dessa forma, tomando como exemplo, um estado que seja composto somente pelo orbital  $P_z$  do átomo de Pb ou Se (ou ambos) e Spin  $\uparrow$ , possua um auto-valor espelho de  $+i$ .

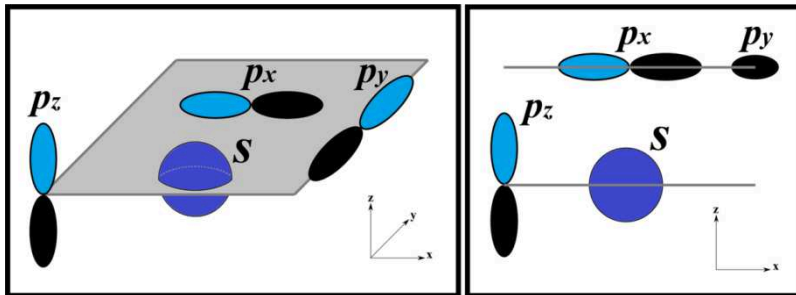
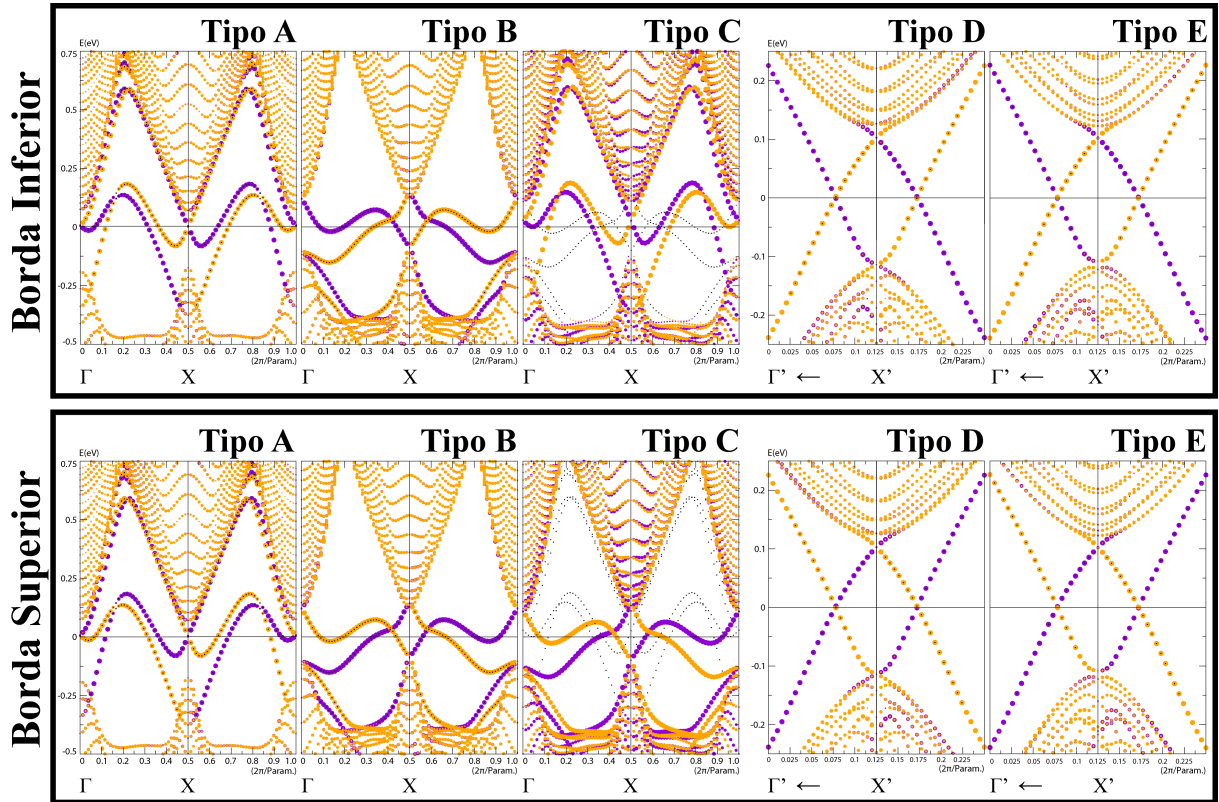


Figura 5.10: Orbitais S,  $P_x$ ,  $P_y$  e  $P_z$  sobre os planos XY (A) e XZ (B), de forma a observarmos sua paridade com relação a operação M ( $+Z \rightarrow -Z$ ).

Para o caso de um estado possuir contribuições tanto de orbitais simétricos quanto anti-simétricos, tomamos o peso dos orbitais para o estado em questão, a fim de saber qual das paridades predomina e obter o correspondente auto-valor espelho. Abaixo realizamos a projeção dos auto-valores espelho ( $\eta = \pm i$ ) sobre a estrutura de bandas das fitas analisadas, aonde constatamos para os estados próximos ao nível de Fermi, uma polarização com relação aos auto-valores  $\pm i$  de  $\sigma_{xy}$ . Esse resultado demonstra a proteção topológica dos estados de borda das nanofitas de PbSe oriundo de sua simetria cristalina. Essa proteção é similar ao que ocorre para um isolante topológico (TI), onde os estados de superfície são helicoidais, ou seja, apresentam uma polarização entre spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$ , o qual juntamente com a simetria de reversão temporal, acaba garantindo uma proteção topológica contra o retroespalhamento dos seus portadores de carga na superfície do material, uma vez que os únicos estados disponíveis para ser espalhado são ortogonais. Nas figuras abaixo, as esferas **violetas** correspondem ao auto-valor  $+i$ , enquanto as esferas **laranjas** correspondem ao auto-valor  $-i$ .



Projeção dos auto-valores  $\sigma_{xy}$  ( $\pm i$ ) sobre a estrutura de bandas das nanofitas dos tipos A-E, onde analisamos os estados provenientes da borda inferior (Figura 5.11) e superior (Figura 5.12) das nanofitas.

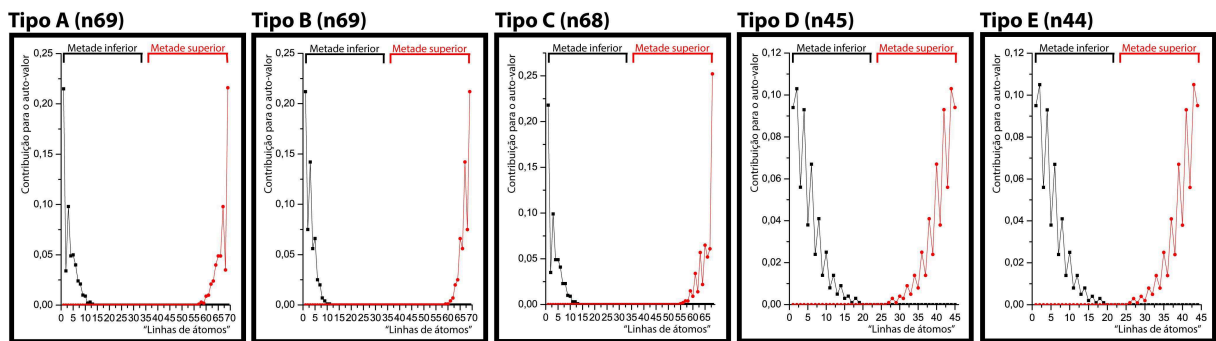
Devemos ressaltar, que nas figuras 5.11(A-E), realizamos a projeção dos auto-valores  $\pm i$  levando em consideração apenas os átomos localizados na metade inferior da nanofita, enquanto nas figuras 5.12(A-E) consideramos os átomos localizados na metade superior. Esta análise possui o intuito de evidenciar a localização espacial dos estados.



Para as fitas dos tipos A, B, D e E, os estados próximos ao nível de Fermi são degenerados, desta forma, para cada par degenerado nas figuras 5.11, verificamos que um dos estados apresenta um auto-valor espelho bem definido (esfera **lilás** para  $+i$  ou esfera **laranja** para  $-i$ ), enquanto seu degenerado apresenta um auto-valor nulo (representado pela pequena esfera preta), isso ocorre uma vez que os átomos analisados (metade inferior) não apresentam nenhuma contribuição para esse estado em questão, que em conclusão localiza-se na metade superior da fita. O inverso ocorre para as figuras 5.12, evidenciando que cada estado do par degenerado está localizado em bordas opostas do sistema.

Para a fita do tipo C, não ocorre degenerescência entre os estados de baixa energia, devido as suas bordas apresentarem diferentes configurações e dispersões de energia, entretanto, as figuras 5.11 e 5.12 evidenciam que alguns desses estados apresentam contribuição apenas dos átomos de uma das metades do sistema, enquanto a contribuição destes átomos para os demais estados é nula, de forma que eles também correspondem a estados de borda como ocorre nas fitas dos demais tipos.

Outra forma de visualizarmos essa localização de borda é por meio dos gráficos abaixo, onde apresentamos a contribuição (em %) de cada “linha de átomos” para o estado analisado. Por meio desta representação, visualizamos claramente que cada estado é proveniente de uma determinada borda da nanofita. Além disso, obtivemos algumas informações adicionais, por exemplo, mesmo que todas as nanofitas analisadas apresentem uma largura equivalente (entre 13-14nm), verificamos que as nanofitas correspondentes ao corte na direção [100] (Tipos A, B e C) apresentam uma maior localização dos seus estados na borda, em detrimento das fitas com corte na direção [110] (Tipos D e E), onde seus estados mesmo estando confinados a uma das metades do sistema e em maior parte localizados na borda, apresentam um espalhamento considerável para o interior da fita.



**Figura 5.13:** Gráficos da contribuição das metades inferior e superior da nanofita para o auto-valor de dois auto-estados degenerados em um determinado ponto-k. Como a fita C não apresenta estados degenerados ao nível de Fermi, as duas projeções apresentadas fazem referência a dois estados distintos ao nível de Fermi, sobre o mesmo ponto-k.



### 5.2.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS AB-INITIO E OS MODELOS EFETIVOS

Para compararmos os resultados oriundos dos cálculos de primeiros princípios obtidos pelo VASP, com os fornecidos pelas Hamiltonianas efetivas através do Método dos Invariantes e a Teoria de Grupos, apresentamos abaixo a estrutura de bandas em torno dos pontos  $X/X'$  para as nanofitas de PbSe analisadas ao longo deste capítulo. Nos painéis superiores temos os dados *ab-initio*, enquanto nos painéis inferiores os dados do modelo.

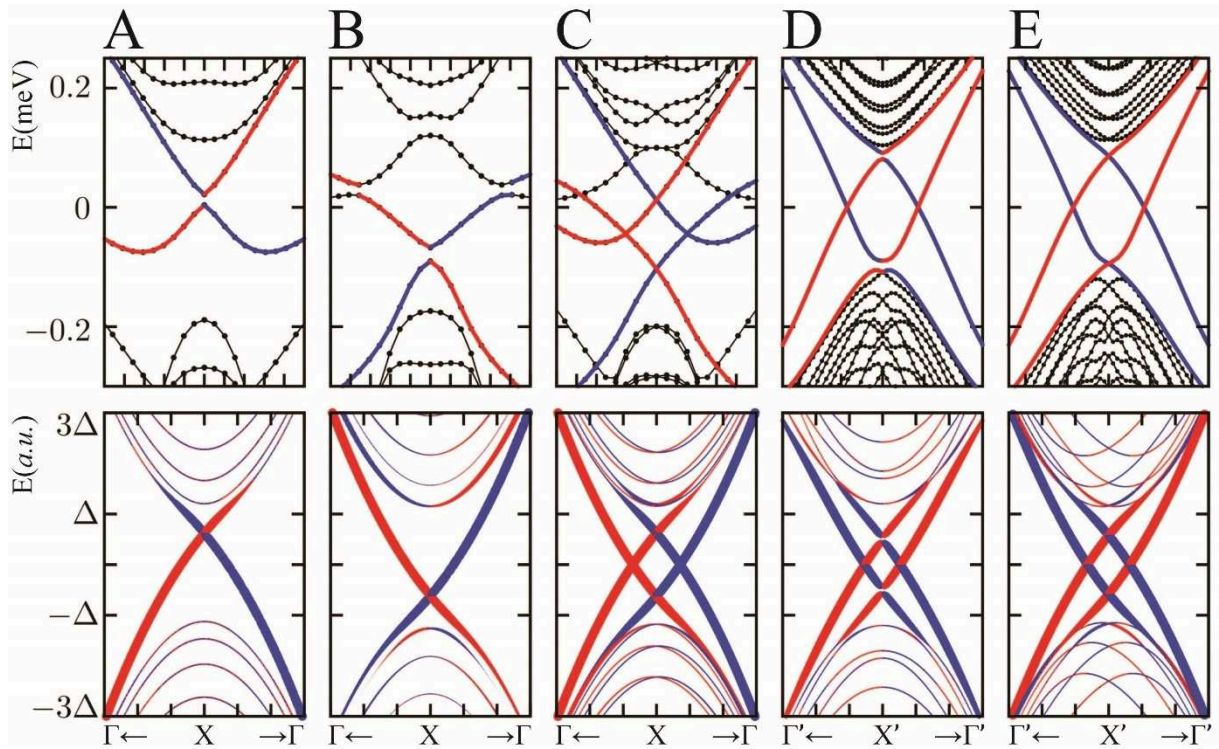


Figura 5.14: Comparação das estruturas de banda do cálculo *ab-initio* (parte superior) com o modelo efetivo (parte inferior) das fitas isolantes topológicas de PbSe dos tipos A, B, C, D e E. O código de cores representa os auto-valores da paridade espelho de  $\sigma_{xy}$ , onde  $+i$  (vermelho) e  $-i$  (azul).

Em geral visualizamos uma grande concordância entre o modelo efetivo e os resultados *ab-initio*, entretanto, ocorrem algumas diferenças. Observa-se um gap nos painéis superiores A e B, que está ausente no nosso modelo. A abertura do gap ocorre porque a fita no cálculo DFT não é larga o suficiente ( $\sim 13\text{nm}$ ) para eliminar o acoplamento de tunelamento quântico entre os estados topológicos de bordas opostas. Observamos também nos painéis superiores (A-C), estados adicionais que cruzam o nível de Fermi nos resultados *ab-initio*, os quais são devido às ligações erráticas (pendentes) nas bordas e que foram desconsideradas em nosso modelo efetivo. Em relação as fitas D e E, as discrepâncias entre a Hamiltoniana efetiva e os resultados *ab-initio* são mínimas. O código de cores na figura 5.14 representam os auto-valores da paridade espelho, onde  $+i$  (vermelho) e  $-i$  (azul), confirmando que o modelo proposto está correto, pois existe uma grande concordância com os resultados dos cálculos de primeiros princípios.

## 5.3 Conclusão Parcial

Analizamos neste capítulo, os efeitos que diferentes terminações das bordas possuem sobre as propriedades eletrônicas e topológicas das nanofitas do semiconductor da família IV-VI PbSe, o qual foi o nosso escolhido representante TCI bidimensional. Neste material, o par de átomos distintos levam a sub-redes distintas à semelhança do grafeno. Enquanto diferentes cortes do bulk do grafeno nos fornecem nanofitas Armchair e Zigue-Zague, aqui identificamos cinco tipos principais de fitas devido à estrutura mais complexa de sua rede FCC.

Em conclusão, demonstramos que embora a classificação topológica dos isolantes permaneça sendo definido como propriedade do bulk do sistema (monocamada), a simetria reduzida obtida pelas nanofitas e as características de suas terminações de borda, desempenham um papel fundamental nas propriedades dos estados topologicamente protegidos.

Curiosamente, descobrimos uma proteção topológica adicional introduzida pela chamada simetria não-simórfica sobre as fitas do tipo-E, produzindo cruzamentos protegidos para fitas de largura arbitrária, o qual está em contraste com as proteções topológicas habituais, onde os gaps somente são assintoticamente fechados para amostras grandes o suficiente. Ressaltamos, que esta adicional proteção topológica não-simórfica, não pôde ser prevista pela classificação topológica no bulk, uma vez que o bulk possui simetria simórfica. Também verificamos uma proteção sobre os cruzamentos que ocorrem na fita do tipo-C, entretanto, esta proteção é resultante da combinação de dois fatores: bordas com diferentes terminações atômicas e a simetria reduzida  $C_{2v}$ . Esses recursos podem permitir com que as propriedades topológicas sejam exploradas em dispositivos TCIs bidimensionais de nano-escala.

Essa investigação gerou como fruto a publicação de um artigo intitulado: ***Topological nonsymmorphic ribbons out of symmorphic bulk***<sup>74</sup>, possuindo a colaboração dos professores Gerson Ferreira Junior do Instituto de Física da UFU (construção das Hamiltonianas efetivas e aplicação da teoria de grupos) e Ernesto Osvaldo Wrasse da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR (cálculos de primeiros princípios *ab-initio*).

## Capítulo 6: Empilhamentos de SnTe (TCI 3D)

Como citado no capítulo 4, os semicondutores da família IV-VI (SnTe, PbSe e PbTe) suportam o estado TCI 2D<sup>23,24</sup>, entretanto, desses materiais apenas o SnTe também apresenta o estado TCI 3D, sendo esse o primeiro material a receber essa classificação<sup>21,22</sup>.

O nosso interesse pelo empilhamento, e que esta configuração além de possibilitar a visualização dos estados de superfície (devido a interface com o vácuo) topologicamente protegidos pela simetria cristalina, nos permite transitar de um sistema predominantemente bidimensional, ou seja, composto por uma única monocamada ( $n = 1$ ) em direção a um sistema progressivamente tridimensional ( $n \rightarrow \infty$ ), onde “ $n$ ” corresponde ao número de camadas que ditam a altura de empilhamento.

Com a análise dos empilhamentos de SnTe, investigaremos o comportamento de sua topologia ao longo dessa transição de dimensionalidade. Além disso, analisaremos a variação do confinamento quântico em função da altura de empilhamento, o qual introduz uma alteração no gap de energia bem como na hibridização entre estados provenientes de superfícies opostas, os quais são importantes fatores para sua aplicabilidade tecnológica. Relembremos, que os estados de borda para o sistema 2D (nanofitas), foram analisados brevemente no capítulo 4.

As monocamadas que utilizaremos no empilhamento correspondem a um corte (ou confinamento) do bulk ao longo da direção [001], o qual pode ser visualizado nas figuras 6.1 A e B, correspondendo a folhas planares infinitas no plano xy cujo sentido de empilhamento corresponde ao eixo-z. Dessa forma, a 1º ZB 2D do empilhamento de SnTe pode ser obtida por meio de uma projeção bidimensional da 1º ZB 3D do bulk de SnTe, onde os pontos  $L_1$  e  $L_2$  do bulk são projetados sobre o ponto- $X$  do empilhamento, fazendo com que os estados topologicamente protegidos de superfície ocorram sobre ou nas proximidades desse ponto.

A célula unitária utilizada para os empilhamentos possui dois átomos ( $Sn$  e  $Te$ ) por camada e que alternam de posições em relação a camada adjacente. Nas figuras 6.1 B e C, ilustramos respectivamente, a célula unitária para um empilhamento composto por 3 camadas e a correspondência entre a 1º ZB 3D do Bulk de SnTe com a 1º ZB 2D dos empilhamentos, onde os pontos de alta simetria de interesse para a análise da estrutura eletrônica do empilhamento são os pontos  $\Gamma$ ,  $X$  e  $M$ .

Para o estudo dos empilhamentos de SnTe, efetuaremos uma investigação tanto por primeiros princípios quanto por teoria de grupos de sua estrutura eletrônica, mais precisamente em torno do ponto- $X$  da ZB. Com o intuito de obtermos uma maior compreensão dos processos físicos envolvidos, construiremos modelos de baixa energia por meio do método dos invariantes juntamente com os dados extraídos da análise DFT.

Como vimos para as nanofitas de PbSe, o ponto- $X$  pertence ao grupo pontual  $\mathbf{D}_{2h}$ . Para a construção das Hamiltonianas efetivas, exigiremos com que  $H(\mathbf{k})$  comute com as representações dos elementos de simetria do grupo  $\mathbf{D}_{2h}$  e com a simetria de reversão temporal (TRS), de forma a obtermos qual de seus elementos deve ser finito. Nesse processo, tomaremos os orbitais predominantes das bandas de valência e condução dos empilhamentos para constituir os nossos estados de base, a partir do qual encontraremos por inspeção a representação matricial das operações de simetria que deixam o ponto- $X$  invariante e consequentemente quais IRREPs da Tabela de Caracteres do grupo-simples  $\mathbf{D}_{2h}$  representam os estados de base.

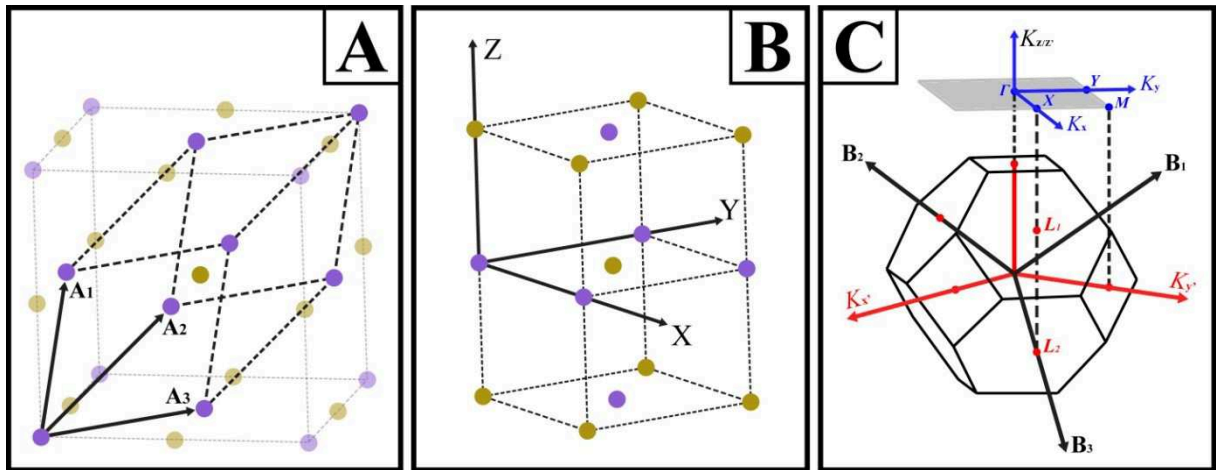


Figura 6.1: (A) Ilustração demonstrando que um empilhamento de monocamadas (001) de SnTe, pode ser obtido ao confinarmos o Bulk ao longo do eixo- $z$ .  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são os vetores primitivos do bulk e juntamente com as linhas tracejadas temos a célula unitária do Bulk. (B) Célula unitária para um empilhamento composto por 3 camadas, destacando o sistema de coordenadas. (C) 1° ZB 3D do Bulk de SnTe e sua projeção em 2D (região sombreada) que corresponde a 1° ZB para a monocamada e os empilhamentos de SnTe (obtida ao confinarmos o bulk ao longo do eixo- $z$ ). Observe que o ponto de alta simetria  $X$  do empilhamento é obtido através da projeção dos pontos  $L_1$  e  $L_2$  do bulk. Sobre a projeção em 2D, temos os pontos de alta simetria de interesse ( $\Gamma$ ,  $X$  e  $M$ ), em torno dos quais calcularemos a estrutura de bandas do empilhamento.

Uma importante informação que deve ser ressaltada com relação ao empilhamento de monocamadas (001) de SnTe, e que de forma similar ao que ocorre para as nano-fitas de PbSe dos tipos D e E descritas no capítulo 5. Dependendo da altura de empilhamento, ou seja, o número  $n$  de camadas utilizadas, o empilhamento pode ser classificado como pertencente a um grupo espacial de simetria simórfica ou não-simórfica, ocorrendo respectivamente quando  $n$  for ímpar ou par, como ilustrado na figura 6.2.

O empilhamento composto por um número ímpar de camadas pertence ao grupo espacial  $\mathbf{D}_{4h}$ , o qual é composto pelos seguintes elementos de simetria:  $\mathbf{D}_{4h} = \{E, 2C_4, C_2, 2C'_2, 2C''_2, I, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d\}$ , este grupo é classificado como simórfico uma vez que nenhuma de suas operações de simetria necessitam de uma translação adicional para manter a rede invariante após a sua aplicação. Entretanto, o empilhamento composto por um número par de camadas pertence ao grupo espacial  $\mathbf{D}_{4h(NS)}$ , onde o subscrito NS vem de não-simórfico. No grupo  $\mathbf{D}_{4h(NS)}$ , os elementos de simetria são os mesmos que no subjacente grupo  $\mathbf{D}_{4h}$  simórfico, no entanto alguns desses elementos devem ser complementados por uma translação não-primitiva a fim de manter a rede invariante, em nosso caso equivalente à metade do parâmetro de rede do bulk 3D ( $\chi = a/2$ ) ao longo da direção  $(x \pm y)/\sqrt{2}$ . Os elementos de simetria desse grupo são representados da seguinte maneira:  $\mathbf{D}_{4h(NS)} = \{E^0, 2C_4^0, C_2^0, 2C_2'^\chi, 2C_2''^\chi, I^\chi, 2S_4^\chi, \sigma_h^\chi, 2\sigma_v^0, 2\sigma_d^{[0]}\}$ ; onde o subscrito-0 informa que a operação não é complementada por nenhuma translação, enquanto o subscrito- $\chi$  informa que a operação deve ser complementada pela translação  $\chi$ .

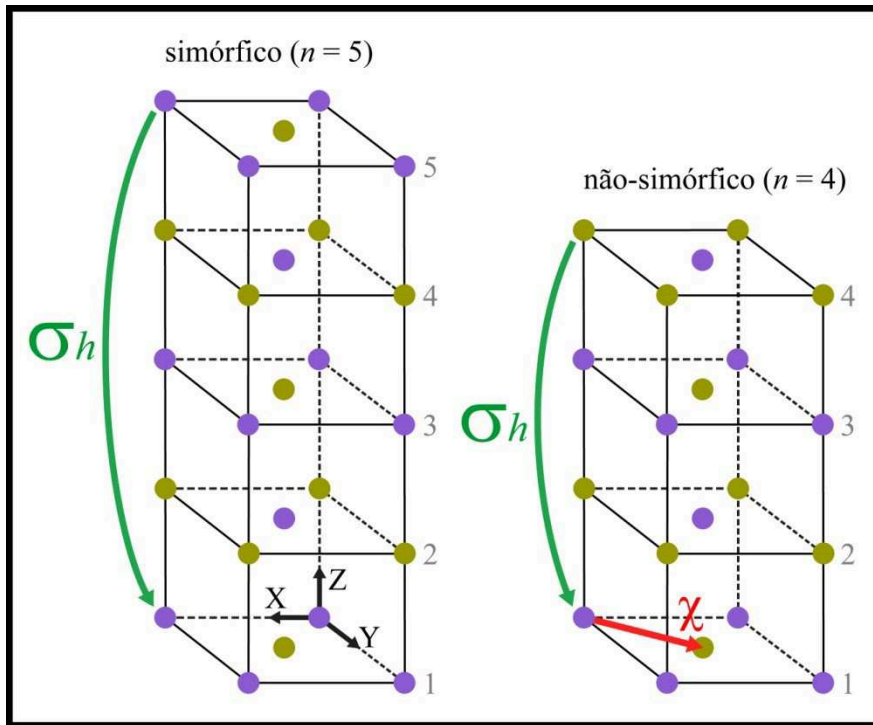


Figura 6.2: Ilustração da simetria  $\sigma_h$  ( $\sigma_{XY}$ ) sobre um empilhamento simórfico composto por um número ímpar de camadas, e da simetria  $\sigma_h^\chi$  sobre um empilhamento não-simórfico composto por um número par de camadas.

## 6.1: Análise por Primeiros Princípios

Para a análise da estrutura eletrônica dos empilhamentos de SnTe, obtivemos a estrutura de bandas variando-se o número de camadas de  $n = 1$  (monocamada) até o maior valor possível ( $n = 60$ ), dentro do limite computacional disponível através de cálculos de primeiros princípios. Devemos enfatizar, que diferentemente ao que ocorre para o bulk e a monocamada, que apresentam um único parâmetro de rede que otimiza o sistema, ou seja, que nos fornece a estrutura mais estável energeticamente. Para os empilhamentos devemos obter este parâmetro para cada altura de empilhamento, a fim de garantirmos que a simulação nos forneça resultados que sejam até certo ponto realistas e possam vir a serem verificados experimentalmente. Os empilhamentos foram totalmente relaxados, mantendo-se a restrição de que o parâmetro no plano-xy e a distância vertical inter-camada sejam exatamente os mesmos. Nas figuras 6.3 A e B apresentamos esse cálculo para duas alturas de empilhamento ( $n = 2$  e  $n = 7$ ), e na figura C reunimos os resultados para todas as alturas analisadas.

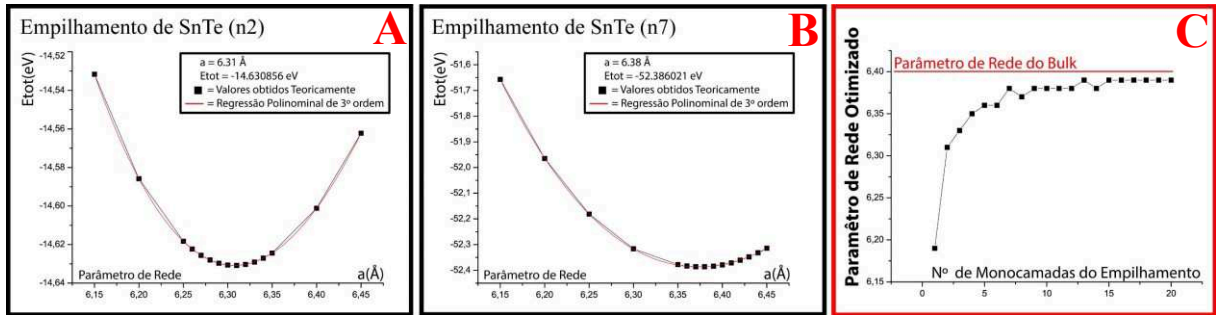


Figura 6.3: Cálculo do parâmetro de rede que minimiza a energia para os empilhamentos n2 (A) e n7 (B). (C) Gráfico do parâmetro de rede em função do número de camadas do empilhamento.

Observando o gráfico da figura 6.3(C), verificamos que para  $n = 1$  o parâmetro de rede corresponde obviamente ao parâmetro da monocamada ( $6.19\text{\AA}$ ), entretanto à medida que aumentamos a altura de empilhamento esse parâmetro tende rapidamente ao do bulk ( $6.40\text{\AA}$ ). Com base nesse resultado, decidimos otimizar o parâmetro de rede até a altura de 20 camadas, uma vez que a partir desse valor a diferença entre o parâmetro otimizado e a do bulk passa a ser desprezível. Dessa forma, para empilhamentos com  $n > 20$ , o parâmetro do bulk foi tomado como padrão. Esta atitude se fez necessária, uma vez que otimizar sistemas maiores demandaria um elevado custo computacional para a obtenção de um resultado equivalente.

Após esta etapa, procedemos ao cálculo das estruturas de bandas para as diversas alturas de empilhamento (variando de 1 até 60 camadas), para o percurso  $\Gamma$ -X-M ilustrado na figura 6.1C. As estruturas de bandas foram obtidas com a inclusão do acoplamento SO, com o intuito de verificarmos os estados de superfície topologicamente protegidos e que são previstos para ocorrer no regime não-trivial TCI 3D. As bandas encontram-se na figura 6.4.



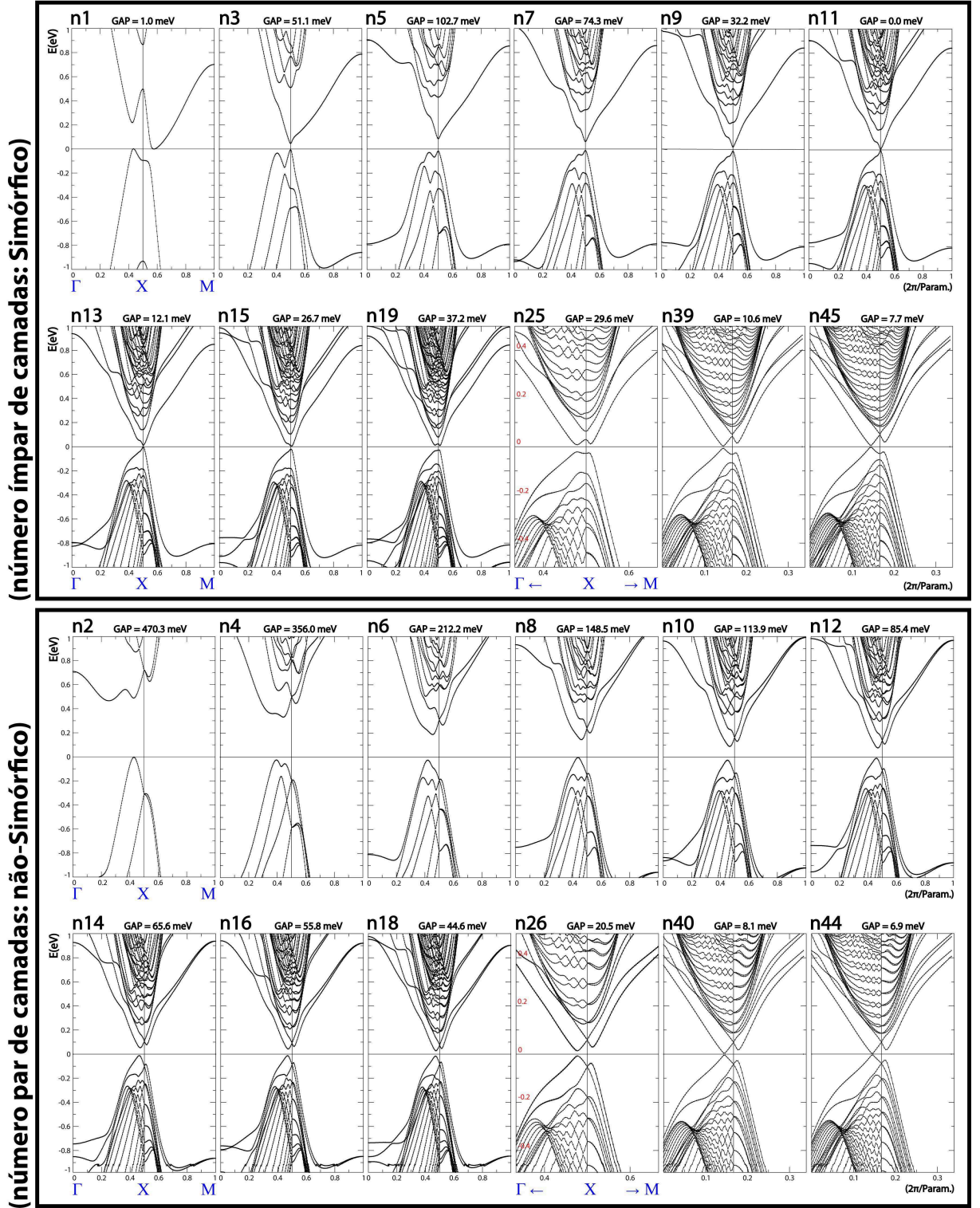


Figura 6.4: Estrutura de bandas com o acoplamento SO para empilhamentos compostos por um número ímpar (superior) e par (inferior) de camadas, os quais possuem respectivamente simetria simórfica e não-simórfica.

Agrupamos as estruturas de bandas acima em duas classes, referentes ao grupo de simetria em que o correspondente empilhamento está classificado, ou seja, foram agrupados em empilhamento-ímpar de simetria simórfica e empilhamento-par de simetria não-simórfica. Tal divisão se justifica, em virtude de ambos os empilhamentos apresentarem diferenças em relação

a sua dispersão de energia (pelo menos no limite de poucas camadas como pode ser observado acima) e o agrupamento possibilitar uma comparação visual das duas classes.

A figura 6.4 nos permite constatar que nos empilhamentos de SnTe, de forma similar as nanofitas de PbSe dos Tipos D e E analisadas no capítulo 5, uma das consequências da simetria não-simórfica é a produção de degenerescência extra com relação ao grupo pontual subjacente. Tal comportamento presente nas estruturas de bandas acima, será explicado por meio da teoria de grupos na seção 6.2, onde através da tabela de caracteres dos grupos-duplos  $D_{2h}$  e  $D_{2h}(NS)$  dos empilhamentos simórfico e não-simórfico respectivamente, em relação ao ponto- $X$ , verificaremos que no empilhamento não-simórfico, somente são permitidas IRREPs de ordem 4, enquanto que no simórfico apenas IRREPs de ordem 2. Dessa forma, sobre o ponto- $X$  do empilhamento-ímpar são permitidas apenas degenerescências duplas e consequentemente somente poderá ocorrer a degenerescência devido ao acoplamento SO, em contrapartida, no empilhamento-par ocorreram degenerescências quádruplas, de forma que sempre observaremos dois pares de estados degenerados se cruzando.

Além das degenerescências sobre o ponto- $X$ , o agrupamento dos empilhamentos nos dois distintos grupos espaciais, evidencia que os empilhamentos-ímpares apresentam um gap de energia mais elevado em comparação aos pares, pelo menos até a largura de 20 camadas, a partir do qual a magnitude do gap e a dispersão de energia de ambos passam a ser similares. Esse comportamento do gap é melhor visualizado através dos gráficos abaixo, onde investigamos o gap total ( $\Delta E$ ) da estrutura de bandas e o gap sobre o ponto- $X$  ( $\Delta E_X$ ) em função da altura  $n$  de empilhamento.

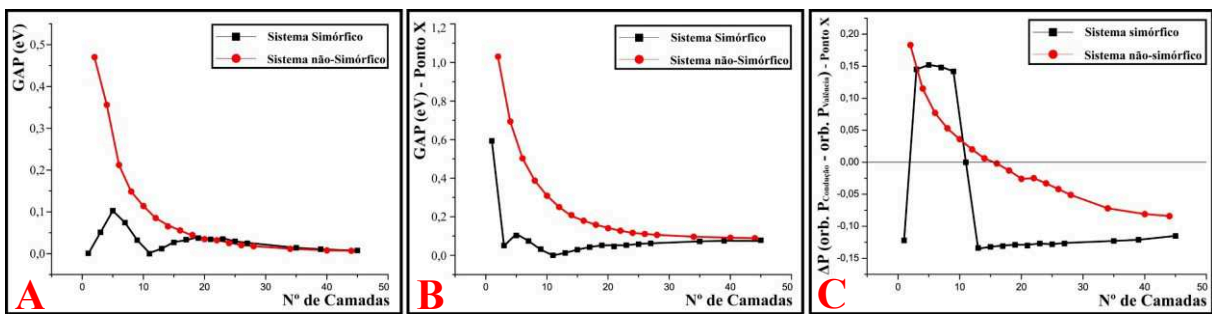


Figura 6.5: Gráficos comparando na estrutura de bandas dos empilhamentos simórfico e não-simórfico, o gap de energia total (A), o gap sobre o ponto- $X$  (B) e a diferença do Orbital P do Sn nas bandas de condução e valência (C).

Observando-se as figuras 6.5 A e B, constatamos mais facilmente dois comportamentos irregulares do gap de energia para  $n = 3$  e  $n = 11$  nos empilhamentos simórficos, os quais podem estar associados a uma transição de fase. Essa suspeita nos motivou a investigar os orbitais em função da altura de empilhamento sobre o ponto- $X$ , uma vez que os materiais topológicos apresentam uma inversão do caráter de suas bandas ao nível de Fermi sobre um determinado



TRIM da 1º ZB. Como verificado no capítulo 4, o estado trivial tanto da monocamada quanto do bulk de SnTe (ambos de simetria simórfica) são caracterizados pela predominância do orbital P do átomo de Sn na banda de condução, o qual rotulamos de estado  $\varphi_-$ .

Por este motivo analisamos na figura 6.5C a variação da magnitude desse estado, ou mais precisamente a quantidade  $\Delta P = (\varphi_-^{\text{Condução}} - \varphi_-^{\text{Valência}})$  sobre o ponto-X, de forma que  $\Delta P > 0$  caracterize um estado trivial enquanto  $\Delta P < 0$  um estado topológico (não-trivial). Esta análise reforça a conclusão de que nos empilhamentos-ímpares existem dois comportamentos irregulares do gap de energia acompanhados de inversões abruptas do caráter das suas bandas, os quais associamos a uma transição de fase topológica, ocorrendo justamente nos intervalos de  $1 \rightarrow 3$  camadas e  $10 \rightarrow 13$  camadas, neste último o ponto de inversão ocorre para  $n = 11$  sendo acompanhado por um cruzamento sem gap entre as bandas de condução e valência (figura 6.4). Em contrapartida, com relação aos empilhamentos-pares, em nenhum momento verificamos esse comportamento, ao invés disso é observado uma inversão lenta e gradual (suave) da quantidade  $\Delta P$ , cujo ponto de inversão ocorre em torno de  $n = 15$  à medida que o gap de energia é fechado assintoticamente com o aumento da altura de empilhamento.

Tais inversões podem ser visualizadas em maiores detalhes, bem como sua evolução à medida que o empilhamento é aumentado, através da projeção dos estados  $\varphi_+ = \text{Orbital P (Te)} + \text{Orbital S (Sn)}$  e  $\varphi_- = \text{Orbital P (Sn)} + \text{Orbital S (Te)}$  sobre as estruturas de bandas, tal como foi feito para o bulk e a monocamada nas figuras 4.5 e 4.9. Esta análise está presente na figura 6.6 da página seguinte, reforçando a conclusão de que existem transições de fase nos empilhamentos simórficos acompanhadas de inversões abruptas tanto do gap de energia quanto do caráter dos orbitais, enquanto para os empilhamentos não-simórficos nenhuma transição de fase é aparente. Esta análise nos forneceu a seguinte conclusão preliminar.

Com relação ao empilhamento-ímpar, sabemos que a monocamada ( $n = 1$ ) apresenta uma ordenação invertida das bandas estando no estado TCI 2D ( $\Delta P < 0$ ). A medida que  $n$  aumenta o sistema deixa de ser predominantemente bidimensional e promove uma hibridização entre as superfícies, desta forma o gap abre devido a uma transição de fase gerando uma ordenação normal das bandas a partir de  $n = 3$  e caracterizando o estado trivial ( $\Delta P > 0$ ). Entretanto, à medida que a altura de empilhamento continua a aumentar, as características do sistema tendem a do bulk ( $n \rightarrow \infty$ ), fazendo com que o gap feche e uma inversão ocorra em  $n = 11$ , indicando a segunda transição de fase, de forma que para  $n > 11$  o sistema se encontra no regime não-trivial TCI 3D com  $\Delta P < 0$ . Quanto ao empilhamento-par temos um comportamento distinto, a simetria não-simórfica evita uma separação entre os cruzamentos sobre o ponto-X de forma a garantir a degenerescência quádrupla. Esse comportamento faz com que o gap total  $\Delta E$ , o gap

sobre o ponto- $X$   $\Delta E_X$  e as projeções  $\Delta P$  apresentem suaves comportamentos monotônicos e assintóticos, aparentemente evitando uma transição de fase. Esta discussão será retomada na seção 6.2.3, onde utilizaremos modelos efetivos a fim de obtermos uma melhor compreensão dos distintos comportamentos apresentados pelos empilhamentos par e ímpar.

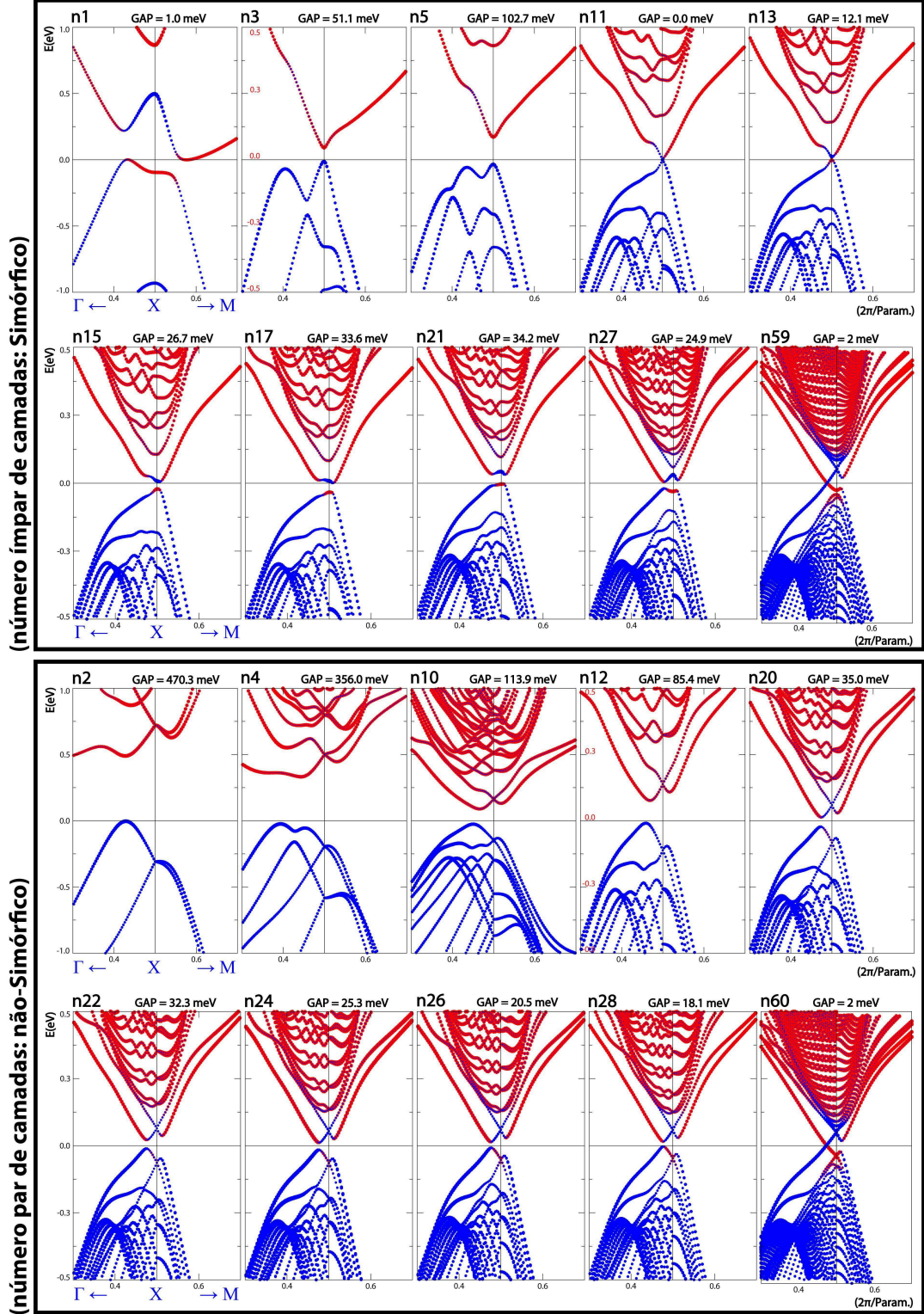


Figura 6.6: Caráteres das bandas no limite de baixa energia para os empilhamentos simórficos (superior) e não-simórficos (inferior). As esferas em azul e vermelho correspondem respectivamente a magnitude da projeção dos estados  $\phi_+$  e  $\phi_-$ .

### 6.1.1 ANÁLISE DOS ESTADOS DE SUPERFÍCIE TOPOLOGICAMENTE PROTEGIDOS

Na interface de um material topológico 3D com algum isolante trivial, deve ocorrer o aparecimento dos estados de superfície topologicamente protegidos pela simetria do sistema. A fim de verificarmos se os estados que se cruzam ao nível de Fermi nas estruturas de bandas das figuras 6.4 e 6.6, realmente correspondem a estados de superfície, realizamos a análise ilustrada na figura abaixo, o qual corresponde a uma projeção sobre a estrutura de bandas da contribuição que uma das superfícies do empilhamento tem sobre os estados. Tomamos para análise a superfície inferior de dois empilhamentos compostos por um grande número de camadas ( $n = 59$  e  $n = 60$ ) e consideramos sua superfície como sendo as dez primeiras monocamadas, uma vez que verificamos que os estados de superfície não se limitam somente a camada mais externa, apresentando também uma contribuição cada vez menor de camadas mais internas, ou seja, uma certa penetração para o interior da rede.

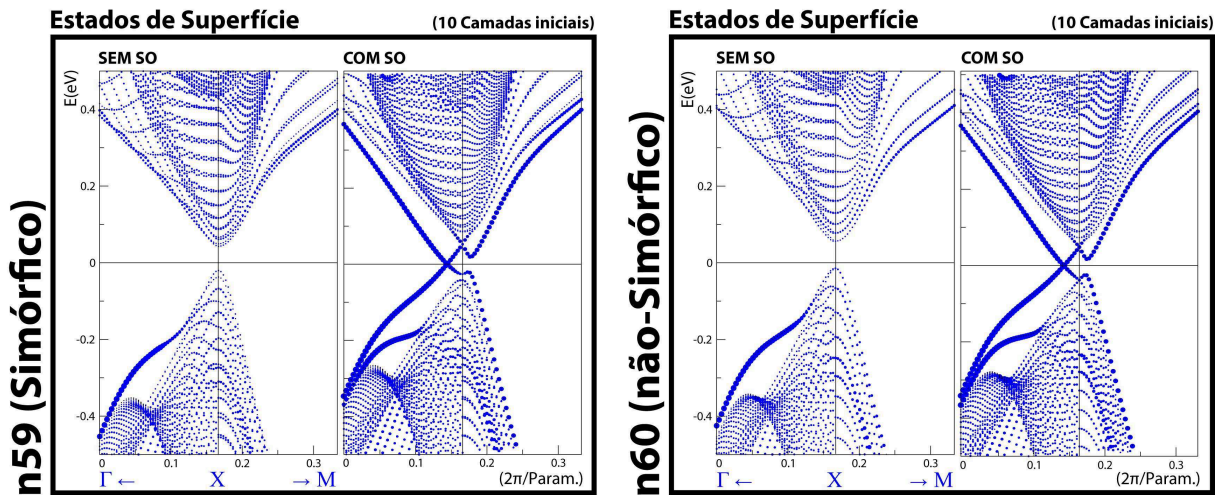


Figura 6.7: Projeção dos estados localizados na borda inferior (10 primeiras camadas) para um empilhamento Simórfico (esquerda) e para um empilhamento não-Simórfico (direita).

Nestas projeções, as esferas **azuis** maiores (mais intensas) caracterizam os estados que se localizam preferencialmente sobre a superfície inferior do empilhamento (ou seja, são estados de superfície). Estes estados são duplamente degenerados quando incluímos o acoplamento spin-órbita no cálculo, entretanto o seu par se encontra localizado sobre a superfície oposta do empilhamento (superior), o qual é evidenciado pelos pequenos pontos **pretos** na figura, os quais indicam que a contribuição da superfície inferior para este estado é nula. Em contrapartida, os estados caracterizados pelos pontos **azuis** menos intensos são estados que apresentam uma contribuição predominante dos átomos localizados no interior da amostra, os quais são

classificados como estados de bulk, sendo similares aos estados que existiriam caso a interface do sistema com o vácuo fosse eliminada.

Observando-se a figura 6.7, verificamos como esperado para um material topológico, que os estados de superfície do tipo de Dirac somente ocorrem quando inserimos o acoplamento SO no cálculo, entretanto, constatamos que estes estados deixam de ser predominantes de superfície nas proximidades do ponto- $X$ , devido ao fato de que nesta região os estados de superfície ficam muito próximos aos estados de bulk, com os quais interagem gerando o seu espalhamento na rede cristalina. Observamos também que independente da inclusão ou não do acoplamento SO, o sistema apresenta um inerente estado de superfície (trivial) abaixo do nível de Fermi, que desaparece (torna-se de bulk) à medida que nos aproximamos de  $X$ .

De forma similar ao que ocorre para os Isolantes Topológicos (TI), para grandes valores de  $n$  temos que os empilhamentos das monocamadas (001) de SnTe, apresentam um cruzamento de Dirac (na direção  $\Gamma$ - $X$ ) composto por estados de superfície spin polarizados, sendo este par de estados provenientes de uma das superfície do empilhamento e degenerados em energia com outro par proveniente da superfície oposta, porém possuindo uma polarização invertida de spin, ou seja, são helicoidais. A helicidade destes estados garante a sua proteção topológica ao evitar o retroespalhamento de um portador de carga, além de ser de crucial importância para que esse material possua aplicações em spintrônica e computação quântica.

A polarização de spin esta ilustrada na figura 6.8(C), onde analisamos tal como na figura 6.7 os estados presentes na superfície inferior do empilhamento. Como esperado a componente de spin verificada é a  $S_y$ , uma vez que o caminho  $\Gamma$ - $X$  esta ao longo do eixo- $k_x$  do espaço recíproco. Além da textura de spin, apresentamos nas figuras 6.8 A e B um plot 3D também obtido por primeiros princípios, dos estados próximos ao nível de Fermi na região em torno do crossing, respectivamente para os empilhamento n39 (simórfico) e n40 (não-simórfico), seguido de um mapa que mostra a orientação do spin no plano  $k_x k_y$  das bandas de valência (**azul**) e condução (**laranja**).



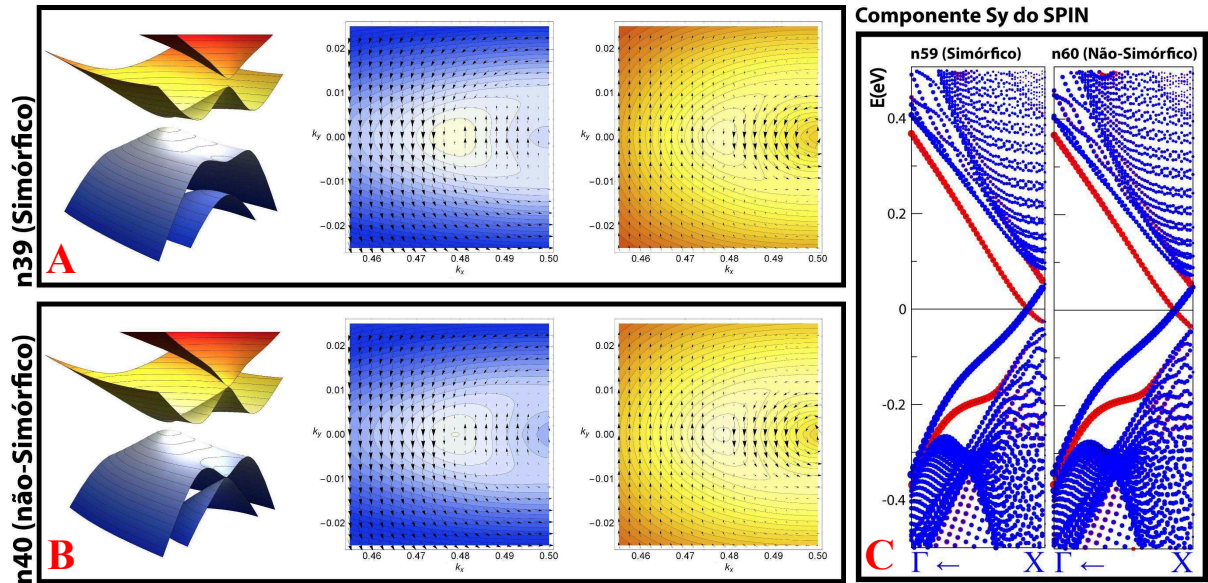


Figura 6.8: Plot 3D da estrutura de bandas no limite de baixa energia, seguido da orientação do spin nas bandas de Valência e Condução para um empilhamento Simórfico (A) e um empilhamento não-Simórfico (B). (C) Projeção da Textura de Spin (Sy) para os empilhamentos Simórfico (n59) e não-Simórfico (n60). As esferas em **vermelho** e em **azul** correspondem respectivamente as componentes up  $\uparrow$  e down  $\downarrow$  do spin.

## 6.2: Análise e Modelo por Teoria de Grupos

Através da análise por primeiros princípios que realizamos nas seções anteriores, verificamos que para  $n$  grande, cada superfície apresenta um par de bandas de Dirac que caracterizam o regime não-trivial TCI 3D, com as diferenças entre  $n$  ímpar e  $n$  par sendo pequenas. No entanto, à medida que  $n$  é reduzido, efeitos de tamanho finito são notados e surgem distintamente para cada caso, produzindo diferentes dispersões de energia. Estes diferentes comportamentos, promovem uma variação não-monotônica do gap com a altura de empilhamento, o qual nunca foi explicado na literatura até então.

Na literatura, encontra-se um maior número de trabalhos analisando o empilhamento simórfico<sup>24,75,76,77</sup> das monocamadas de SnTe (001) em detrimento do empilhamento não-simórfico<sup>77</sup>. Este contraste se deve tanto ao fato, da análise teórica de um empilhamento não-simórfico ser mais complexa do que o sistema simórfico, e de que as diferenças entre  $n$ -par e  $n$ -ímpar não são facilmente perceptíveis quando tomamos um grande número de camadas, sendo este normalmente o limite adotado nos cálculos computacionais para a obtenção de estados de superfície bem definidos.

A fim de obtermos uma melhor compreensão dos diferentes comportamentos apresentados pelos sistemas simórfico e não-simórfico, desenvolveremos modelos de baixa energia, onde começaremos por definir uma base formada pelos estados de superfície a partir do limite semi-infinito, ou seja, tomando-se  $n$  muito grande, de forma que qualquer interação (hibridização) entre estados provenientes de superfícies opostas seja suprimida. Nesse limite, as operações de

simetria do grupo pontual  $\mathbf{D}_{2h}$  do ponto- $X$  e que conectam superfícies opostas  $\{C_{2x}, C_{2y}, I, \sigma_{xy}\}$  podem ser ignoradas, de forma que a análise do ponto- $X$  no empilhamento semi-infinito obedecerá ao grupo espacial simórfico  $C_{2v} = \{E, C_{2z}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}\}$  independentemente se ele é composto por um número par ou ímpar de camadas, visto que todas as simetrias não-simórficas  $\{C_{2x}^X, C_{2y}^X, I^X, \sigma_{xy}^X\}$  do empilhamento-par são naturalmente removidas.

Para todos os casos, consideraremos as funções de onda em torno do ponto- $X$  e que formaram nossa base para serem compostas pelos orbitais  $P_x$  e  $P_z$  dos átomos de Sn e Te, tal como obtido dos cálculos de primeiros princípios. Após obtermos as representações matriciais dos elementos de simetria que garantem a invariância do ponto- $X$  em relação a base adotada, prosseguiremos construindo modelos de baixa energia para uma melhor compreensão dos fenômenos físicos envolvidos na estrutura eletrônica dos empilhamentos de SnTe. Para esta tarefa serão obtidas Hamiltonianas efetivas  $H$  que descrevem os estados de superfície por meio do método dos invariantes, seguindo o mesmo procedimento efetuado para a análise das nanofitas de PbSe no capítulo 5. Inicialmente iremos tomar  $H(\mathbf{k}) = \sum_{i=0}^1 \sum_{j=0}^1 Q_{i,j} k_x^i k_y^j$ ; ao impormos que  $H(\mathbf{k})$  comute com as representações matriciais de todos os elementos de simetria que mantém o ponto- $X$  invariante, bem como com a simetria TRS, definimos os vínculos que irão ditar a forma final da Hamiltoniana.

De posse do modelo no limite semi-infinito, permitiremos com que as soluções de uma superfície hibridizem com as da superfície oposta para os empilhamentos finitos simórfico e não-simórfico. Tal análise nos permitirá entender, como ocorre a hibridização entre estados de superfícies opostas quando o número  $n$  de camadas é reduzido, e consequentemente as diferentes dispersões de energia apresentadas por ambos os empilhamentos.

### 6.2.1 CONSTRUÇÃO DA BASE

Seguindo um procedimento similar ao que realizamos para as nanofitas de PbSe, começaremos extraindo dos resultados da DFT os orbitais que contribuem predominantemente para os estados ao nível de Fermi (Bandas de valência e condução) sobre o ponto- $X$ , em um empilhamento de SnTe para o cálculo sem a inclusão do acoplamento SO. Tomaremos para análise um empilhamento composto por um grande número  $n$  de camadas, a fim de obtermos uma base que represente o sistema semi-infinito.

Analisando os dados de primeiros princípios para um empilhamento-ímpar de 59 camadas e um empilhamento-par de 60 camadas, sem o acoplamento SO, obtivemos em ambos os casos que os estados ao nível de Fermi possuem uma contribuição predominante dos orbitais  $P_x$  e  $P_z$

do átomo de Te para a banda de valência e do átomo de Sn para a banda de condução. Na banda de valência, verificamos que os orbitais  $P_x$  se encontram distribuídos sobre as laterais da célula unitária utilizada, enquanto o orbital  $P_z$  se encontra ao centro. Para a banda de condução, esta distribuição dos orbitais simplesmente se inverte. Além disso, para obtermos o ordenamento correto dos orbitais sobre a rede do empilhamento, devemos aplicar a periodicidade de Bloch. A fase de Bloch em relação ao ponto- $X$  é obtida por meio da expressão  $f = \exp(i\vec{X} \cdot \vec{r})$  onde  $\vec{X} = \pi\sqrt{2}/a(1,0,0)$ . Um determinado orbital apresentara um deslocamento na rede dado por  $\vec{r} = a/\sqrt{2}(1,0,0)$  ou  $\vec{r} = a/\sqrt{2}(0,1,0)$ , o qual nos fornece as fases de  $f = -1$  e  $f = +1$ , respectivamente. Dessa forma, os orbitais serão periódicos na direção- $y$  e anti-periódicos na direção- $x$ , conforme ilustrado na figura 6.9.

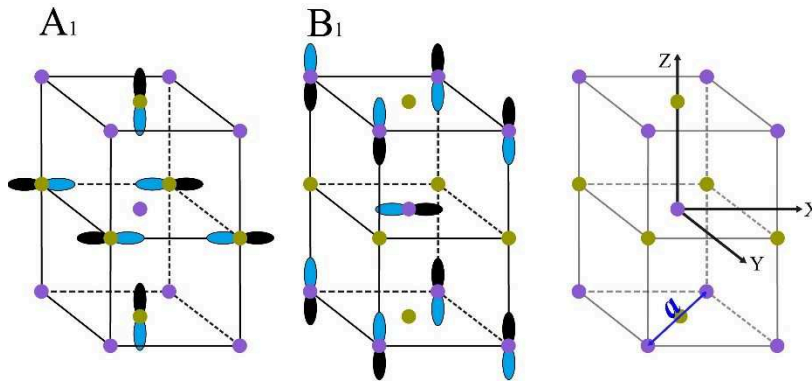


Figura 6.9: Arranjo dos orbitais  $P_x$  e  $P_z$  dos átomos de Sn e Te na rede dos empilhamentos de SnTe compostos por um grande número de camadas. A rotulação  $A_1/B_1$  de cada arranjo faz referência a qual IRREP do grupo  $C_{2v}$  eles estão classificados. O sistema de coordenadas está indicado na última figura a direita.

## 6.2.2 EMPILHAMENTO SEMI-INFINITO

Os dois arranjos de orbitais obtidos acima, irão compor os nossos estados de base para a análise do sistema semi-infinito, eles foram rotulados por  $A_1$  e  $B_1$  de forma a indicar a qual IRREP do grupo  $C_{2v}$  eles pertencem. Esta classificação pode ser obtida ao analisarmos a ação que as operações de simetria do grupo  $C_{2v}$  possuem sobre os estados de base, a partir do qual deduziremos a respectiva representação matricial dessas operações para a base em questão, e por meio de seus caracteres (traços) verificamos a IRREP correspondente na tabela de caracteres do grupo  $C_{2v}$  (Tabela 5.2 da seção 5.1.2). Abaixo realizamos essa análise:

$$E \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}; C_{2z} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ -B_1 \end{pmatrix}; \sigma_{xz} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \text{ e } \sigma_{yz} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ -B_1 \end{pmatrix}$$

Onde obtemos as seguintes representações:

$$E = \tau_0; C_{2z} = \tau_z; \sigma_{xz} = \tau_0 \text{ e } \sigma_{yz} = \tau_z$$

Bem como os respectivos caracteres relacionados aos estados de base  $A_1$  e  $B_1$ .

$$\gamma_{(A_1)} = \{1, 1, 1, 1\} \text{ e } \gamma_{(B_1)} = \{1, -1, 1, -1\}.$$

Por meio dessa base, as operações de simetria do grupo  $C_{2v}$  com a inclusão do grau de liberdade de spin, tomam a forma:  $E = \tau_0 \otimes (\sigma_0)$ ;  $C_{2z} = \tau_z \otimes (i\sigma_z)$ ;  $\sigma_{xz} = \tau_0 \otimes (-i\sigma_y)$ ;

$\sigma_{yz} = \tau_z \otimes (-i\sigma_x)$ . Onde,  $\tau_i$  ( $i = 0, 1, 2$  e  $3$ ) são as matrizes SU(2) que atuam estados de base  $A_1$  e  $B_1$ , enquanto  $\sigma_j$  ( $j = 0, x, y, z$ ) são as matrizes SU(2) de spin. Dessa forma, rotularemos os auto-estados com spin para nossa base como  $\{|A_1, \uparrow\rangle; |A_1, \downarrow\rangle; |B_1, \uparrow\rangle; |B_1, \downarrow\rangle\}$ . Até a ordem linear em  $k_x$  e  $k_y$ , a Hamiltoniana efetiva que comuta com as representações matriciais das operações de simetria do grupo  $C_{2v}$ , além da simetria de reversão temporal  $\Theta = i\tau_0 \otimes (\sigma_y)K$ , é dada por:

$$H_\infty(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} +\Delta_0 & 0 & 0 & +\Delta_1 \\ 0 & +\Delta_0 & -\Delta_1 & 0 \\ 0 & -\Delta_1 & -\Delta_0 & 0 \\ +\Delta_1 & 0 & 0 & -\Delta_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & +i\alpha_x & +i\gamma_x & 0 \\ -i\alpha_x & 0 & 0 & +i\gamma_x \\ -i\gamma_x & 0 & 0 & +i\beta_x \\ 0 & -i\gamma_x & -i\beta_x & 0 \end{pmatrix} k_x + \begin{pmatrix} 0 & +\alpha_y & +\gamma_y & 0 \\ +\alpha_y & 0 & 0 & -\gamma_y \\ +\gamma_y & 0 & 0 & +\beta_y \\ 0 & -\gamma_y & +\beta_y & 0 \end{pmatrix} k_y$$

Ou em uma notação reduzida:

$$H_\infty(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} +\Delta_0 & i\alpha \cdot \mathbf{k}_- & i\gamma \cdot \mathbf{k}_- & \Delta_1 \\ -i\alpha \cdot \mathbf{k}_+ & +\Delta_0 & -\Delta_1 & i\gamma \cdot \mathbf{k}_+ \\ -i\gamma \cdot \mathbf{k}_+ & -\Delta_1 & -\Delta_0 & i\beta \cdot \mathbf{k}_- \\ \Delta_1 & -i\gamma \cdot \mathbf{k}_- & -i\beta \cdot \mathbf{k}_+ & -\Delta_0 \end{pmatrix}$$

Onde  $\mathbf{k}_\pm = (k_x, \pm ik_y)$ . Os coeficientes  $\alpha = (\alpha_x, \alpha_y)$  e  $\beta = (\beta_x, \beta_y)$  estão no plano ( $\sigma_x$  e  $\sigma_y$ ) SOC's os quais definem a velocidade de Fermi anisotrópica perto de  $k = 0$  para os cones de Dirac nas energias  $E = e_0 + \sqrt{(\Delta_0^2 + \Delta_1^2)}$ , enquanto  $\gamma = (\gamma_x, \gamma_y)$  é um  $\sigma_z$  SOC fora do plano, o qual acopla estados com o mesmo spin para  $k$ -finito.

Ao ajustarmos esta Hamiltoniana aos dados do DFT para um grande empilhamento ( $n = 59$  ou  $60$ ), obtemos os seguintes parâmetros de fit:  $e_0 = 0.0065\text{eV}$ ,  $\Delta_0 = 0.043\text{eV}$ ,  $\Delta_1 \cong 0$ ,  $\alpha_x = 1.6\text{eV\AA}$ ,  $\alpha_y = 3.3\text{eV\AA}$ ,  $\beta_x = 1.3\text{eV\AA}$ ,  $\beta_y = 2.0\text{eV\AA}$ ,  $\gamma_x = 0.4\text{eV\AA}$  e  $\gamma_y = 1.5\text{eV\AA}$ . A estrutura de bandas resultante para a direção  $\Gamma$ -X-M é mostrada na figura 6.10A, enquanto na figura 6.10B temos a dispersão obtida pela DFT. Para  $k$  pequeno perto do ponto-X, verificamos uma grande concordância entre o modelo efetivo e o cálculo de primeiros princípios, enquanto que para  $k$  grande, termos parabólicos são necessários para melhorar o resultado. Particularmente, ao longo da direção X-M, um ramo entra rapidamente na banda de condução e pode ser ignorado, uma vez que não consideramos o acoplamento com os estados de bulk no modelo.

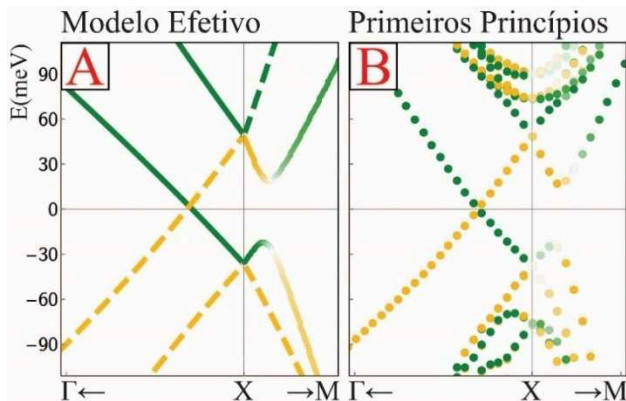


Figura 6.10: (A) Modelo efetivo para um empilhamento semi-infinito ajustado para (B) os dados DFT para um empilhamento de  $n = 60$  camadas. Ao longo da direção  $\Gamma$ -X, temos que o auto-valor espelho  $\sigma_{xz} = \pm i$  (linha sólida para  $+i$  e linha tracejada para  $-i$ ) e o spin  $S_y$  (linha verde para  $S_y \uparrow$  e linha amarela para  $S_y \downarrow$ ) são equivalentes. Por outro lado, ao longo da direção X-M, apenas o auto-valor espelho  $\sigma_{yz} = \pm i$  é um bom número quântico, enquanto a projeção do spin  $S_x \{\uparrow, \downarrow\}$  é rotulado pelo gradiente de cor (do verde ao amarelo).



Ao longo da direção  $\Gamma$ -X a simetria  $\sigma_{xz}$  é preservada, permitindo-nos rotular os estados com os auto-valores ( $\pm i$ ) de  $\sigma_{xz}$ , como ilustrado na figura 6.10A onde a linha sólida representa o auto-valor  $+i$  e a linha tracejada  $-i$ . Uma vez que esta simetria comuta com a projeção de spin ao longo da direção-y [ $\sigma_{xz}, \sigma_y$ ] = 0 e  $\sigma_y$  também comuta com a Hamiltoniana do modelo semi-infinito [ $H_\infty, \sigma_y$ ] = 0, temos que ambos são equivalentes e constituem bons números quânticos. Dessa forma, a cor **verde** ilustra a componente up  $\uparrow$  enquanto a cor **amarela** a componente down  $\downarrow$  do spin  $S_y$ . Ao longo da direção X-M, a simetria  $\sigma_{yz}$  quem é preservada, entretanto, mesmo que [ $\sigma_{yz}, \sigma_x$ ] = 0 temos que [ $H_\infty, \sigma_x$ ]  $\neq$  0, de forma que o spin ao longo da direção-x não é um bom número quântico. Consequentemente, na direção X-M os auto-estados podem ser rotulados apenas com os auto-valores ( $\pm i$ ) de  $\sigma_{yz}$ , enquanto a projeção do spin ao longo da direção-x se mostra misturada (código de cor), principalmente no anti-cruzamento induzido pelo termo  $\gamma_y$ .

A concordância entre as duas metodologias é reforçada ainda mais, ao compararmos além da dispersão de energia, as projeções dos auto-valores  $\pm i$  e das componentes de spin, o qual se encontram nas figuras 6.8C e 6.10 (A e B).

### 6.2.3 EMPILHAMENTOS FINITOS

Os grupos espaciais do empilhamento simórfico  $\mathbf{D}_{2h}$  e não-simórfico  $\mathbf{D}_{2h}(\text{NS})$  compartilham o grupo  $\mathbf{C}_{2v}$  como um subgrupo em comum. Portanto, para modelarmos os empilhamentos finitos, consideraremos inicialmente que os estados provenientes das superfícies superior-t (top) e inferior-b (bottom) são dados aproximadamente pelas soluções semi-infinitas obtidas acima (como ilustrado na figura 6.10A). Nossa base será então composta e rotulada pelos estados:  $\{|A_1^t, \uparrow\rangle; |A_1^t, \downarrow\rangle; |B_1^t, \uparrow\rangle; |B_1^t, \downarrow\rangle; |A_1^b, \uparrow\rangle; |A_1^b, \downarrow\rangle; |B_1^b, \uparrow\rangle; |B_1^b, \downarrow\rangle\}$ .

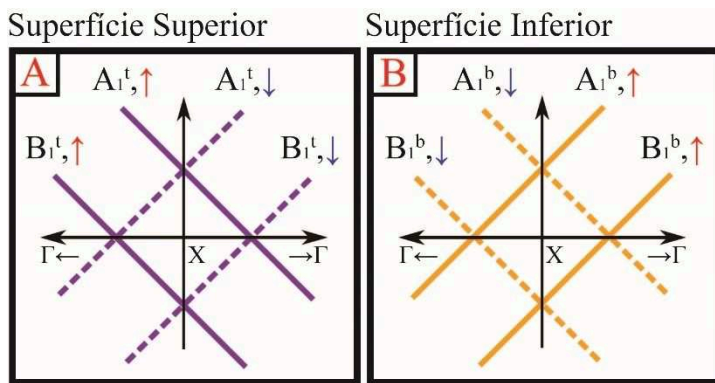


Figura 6.11: Ilustração da dispersão de energia para os estados da superfície superior (A) e da superfície inferior (B) em torno do ponto-X. As linhas sólidas e tracejadas referem-se respectivamente aos auto-valores  $+i$  e  $-i$  da operação espelho  $\sigma_{xz}$ , ou equivalentemente as componentes up  $\uparrow$  e down  $\downarrow$  do spin  $S_y$ . Os kets indicam a base usada para expandir a Hamiltoniana.

Introduziremos agora, as matrizes  $SU(2)$ :  $s_0 \equiv \sigma_0$  e  $s_1 \equiv \sigma_x$  que irão atuar no subespaço composto pelos estados de base provenientes das superfícies superior e inferior. A matriz  $s_0$  não conecta as superfícies, ação que fica a cargo da matriz  $s_1$ . Dessa forma, as representações matriciais das operações de simetria do grupo  $C_{2v}$  nessa base, assumem a seguinte forma:  $E = s_0 \otimes \tau_0 \otimes (\sigma_0)$ ;  $C_{2Z} = s_0 \otimes \tau_z \otimes (i\sigma_z)$ ;  $\sigma_{XZ} = s_0 \otimes \tau_0 \otimes (-i\sigma_y)$ ;  $\sigma_{YZ} = s_0 \otimes \tau_z \otimes (-i\sigma_x)$

### Empilhamento Simórfico:

Para o empilhamento-ímpar de simetria simórfica, a operação de inversão promove as seguintes transformações sobre os estados de base: inversão das superfícies superior/inferior, inversão de  $k_x$  no espaço recíproco ( $k_x \rightarrow -k_x$ ) e não-inversão da componente  $S_y$  do spin, de modo que teremos:  $|A_1^t, \uparrow\rangle \leftrightarrow |A_1^b, \uparrow\rangle$ ;  $|A_1^t, \downarrow\rangle \leftrightarrow |A_1^b, \downarrow\rangle$ ;  $|B_1^t, \uparrow\rangle \leftrightarrow |B_1^b, \uparrow\rangle$ ;  $|B_1^t, \downarrow\rangle \leftrightarrow |B_1^b, \downarrow\rangle$ , dessa forma obtemos a seguinte representação para a operação de inversão  $I = s_1 \otimes \tau_0 \otimes (\sigma_0)$ . As representações matriciais das demais operações de simetria que conectam as superfícies, podem ser obtidas por meio das seguintes relações:  $\sigma_{xy} = I \cdot C_{2Z}$ ,  $C_{2X} = I \cdot \sigma_{yz}$  e  $C_{2Y} = I \cdot \sigma_{xz}$ .

Em relação ao grupo-simples  $D_{2h}$ , os traços das matrizes de representação para os elementos de simetria sem incluir o grau de liberdade de spin, nos fornece o seguinte conjunto de caracteres  $\gamma = \{4, 0, 0, 0, 0, 0, 4, 0\}$ , o qual nos diz que os estados de base adotados correspondem a uma soma de IRREPs unidimensionais ( $A_g \oplus B_{2g} \oplus B_{1u} \oplus B_{3u}$ ). Quanto ao grupo-duplo  $D_{2h}$ , os traços das matrizes de representação para cada uma das classes, fornece os caracteres  $\gamma = \{8, -8, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}$ , correspondendo a uma soma de IRREPs bidimensionais ( $S_1 \oplus S_1 \oplus S_2 \oplus S_2$ ) do grupo-duplo, equivalente ao produto direto entre a correspondente IRREP unidimensional do grupo-simples com a IRREP de spin, ou seja,  $D_{1/2} \otimes (A_g \oplus B_{2g} \oplus B_{1u} \oplus B_{3u})$ . Abaixo temos a tabela do grupo-duplo  $D_{2h}$ , onde operações com e sem barra referem-se respectivamente a rotações de  $2\pi$  e  $4\pi$  no espaço de spin. As oito primeiras IRREPS são oriundas do grupo-simples, enquanto as duas últimas do grupo-duplo.

$D_{2h}$ Grupo Duplo	E	$\bar{E}$	$C_{2Z}$ $\bar{C}_{2Z}$	$C_{2Y}$ $\bar{C}_{2Y}$	$C_{2X}$ $\bar{C}_{2X}$	$i$	$\bar{i}$	$\sigma_{XY}$ $\bar{\sigma}_{XY}$	$\sigma_{XZ}$ $\bar{\sigma}_{XZ}$	$\sigma_{YZ}$ $\bar{\sigma}_{YZ}$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}$	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1
$B_{3u}$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
$S_1 \equiv D_{1/2}$	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
$S_2$	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

Tabela 6.1: Tabela de Caracteres para o grupo-duplo  $D_{2h}$ . As oito primeiras IRREPS são referentes ao grupo-simples, enquanto  $S_1$  e  $S_2$  fazem referência ao grupo-duplo.

## Empilhamento Não-Simórfico:

Em contraste, para o empilhamento-par de simetria não-simórfica, devido à translação não-primitiva  $\chi$ , a operação de inversão  $I^\chi$  promovera a modificação da IRREP que classifica o estado, conforme ilustrado na figura 6.12, de modo que teremos  $|A_1^t, \uparrow\rangle \leftrightarrow |B_1^b, \uparrow\rangle$ ;  $|A_1^t, \downarrow\rangle \leftrightarrow |B_1^b, \downarrow\rangle$ ;  $|A_1^b, \uparrow\rangle \leftrightarrow |B_1^t, \uparrow\rangle$ ;  $|A_1^b, \downarrow\rangle \leftrightarrow |B_1^t, \downarrow\rangle$ , logo sua representação matricial será dada por  $I^\chi = s_1 \otimes \tau_1 \otimes (\sigma_0)$ . As demais operações não-simórficas são obtidas por meio das relações:  $\sigma_{xy}^\chi = I^\chi \cdot C_{2z}$ ,  $C_{2x}^\chi = I^\chi \cdot \sigma_{yz}$  e  $C_{2y}^\chi = I^\chi \cdot \sigma_{xz}$ .

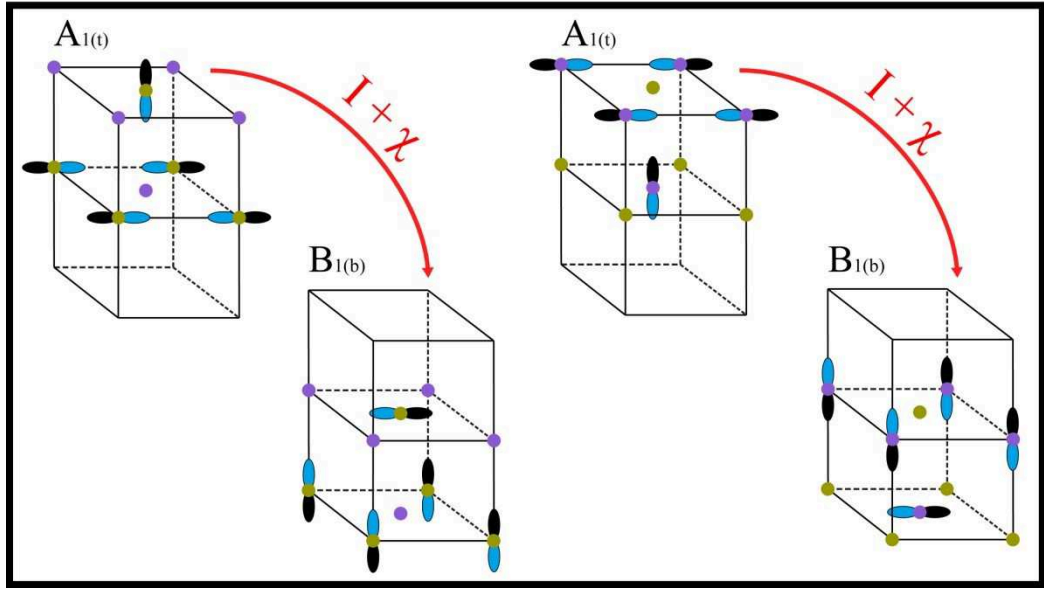


Figura 6.12: Efeito da operação de inversão não-simórfica  $I^\chi$  sobre os estados de base  $A_1$  e  $B_1$ .  $I^\chi$  além de inverter as superfícies superior e inferior, promove uma modificação da IRREP do grupo  $C_{2v}$ , como uma consequência da translação não-primitiva  $\chi$ .

De forma similar a fita-E, a multiplicação dos elementos de simetria que garantem a invariância do ponto- $X$  analisado, fornece uma tabela de multiplicação infinita (tabela do grupo espacial  $G$ ), de forma que devemos trabalhar com o correspondente grupo fator  $G/T$ , composto pelo seguinte conjunto expandido de operações de simetria:  $\{E^0; E^{2\chi}; C_{2z}^0; C_{2z}^{2\chi}; C_{2y}^\chi; C_{2y}^{3\chi}; C_{2x}^\chi; C_{2x}^{3\chi}; I^\chi; I^{3\chi}; \sigma_{xy}^\chi; \sigma_{xy}^{3\chi}; \sigma_{xz}^0; \sigma_{xz}^{2\chi}; \sigma_{yz}^0; \sigma_{yz}^{2\chi}\}$ . As representações dos elementos de simetria, caracterizados pelas translações de  $2\chi$  e  $3\chi$ , são idênticas a das operações com  $0\chi$  e  $1\chi$  respectivamente, com exceção que deveram ser multiplicadas pela fase de Bloch correspondente ao deslocamento de  $2\chi$  que as separam, ou seja,  $f = \exp(i \vec{X} \cdot \vec{r}) = -1$ .

## Obtenção da Tabela de Caracteres para o Empilhamento não-simórfico

O empilhamento composto por um número par de camadas de SnTe é classificado em um grupo de simetria não-simórfica, o  $D_{4h}(\text{NS})$ . Como argumentamos na análise das fitas de PbSe do tipo-E, as tabelas de caracteres dos grupos pontuais não-simórficos não se encontram devidamente tabeladas, de forma que teremos que encontrar a tabela correspondente ao grupo-simples  $D_{2h}(\text{NS})$  do empilhamento-par sobre o ponto- $X$ , por comparação com um dos 32 grupos pontuais simórficos que apresente uma isomórfica tabela de multiplicação.

De forma similar a fita-E, a multiplicação dos elementos de simetria que garantem a invariância do ponto- $X$  analisado, fornece uma tabela de multiplicação infinita (tabela do grupo espacial  $\mathbf{G}$ ), de forma que devemos trabalhar com o correspondente grupo fator  $\mathbf{G}/\mathbf{T}$ . Abaixo segue o conjunto expandido de operações de simetria (escritos na notação de Seitz), os quais são os elementos representativos dos cosets do grupo espacial  $\mathbf{G}$  e que fecham a tabela de multiplicação do grupo-fator  $\mathbf{G}/\mathbf{T}$ .

$$\begin{aligned}
 E^0 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; C_{2X'}^X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ X & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; C_{2Y'}^X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ X & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; C_{2Z'}^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \\
 i^X &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ X & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \sigma_{XY}^X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ X & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \sigma_{X'Z'}^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \sigma_{Y'Z'}^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \\
 E^{2X} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2X & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; C_{2X'}^{3X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 3X & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; C_{2Y'}^{3X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 3X & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; C_{2Z'}^{2X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2X & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \\
 i^{3X} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 3X & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \sigma_{X'Y}^{3X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 3X & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \sigma_{X'Z'}^{2X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2X & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \sigma_{Y'Z'}^{2X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2X & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Por meio desses elementos obtemos além da tabela de multiplicação as classes do grupo-fator simples  $D_{2h}(\text{NS})$  para o ponto- $X$  do empilhamento-par, ou seja, os conjuntos de elementos de simetria que são conjugados entre si, obtendo-se ao todo 10 classes:  $\{E^0\}$ ;  $\{E^{2X}\}$ ;  $\{C_{2Z'}^0, C_{2Z'}^{2X}\}$ ;  $\{C_{2Y'}^X, C_{2Y'}^{3X}\}$ ;  $\{C_{2X'}^X, C_{2X'}^{3X}\}$ ;  $\{i^X, i^{3X}\}$ ;  $\{\sigma_{X'Y'}^X, \sigma_{X'Y'}^{3X}\}$ ;  $\{\sigma_{X'Z'}^0\}$ ;  $\{\sigma_{X'Z'}^{2X}\}$  e  $\{\sigma_{Y'Z'}^0, \sigma_{Y'Z'}^{2X}\}$ . Para encontrarmos a tabela de caracteres desse grupo, devemos encontrar um grupo pontual que possua uma isomórfica tabela de multiplicação. O único grupo pontual que assim como o nosso possui exatamente 16 elementos de simetria e 10 classes é o grupo-simples  $D_{4h}$ . Para confirmarmos o isomorfismo entre as duas tabelas de multiplicação, devemos rearranjar os seus termos até que ambas apresentem a mesma configuração de multiplicação, como apresentado na próxima página. Por meio desta comparação obtemos ainda a correspondência entre as classes dos dois grupos.

D <sub>2h(NS)</sub> Emp.	E <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	E <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	i <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>
E <sup>0</sup>	E <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	E <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	i <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	E <sup>2</sup>	E <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	i <sup>3</sup>	i <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>
C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	E <sup>0</sup>	E <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	i <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>
C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	E <sup>2</sup>	E <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	i <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>
σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	E <sup>0</sup>	E <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>	i <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>
σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	E <sup>2</sup>	E <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	i <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>
σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	E <sup>0</sup>	E <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>	i <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>
σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	E <sup>2</sup>	E <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	i <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>
σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	E <sup>0</sup>	E <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>	i <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>
σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	E <sup>2</sup>	E <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>Z</sup>	C <sub>2</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	i <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>
i <sup>X</sup>	i <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	i <sup>3</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>	i <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>
i <sup>3</sup>	i <sup>3</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	i <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>Y</sup>	i <sup>X</sup>	i <sup>3</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>X</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>Y</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>X</sup>

Tabela 6.2: Tabela de multiplicação para o grupo D<sub>2h(NS)</sub> do empilhamento NS. Seus elementos foram reordenados de forma a ser isomórfica com a tabela de multiplicação do grupo D<sub>4h</sub>.

D <sub>4h</sub>	E	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> Z	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	i	S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>
E	E	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> Z	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	i	S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>
C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> Z	E	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	i	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	S <sub>4</sub>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>
C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	E	C <sub>2</sub> Z	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	S <sub>4</sub>	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	i	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>
C <sub>2</sub> Z	C <sub>2</sub> Z	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub>	E	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	S <sub>4</sub>	i	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>
C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	E	C <sub>2</sub> Z	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	i	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	S <sub>4</sub>	
C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	E	C <sub>2</sub> Z	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	i	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	E	C <sub>2</sub> Z	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	E	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	i
C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	E	C <sub>2</sub> Z	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	i
i	i	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	S <sub>4</sub>	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	E	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> Z	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X
S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub>	i	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> Z	E	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X
S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	i	S <sub>4</sub>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	C <sub>4</sub>	E	C <sub>2</sub> Z	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X
σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	i	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	C <sub>2</sub> Z	C <sub>4</sub>	E	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> Y
σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	i	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	S <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	E	C <sub>2</sub> Z	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub>	
σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	i	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> Z	E	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	
σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	S <sub>4</sub>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	i	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	E	C <sub>2</sub> Z
σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>YZ</sub> <sup>h</sup>	σ <sub>XZ</sub> <sup>h</sup>	S <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	S <sub>4</sub>	i	σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup>	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>2</sub> X	C <sub>2</sub> Y	C <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> Z	E

Tabela 6.3: Tabela de multiplicação para o grupo D<sub>4h</sub>. Seus elementos foram reordenados de forma a ser isomórfica com a tabela de multiplicação do grupo D<sub>2h(NS)</sub> do empilhamento NS.

Segue abaixo a correspondências entre as classes de ambos os grupos:

Classes <b>D<sub>4h</sub></b>	→	Classes <b>D<sub>2h</sub>(NS)</b>
{E}	→	{E <sup>0</sup> }
{C <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> <sup>-1</sup> }	→	{C <sub>2X</sub> <sup>χ</sup> , C <sub>2X'</sub> <sup>3χ</sup> }
{C <sub>2Z</sub> }	→	{E <sup>2χ</sup> }
{C <sub>2Y</sub> <sup>'</sup> , C <sub>2X</sub> <sup>'</sup> }	→	{C <sub>2Z</sub> <sup>0</sup> , C <sub>2Z</sub> <sup>2χ</sup> }
{C <sub>2Y</sub> <sup>''</sup> , C <sub>2X</sub> <sup>''</sup> }	→	{C <sub>2Y</sub> <sup>χ</sup> , C <sub>2Y'</sub> <sup>3χ</sup> }
{i}	→	{σ <sub>X'Z'</sub> <sup>2χ</sup> }
{S <sub>4</sub> , S <sub>4</sub> <sup>-1</sup> }	→	{σ <sub>X'Y'</sub> <sup>χ</sup> , σ <sub>X'Y'</sub> <sup>3χ</sup> }
{σ <sub>XY</sub> <sup>h</sup> }	→	{σ <sub>X'Z'</sub> <sup>0</sup> }
{σ <sub>XZ</sub> <sup>v</sup> , σ <sub>YZ</sub> <sup>v</sup> }	→	{σ <sub>Y'Z'</sub> <sup>0</sup> , σ <sub>Y'Z'</sub> <sup>2χ</sup> }
{σ <sub>XZ</sub> <sup>d</sup> , σ <sub>YZ</sub> <sup>d</sup> }	→	{i <sup>χ</sup> , i <sup>3χ</sup> }

Tabela 6.4: Correspondência entre as classes dos grupos isomórficos D<sub>4h</sub> e D<sub>2h(NS)</sub> do empilhamento NS.

Essa foi a abordagem que utilizamos para obter inicialmente a tabela de caracteres do grupo-simples do empilhamento não-simórfico para o ponto-X.

<b>D<sub>2h</sub>-NS Emp.</b>	<b>E<sup>0</sup></b>	<b>C<sup>x/3x</sup><sub>2x'</sub></b>	<b>E<sup>2x</sup></b>	<b>C<sup>0/2x</sup><sub>2z'</sub></b>	<b>C<sup>x/3x</sup><sub>2y'</sub></b>	<b>σ<sup>2x</sup><sub>x'z'</sub></b>	<b>σ<sup>x/3x</sup><sub>x'y'</sub></b>	<b>σ<sup>0</sup><sub>x'z'</sub></b>	<b>σ<sup>0/2x</sup><sub>y'z'</sub></b>	<b>i<sup>x/3x</sup></b>
X <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
X <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
X <sub>3</sub>	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
X <sub>4</sub>	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
X <sub>5</sub>	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
X <sub>6</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
X <sub>7</sub>	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
X <sub>8</sub>	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
X <sub>9</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
X <sub>10</sub>	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

Tabela 6.5: Tabela de Caracteres para o grupo-simples D<sub>2h</sub>(NS) do empilhamento-par para o ponto-X.

Após incluirmos o spin do elétron nas operações de simetria, procedemos a obtenção da tabela de multiplicação e a identificação das classes para o grupo-duplo, o qual nos permitiu construir a correspondente Tabela de Caracteres do grupo-duplo.

<b>D<sub>2h</sub>-NS Duplo Emp.</b>	<b>E<sup>0</sup></b>	<b>E<sup>0</sup></b>	<b>C<sup>x/3x</sup><sub>2x'</sub></b>	<b>E<sup>2x</sup></b>	<b>E<sup>2x</sup></b>	<b>C<sup>0/2x</sup><sub>2z'</sub></b>	<b>C<sup>x</sup><sub>2y'</sub></b>	<b>C<sup>3x</sup><sub>2y'</sub></b>	<b>σ<sup>2x</sup><sub>x'z'</sub></b>	<b>σ<sup>x/3x</sup><sub>x'y'</sub></b>	<b>σ<sup>0</sup><sub>x'z'</sub></b>	<b>σ<sup>0/2x</sup><sub>y'z'</sub></b>	<b>i<sup>x/3x</sup></b>	<b>i<sup>x/3x</sup></b>
X <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
X <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
X <sub>3</sub>	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1
X <sub>4</sub>	1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	1
X <sub>5</sub>	2	2	0	-2	-2	0	0	0	2	0	-2	0	0	0
X <sub>6</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
X <sub>7</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
X <sub>8</sub>	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
X <sub>9</sub>	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
X <sub>10</sub>	2	2	0	-2	-2	0	0	0	-2	0	2	0	0	0
X <sub>11</sub> (D <sub>1/2</sub> )	2	-2	0	2	-2	0	0	0	0	0	0	0	2	-2
X <sub>12</sub>	2	-2	0	2	-2	0	0	0	0	0	0	0	-2	2
X <sub>13</sub>	2	-2	0	-2	2	0	2i	-2i	0	0	0	0	0	0
	2	-2	0	-2	2	0	-2i	2i	0	0	0	0	0	0

Tabela 6.6: Tabela de Caracteres para o grupo-duplo D<sub>2h</sub>(NS) do empilhamento-par para o ponto-X.

Em relação ao grupo-simples D<sub>2h</sub>(NS), os traços das matrizes de representação para os elementos de simetria sem incluir o grau de liberdade de spin, nos fornece o conjunto de caracteres  $\gamma = \{4, 0, -4, 0, 0, -4, 0, 4, 0, 0\}$ , o qual nos diz que os estados de base adotados correspondem a uma soma de IRREPs bidimensionais:  $X_{10} \oplus X_{10}$ .

Quanto ao grupo-duplo D<sub>2h</sub>(NS), os traços das matrizes de representação para cada uma das classes, nos fornece o conjunto de caracteres  $\gamma = \{8, -8, 0, -8, 8, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}$ , o qual é representado pela soma de IRREPs de dimensão quatro:  $X_{13} \oplus X_{13}$ , equivalente ao produto direto entre a correspondente IRREP bidimensional do grupo-simples com a IRREP de spin, ou seja,  $D_{1/2} \otimes (X_{10} \oplus X_{10})$ . Logo, os estados de base possuíram degenerescência quádrupla sobre o ponto-

$X$ , uma vez que são representados pela IRREP  $X_{13}$  de ordem 4, o qual é formada pelo par complexo-conjugado de duas IRREPs de ordem 2 combinadas pela simetria de reversão temporal.

Assim como analisamos para a nanofita de PbSe do tipo-E, devemos observar que nem todas as IRREPs da tabela de caracteres de um grupo-fator são compatíveis com os auto-estados de um determinado ponto- $k$ . Vimos, que as representações matriciais para uma mesma operação de simetria pontual, porém caracterizadas por diferentes translações na rede, diferem apenas em relação a fase de Bloch correspondente a translação que as separam. Se tomarmos a operação identidade  $E$ , o grupo-fator do empilhamento-par contém os elementos  $E^0$  e  $E^{2\chi}$ , e a translação entre elas corresponde a fase de Bloch de  $-1$  sobre o ponto- $X$  analisado. Relações similares devem ser aplicadas a todos os demais elementos de simetria do grupo. Por conseguinte, somente as IRREPs que satisfazem estas condições são compatíveis com os auto-estados sobre o ponto- $X$ . Dessa forma, as únicas IRREPs que podem representar os auto-estados da fita-E na tabela de caracteres acima, são as IRREPs  $X_5$  e  $X_{10}$  de ordem dois do grupo-simples e a IRREP  $X_{13}$  de ordem 4 do grupo-duplo.

Como consequência, todos os auto-estados do empilhamento-par, não somente os estados de superfície referentes a base adotada, apresentaram obrigatoriamente degenerescência quádrupla sobre o ponto- $X$  quando a interação spin-órbita estiver presente, e uma degenerescência dupla quando tal interação não for levada em consideração. Essa característica garante que sobre o ponto- $X$  do empilhamento-par, sempre ocorrerá o cruzamento “sem gap” de pares de estados, de forma a garantir as degenerescências que acabamos de definir, e de forma semelhante a fita-E de PbSe, podemos afirmar que a simetria não-simórfica do empilhamento-par de SnTe fornece uma proteção para os cruzamentos de gap nulo sobre o ponto- $X$ .

## Hamiltonianas Efetivas:

A partir das representações acima, construímos as Hamiltonianas efetivas até a ordem linear em  $k_x$  e  $k_y$ . Os quais apresentam a seguinte forma reduzida:  $H = \begin{pmatrix} H^t & V \\ V^\dagger & H^b \end{pmatrix}$ . Onde  $H^t/H^b$  corresponde as soluções das superfícies superior e inferior para o caso semi-infinito, enquanto  $V$  é a matriz de hibridização entre as soluções provenientes de superfícies opostas. Aqui estamos considerando uma base ordenada pelos estados da superfície superior seguidos pelos da superfície inferior, isto é,  $\{|A_1^t, \uparrow\rangle; |A_1^t, \downarrow\rangle; |B_1^t, \uparrow\rangle; |B_1^t, \downarrow\rangle; |A_1^b, \uparrow\rangle; |A_1^b, \downarrow\rangle; |B_1^b, \uparrow\rangle; |B_1^b, \downarrow\rangle\}$ . Para os empilhamentos simórfico e não-simórfico, encontramos que a Hamiltoniana  $H^t$  para os estados

localizados na superfície superior do empilhamento são idênticas, uma vez que eles devem combinar no limite semi-infinito. Logo temos:

$$H_{S/NS}^t(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} +\Delta_0 & 0 & 0 & +\Delta_1 \\ 0 & +\Delta_0 & -\Delta_1 & 0 \\ 0 & -\Delta_1 & -\Delta_0 & 0 \\ +\Delta_1 & 0 & 0 & -\Delta_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & +i\alpha_x & +i\gamma_x & 0 \\ -i\alpha_x & 0 & 0 & +i\gamma_x \\ -i\gamma_x & 0 & 0 & +i\beta_x \\ 0 & -i\gamma_x & -i\beta_x & 0 \end{pmatrix} k_x + \begin{pmatrix} 0 & +\alpha_y & +\gamma_y & 0 \\ +\alpha_y & 0 & 0 & -\gamma_y \\ +\gamma_y & 0 & 0 & +\beta_y \\ 0 & -\gamma_y & +\beta_y & 0 \end{pmatrix} k_y$$

Quanto a Hamiltoniana  $H^b(\mathbf{k})$  para a superfície inferior, ela pode ser obtida aplicando-se o operador de inversão a  $H^t(\mathbf{k})$ . Para o caso simórfico teremos  $H_S^b(\mathbf{k}) = I \cdot H^t(\mathbf{k}) = H^t(-\mathbf{k})$ , uma vez que a inversão simplesmente inverte o subespaço t/b (superior/inferior). Em contraste, a inversão não-simórfica  $I^X$  produz uma Hamiltoniana levemente distinta, devido ao efeito da translação  $\chi$  que produz uma diferente conexão entre os estados de superfície opostas, como visto no tópico anterior.

$$H_{NS}^b(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -\Delta_0 & 0 & 0 & -\Delta_1 \\ 0 & -\Delta_0 & +\Delta_1 & 0 \\ 0 & +\Delta_1 & +\Delta_0 & 0 \\ -\Delta_1 & 0 & 0 & +\Delta_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -i\beta_x & +i\gamma_x & 0 \\ +i\beta_x & 0 & 0 & +i\gamma_x \\ -i\gamma_x & 0 & 0 & -i\alpha_x \\ 0 & -i\gamma_x & +i\alpha_x & 0 \end{pmatrix} k_x + \begin{pmatrix} 0 & -\beta_y & -\gamma_y & 0 \\ -\beta_y & 0 & 0 & +\gamma_y \\ -\gamma_y & 0 & 0 & -\alpha_y \\ 0 & +\gamma_y & -\alpha_y & 0 \end{pmatrix} k_y$$

Nas Hamiltonianas acima, negligenciaremos os termos  $\Delta_1$  e  $\gamma_x$ , a fim de obtermos uma imagem mais simples dos gaps de hibridização. A principal diferença na dispersão de energia entre os empilhamentos simórfico e não-simórfico ocorre em função da matriz de acoplamento  $V$  entre estados de superfícies opostas. Para o empilhamento simórfico temos:

$$V_S = \begin{pmatrix} +\delta_0 & 0 & 0 & +\delta_2 \\ 0 & +\delta_0 & +\delta_2 & 0 \\ 0 & +\delta_2 & +\delta_1 & 0 \\ +\delta_2 & 0 & 0 & +\delta_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & +i\mu_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +i\mu_1 \\ +i\mu_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +i\mu_1 & 0 & 0 \end{pmatrix} k_x + \begin{pmatrix} 0 & 0 & +\mu_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\mu_2 \\ -\mu_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +\mu_2 & 0 & 0 \end{pmatrix} k_y$$

O qual contém três termos de hibridização  $\delta_{0,1,2}$  para  $\mathbf{k} = 0$ , além dos acoplamentos  $\mu_1$  ( $k_x$  finito) e  $\mu_2$  ( $k_y$  finito). Em contraste, para o empilhamento não-simórfico, temos a matriz de acoplamento abaixo, o qual possui um único termo de hibridização  $\delta_3$  para  $\mathbf{k} = 0$ , três termos de acoplamento  $\mu_{3,4,5}$  para  $k_x$  finito e um único termo  $\mu_6$  para  $k_y$  finito.

$$V_{NS} = \begin{pmatrix} +\delta_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +\delta_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +\delta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +\delta_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & +i\mu_3 & +i\mu_4 & 0 \\ -i\mu_3 & 0 & 0 & +i\mu_4 \\ +i\mu_5 & 0 & 0 & -i\mu_3 \\ 0 & +i\mu_5 & +i\mu_3 & 0 \end{pmatrix} k_x + \begin{pmatrix} 0 & +\mu_6 & 0 & 0 \\ +\mu_6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\mu_6 \\ 0 & 0 & -\mu_6 & 0 \end{pmatrix} k_y$$

Nas matrizes de acoplamento acima, também iremos negligenciar os termos  $\mu_{1,2,3,4,5,6}$ , uma vez que eles contribuem apenas para o ajuste fino da dispersão de energia. Como vimos anteriormente, a simetria  $\sigma_{xz}$  nos fornece um bom número quântico, de forma que as matrizes para a direção  $\Gamma$ -X ( $k_y = 0$ ) podem ser bloco diagonalizadas nos subespaços  $\sigma_{xz} = \pm i$ .



Para  $\sigma_{xz} = +i$  e uma base ordenada como  $\{|A_1^t, \uparrow\rangle; |A_1^b, \uparrow\rangle; |B_1^t, \uparrow\rangle; |B_1^b, \uparrow\rangle\}$ , obtemos  $H_{+i}^{(S)}$  para o caso simórfico e  $H_{+i}^{(NS)}$  para o não-simórfico:

$$H_{+i}^{(S)} = \begin{pmatrix} \Delta_0 - \alpha_x k_x & +\delta_0 & 0 & +i\delta_2 \\ +\delta_0 & \Delta_0 + \alpha_x k_x & +i\delta_2 & 0 \\ 0 & -i\delta_2 & -\Delta_0 - \beta_x k_x & +\delta_1 \\ -i\delta_2 & 0 & +\delta_1 & -\Delta_0 + \beta_x k_x \end{pmatrix};$$

$$H_{+i}^{(NS)} = \begin{pmatrix} \Delta_0 - \alpha_x k_x & 0 & 0 & -i\delta_3 \\ 0 & \Delta_0 + \alpha_x k_x & +i\delta_3 & 0 \\ 0 & -i\delta_3 & -\Delta_0 - \beta_x k_x & 0 \\ +i\delta_3 & 0 & 0 & -\Delta_0 + \beta_x k_x \end{pmatrix}$$

As Hamiltonianas efetivas para  $\sigma_{xz} = -i$  com a base ordenada como  $\{|A_1^t, \downarrow\rangle; |A_1^b, \downarrow\rangle; |B_1^t, \downarrow\rangle; |B_1^b, \downarrow\rangle\}$  é obtida simplesmente substituindo  $\alpha_x \rightarrow -\alpha_x$  e  $\beta_x \rightarrow -\beta_x$ . No limite semi-infinito,  $\alpha_x$ ,  $\beta_x$  e  $\Delta_0$  são os mesmos que na  $H_\infty$ , enquanto  $\delta_{0,1,2,3} = 0$ . Os desvios entre o modelo semi-infinito e finito, irão ocorrer a medida que reduzirmos o número  $n$  de camadas do empilhamento, onde os termos  $\delta_{0,1,2,3}$  passaram a ser finitos e irão acoplar as dispersões até então lineares, promovendo a hibridização dos estados com o mesmo auto-valor ( $\sigma_{xz} = \pm i$ ) e consequentemente induzindo os gaps esquematizados nas figuras 6.13A e B, os quais também são verificados nos cálculos da DFT (figura 6.4).

simórfico

não-simórfico

Plot 3D

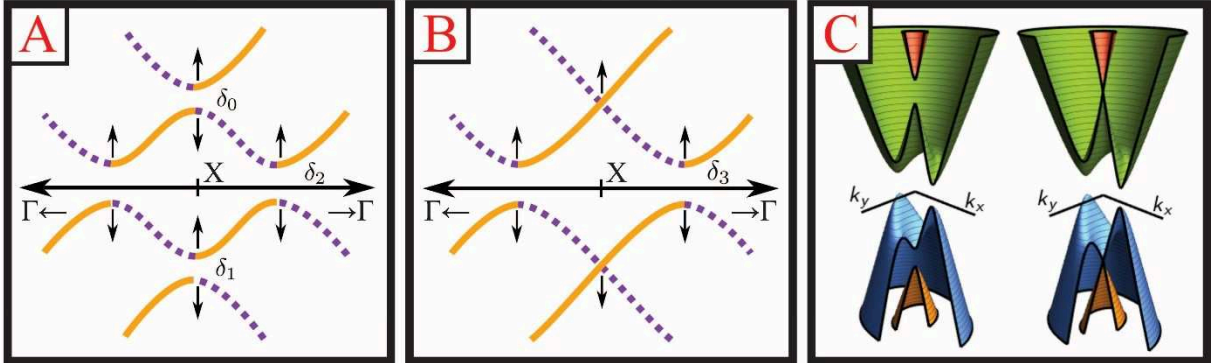


Figura 6.13: Dispersão de energia ao longo da direção  $\Gamma$ -X- $\Gamma$  ( $k_y = 0$ ) para os empilhamentos (A) simórficos e (B) não-simórficos dentro do subespaço  $\sigma_{xz} = +i$ . Devido ao empilhamento finito e ao fato dos estados possuírem um mesmo auto-valor  $+i$ , as soluções semi-infinitas das camadas superior (lilás, tracejada) e inferior (laranja, sólida) hibridizam, produzindo os anticrossing  $\delta_{0,1,2,3}$ . As setas indicam como cada  $\delta_j$  se abre quando o número de camadas é reduzido. Estes estados são degenerados com o subespaço  $\sigma_{xz} = -i$ . (C) Dispersões de energia no plano  $k_x k_y$  em torno do ponto-X, extraídos do modelo efetivo para os empilhamentos simórfico e não-simórfico, respectivamente.

Por meio dessas Hamiltonianas, obtemos que o gap de energia sobre o ponto-X para o caso simórfico (adotando-se  $\delta_1 \cong \delta_0$ ) e não-simórfico, são dados respectivamente por:

$$\Delta E_X^{(S)} \approx -2\sqrt{\Delta_0^2 + \delta_2^2} + 2\delta_0 \text{ e } \Delta E_X^{(NS)} = -2\sqrt{\Delta_0^2 + \delta_3^2}$$

Ao efetuarmos uma comparação entre as Hamiltonianas efetivas obtidas para os empilhamentos finitos com o cálculo das estruturas de bandas por primeiros princípios

apresentados nas figuras 6.4 e 6.13, obtemos uma explicação para os diferentes comportamentos quanto a dispersão de energia dos empilhamentos ímpares e pares, principalmente quando diminuimos o número  $n$  de camadas. Ao reduzirmos a altura de empilhamento, os gaps  $\delta_{0,1,2,3}$  devem se abrir como indicado pelas setas nas figuras 6.13 A e B, de forma a reproduzir o comportamento obtido por primeiros princípios.

Começamos nossa análise pelo limite semi-infinito ( $n \rightarrow \infty$ ) onde  $\delta_0/\delta_1 \rightarrow 0$ , como o caráter do empilhamento é governado pela topologia do bulk 3D de SnTe, neste limite nos encontramos em um regime não-trivial o qual é caracterizado por  $\Delta E_X^{(S)} < 0$ . Entretanto, ao reduzimos o número de camadas, os efeitos de hibridização começam a aparecer de forma que  $\delta_0$  e  $\delta_1$  aumentam. Pelo cálculo da DFT, vimos que uma transição ocorre entre  $n = 13 \rightarrow n = 9$  acompanhando de um fechamento do gap de energia sobre o ponto- $X$  em  $n = 11$ . Em nosso modelo, este cruzamento ocorre ao fazermos  $\delta_1 \cong \delta_0 = \sqrt{(\Delta_0^2 + \delta_2^2)}$  de forma que  $\Delta E_X^{(S)} = 0$ . Abaixo de  $n = 11$ ,  $\delta_0$  e  $\delta_1$  devem aumentar ainda mais, fazendo com que  $\Delta E_X^{(S)}$  mude de sinal e o sistema se encontre no regime trivial.

Quanto a transição que observamos nos cálculos de DFT entre  $n = 3 \rightarrow n = 1$ , ela é mais sutil. Na verdade, para uma única monocamada, a definição de superfícies superior e inferior torna-se sem sentido. Em vez disso, para entender essa transição, primeiro iremos investigar o comprimento de penetração dos estados no bulk 3D de SnTe. A partir da figura 4.4C, estimamos o gap no bulk em torno do ponto  $L$  como sendo  $E_g \sim 0.11\text{eV}$  e a velocidade de Fermi  $v_F \sim 2\text{eV}\text{\AA}$ , o comprimento de penetração desse estado pode ser estimado pela relação  $\lambda \sim \hbar v_F/E_g$ , o qual nos fornece  $\lambda \cong 18\text{\AA}$  ou  $n \cong 6$  camadas. Dessa forma, a hibridização entre estados localizados em superfícies opostas tornar-se relevante, para empilhamentos cuja altura seja  $\lesssim 4\lambda$  ou  $n \lesssim 24$  camadas, estando em acordo com a evolução do gap na figura 6.4.

Portanto, para  $n \gtrsim 6$  podemos assumir que os estados de superfícies opostas hibridizam, mas não chegam até a superfície oposta. Isso valida o nosso modelo e a imagem de hibridização da figura 6.13. No entanto, para  $n \lesssim 6$  os comprimentos dos estados são maiores que o próprio empilhamento, indo além do nosso modelo. No entanto, a imagem de hibridização nos diz que o sistema simórfico se encontra em um regime trivial ( $\Delta E_X^{(S)} > 0$ ) para  $n \leq 11$ . Adicionalmente, sabemos que a monocamada se encontra no regime topológico TCI 2D. Portanto, uma segunda transição deve ocorrer em algum lugar entre  $n = 11 \rightarrow n = 1$ . As figuras 6.4-6.6 obtidas por primeiros princípios, mostram que isso ocorre entre  $n = 3 \rightarrow n = 1$ .

Estas transições de fase para o empilhamento simórfico, também podem ser analisadas ao investigarmos as IRREPs que compõem nossos estados de superfície. Através da análise de

simetria efetuada anteriormente, constatamos que os estados de superfície provenientes da base  $A_1$  correspondem a seguinte combinação de IRREPs ( $A_g \oplus B_{2g}$ ) do grupo  $D_{2h}$ , enquanto os estados provenientes da base  $B_1$  correspondem a ( $B_{1u} \oplus B_{3u}$ ). Estas IRREPs são caracterizadas respectivamente por um auto-valor do operador de inversão par e ímpar, de forma que podemos utilizar esta informação para caracterizar as transições de fase topológicas como mostrado na figura 6.14A, os quais correspondem ao cruzamento de estados de superfície pertencentes a IRREPs distintas. Além disso, utilizando o modelo efetivo, calculamos o número espelho de Chern  $n_M$  como uma função do sinal do gap, onde encontramos  $N_m = 2$  para  $\Delta E_X^{(S)} < 0$  e  $N_m = 0$  para  $\Delta E_X^{(S)} > 0$ , o qual é mostrado pelo código de cores na figura 6.14A.

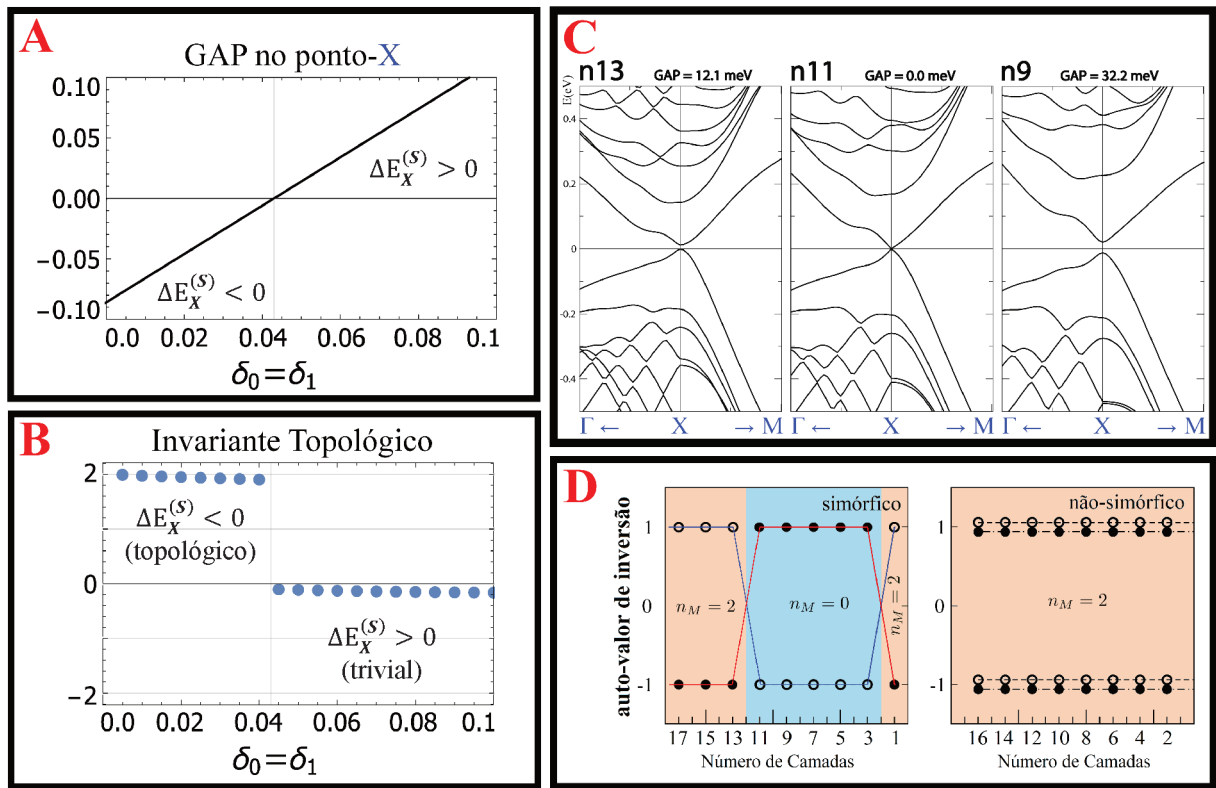


Figura 6.14: Gap sobre o ponto-X (A) e Invariante Topológico (B) obtidos pelo modelo finito para o caso simórfico em função dos termos  $\delta_0/\delta_1$  de hibridização. (C) Dispersão de energia obtida por DFT para o intervalo de  $n13 \rightarrow n9$ , aonde observamos um fechamento do gap sobre  $n11$ , caracterizando a transição de fase. (D) Além do invariante topológico, as transições de fase são acompanhadas por uma mudança de ordenamento do auto-valor de inversão, uma vez que os estados de superfície tanto da monocamada quanto do bulk de SnTe correspondem a IRREPs com auto-valores de inversão distintos. Auto-valores de "inversão" dos estados ocupados mais elevados (círculos sólidos) e os mais baixos desocupados (círculos vazios) obtidos dos dados DFT. Para o caso simórfico, o número espelho de Chern  $N_m$  é indicado pelas cores ao fundo, evidenciam duas transições de fase. Em contrapartida, para o empilhamento não-simórfico, a degenerescência quádrupla sobre o ponto-X evita qualquer transição de fase.

Com relação ao empilhamento não-simórfico, temos que para  $n$  grande, sua estrutura eletrônica se mostra indistinguível do empilhamento simórfico, uma vez que estamos entrando no regime semi-infinito, onde os efeitos de tamanho finito desaparecem à medida que os estados de superfície tornam-se divididos espacialmente [compare as bandas para  $n = 59$  e  $n = 60$  na figura 6.7]. Desta forma, analogamente ao empilhamento simórfico, para  $n$  grande o

empilhamento não-simórfico se encontram no regime TCI 3D caracterizado por  $\Delta E_X^{(NS)} < 0$ . Como argumentamos anteriormente, neste sistema não verificamos nenhuma transição de fase, em função da degenerescência quadrupla imposta por sua simetria não-simórfica. Além disso, olhando-se para as IRREPs de seus estados de superfície, vemos que cada conjunto de estados acima e abaixo do nível de Fermi, possuem auto-valores de inversão pares e ímpares, e como ilustrado na figura 6.14B novamente nenhuma transição é observada. Uma vez que não ocorrem transições de fase, concluímos que seu número espelho de Chern é sempre  $N_m = 2$ , ou seja, o sistema sempre estará contido em uma fase não-trivial.

## 6.3 Conclusão Parcial

Neste capítulo analisamos os empilhamentos de SnTe, investigando como sua topologia se comporta ao transitarmos de um sistema predominantemente bidimensional para um sistema tridimensional, ao aumentarmos a espessura do sistema de uma até  $N$  monocamadas. Além disso, analisamos a correspondente variação do confinamento quântico, o qual introduz uma alteração no gap de energia, sendo este um importante fator em aplicações tecnológicas. De forma similar as nanofitas de PbSe, esse sistema pode ser classificado como pertencente a um grupo espacial de simetria simórfica ou não-simórfica dependendo da altura de empilhamento.

Em conclusão, mostramos que a estrutura de bandas dos empilhamentos simórfico e não-simórfico evoluem diferentemente como uma função do número  $n$  de camadas. Onde as diferenças quanto ao gap de energia e a dispersão das bandas, ocorrem principalmente para o limite de pequenos valores de  $n$ . Verificamos que devido aos efeitos de tamanho finito, os estados topológicos situados em superfícies opostas hibridizam de formas diferentes em cada caso, produzindo gaps distintos.

Esta constatação ilustra, como o específico grupo de simetria de uma amostra de tamanho finito é essencial para compreendermos suas propriedades dentro da escala nanométrica. Nesse contexto, os trabalhos publicados até o momento sobre os empilhamentos das monocamadas (001) de SnTe, ou ignoram completamente a análise dos empilhamentos não-simórficos ou simplesmente não fazem distinção com o empilhamento simórfico. Como demonstramos, para pequenas alturas de empilhamento torna-se crucial diferenciar e entender as diferenças existentes na estrutura eletrônica e na topologia entre essas duas classes, conhecimento este que será de extrema importância para a aplicação tecnológica desses materiais, bem como no entendimento de suas propriedades fundamentais.

Novamente demonstramos que a simetria não-simórfica introduz uma degenerescência extra e protegida, o qual evita um gap de hibridização sobre o ponto- $X$ , produzindo assim uma evolução suave do gap como uma função do número  $n$  de camadas. Consequentemente, não existe uma transição de fase neste caso e sua natureza topológica é protegida, mesmo para amostras constituídas por poucas camadas. Em contraste, no empilhamento simórfico todos os cruzamentos dos estados topológicos de superfície abrem gaps de hibridização os quais eliminam as bandas lineares, e duas transições de fase são notadas com a variação do número de camadas.

Uma das transições ocorre em torno de  $n = 11$  devido a uma inversão de banda induzida pela hibridização, enquanto a outra transição ocorre à medida que o sistema se aproxima do

limite bidimensional (monocamada). Nossa imagem de hibridização dependente do grupo espacial fornece uma compreensão clara desses dois casos e combina bem com os dados obtidos pela DFT.

Com este estudo publicamos um segundo artigo intitulado: *Suppressed topological phase transitions due to nonsymmorphism in SnTe stacking*<sup>78</sup>, o qual contou novamente com a colaboração do professor Gerson Ferreira Junior do Instituto de Física da UFU (construção das Hamiltonianas efetivas e aplicação da teoria de grupos).

## Conclusões Gerais

Neste trabalho, demonstramos que embora a classificação topológica dos isolantes permaneça sendo definida como uma propriedade do bulk do sistema, a redução da simetria por meio de um corte para gerar sistemas de menor dimensão como empilhamentos ou nanofitas, bem como as características de suas terminações, desempenham um papel fundamental nas propriedades dos estados topologicamente protegidos.

Utilizando-se de Hamiltonianos modelos baseados em Teoria de Grupos juntamente com cálculos de primeiros princípios, descobrimos uma proteção topológica adicional em alguns dos sistemas analisados. Esta proteção ocorre devido a simetria não-simórfica presente em nanofitas de PbSe e nos empilhamentos de SnTe composto por um número par de camadas. Como resultado destas simetrias há o aparecimento de robustos cruzamentos próximos ao nível de Fermi, mesmo para dimensões com alto confinamento eletrônico. Essas proteções garantem cruzamentos sem gap, permitindo com que as propriedades topológicas possam ser exploradas em dispositivos de nano-escala. Essas proteções não-simórficas, não podem ser previstas pela classificação topológica do bulk cuja simetria é simórfica.

Em relação ao SnTe, analisamos ainda os efeitos de tamanho finito sobre as características topológicas dos empilhamentos. Uma importante constatação deste estudo, é que nos empilhamentos compostos por um número par de camadas, a simetria não-simórfica evita uma transição de fase topológica à medida que a dimensionalidade do sistema é reduzida, de forma a proteger sua topologia não-trivial independente da altura de empilhamento, o qual não ocorre nos empilhamentos simórficos compostos por um número ímpar de camadas.

Este estudo evidencia como a dimensionalidade de um sistema bem como seu correspondente grupo de simetria, são fatores importantes para a aplicabilidade destes materiais, principalmente quando o limite de nano-escala é atingido. Verificamos que a adição de uma única camada, pode introduzir uma grande modificação na dispersão de energia ao nível de Fermi, principalmente quando distintas terminações atômicas são obtidas. Quando as terminações são similares, mas distintos grupos espaciais são obtidos, então diferentes comportamentos tanto da estrutura eletrônica quanto da topologia são visualizados à medida que o confinamento cresce, gerando distintos efeitos de tamanho finito.

Verificamos que a construção de Hamiltonianas baseada na Teoria de Grupos juntamente com cálculos de primeiros princípios é uma ferramenta adequada para o estudo de propriedades estruturais, topológicas e eletrônicas. Acreditamos que esta metodologia possa ser estendida a outros sistemas confinados, onde a redução do tamanho introduz distintos grupos espaciais.

## Referências

1. Ando, Y. & Fu, L. Topological Crystalline Insulators and Topological Superconductors: From Concepts to Materials. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **6**, 361–381 (2015). <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031214-014501>
2. Hasan, M. Z. & Kane, C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045–3067 (2010). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>
3. Kane, C. L. & Mele, E. J. Z<sub>2</sub> Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.146802>
4. Taherinejad, M., Garrity, K. F. & Vanderbilt, D. Wannier center sheets in topological insulators. *Phys. Rev. B* **89**, 115102 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.115102>
5. Bernevig, B. A., Hughes, T. L. & Zhang, S.-C. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. *Science (80-. )*. **314**, 1757–1761 (2006). <https://doi.org/10.1126/science.1133734>
6. Hsieh, D. *et al.* A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature* **452**, 970–974 (2008). <https://doi.org/10.1038/nature06843>
7. Kosterlitz J. M.; Thouless D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J. Phys.* **6**, (1973). <https://doi.org/10.1088/0022-3719/6/7/010>
8. Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P. & den Nijs, M. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405–408 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.405>
9. Haldane, F. D. M. Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the ‘Parity Anomaly’. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015–2018 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2015>
10. Kohmoto, M. Topological invariant and the quantization of the Hall conductance. *Ann. Phys. (N. Y.)*. **160**, 343–354 (1985). [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(85\)90148-4](https://doi.org/10.1016/0003-4916(85)90148-4)
11. Kane, C. L. & Mele, E. J. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.226801>
12. Bernevig, B. A. & Zhang, S.-C. Quantum Spin Hall Effect. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.106802>
13. König, M. *et al.* Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells. *Science (80-. )*. **318**, 766–770 (2007). <https://doi.org/10.1126/science.1148047>
14. Zhang, H. *et al.* Topological insulators in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.* **5**, 438–442 (2009). <https://doi.org/10.1038/nphys1270>
15. Fu, L., Kane, C. L. & Mele, E. J. Topological Insulators in Three Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.106803>



16. Fu, L. & Kane, C. L. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045302>
17. Ando, Y. Topological Insulator Materials. *J. Phys. Soc. Japan* **82**, 102001 (2013). <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.102001>
18. Belopolski, I. *et al.* A novel artificial condensed matter lattice and a new platform for one-dimensional topological phases. *Sci. Adv.* **3**, e1501692 (2017). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501692>
19. Senthil, T. Symmetry-Protected Topological Phases of Quantum Matter. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **6**, 299–324 (2015). <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031214-014740>
20. Fu, L. Topological Crystalline Insulators. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 106802 (2011). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.106802>
21. Hsieh, T. H. *et al.* Topological crystalline insulators in the SnTe material class. *Nat. Commun.* **3**, 982 (2012). <https://doi.org/10.1038/ncomms1969>
22. Tanaka, Y. *et al.* Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe. *Nat. Phys.* **8**, 800–803 (2012). <https://doi.org/10.1038/nphys2442>
23. Wrasse, E. O. & Schmidt, T. M. Prediction of Two-Dimensional Topological Crystalline Insulator in PbSe Monolayer. *Nano Lett.* **14**, 5717–5720 (2014). <https://doi.org/10.1021/nl502481f>
24. Liu, J., Qian, X. & Fu, L. Crystal Field Effect Induced Topological Crystalline Insulators In Monolayer IV–VI Semiconductors. *Nano Lett.* **15**, 2657–2661 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00308>
25. Kittel, C. *Introdução a Física do Estado Sólido*. (Guanabara Dois S. A., 1978).
26. Shen, S.-Q. *Topological Insulators: Dirac Equation in Condensed Matters*. **174**, (Springer Berlin Heidelberg, 2012). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-32858-9>
27. NAKAHARA, M. *GEOMETRY, TOPOLOGY AND PHYSICS*. (Institute of Physics Publishing, 2003).
28. Avron, J. E., Osadchy, D. & Seiler, R. A Topological Look at the Quantum Hall Effect. *Phys. Today* **56**, 38–42 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1611351>
29. John, S. jun. *Modern Quantum Mechanics Revised Edition*. (Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1994).
30. Klitzing, K. v., Dorda, G. & Pepper, M. New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494–497 (1980). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.494>
31. von Klitzing, K. The quantized Hall effect. *Rev. Mod. Phys.* **58**, 519–531 (1986). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.58.519>
32. Pokrovsky, V. L. Landau and modern physics. *Physics-Uspexhi* **52**, 1169–1176 (2009). <https://doi.org/10.3367/UFNe.0179.200911j.1237>

33. L. D. Landau. *Collected Papers*. (1965).
34. Laughlin, R. B. Quantized Hall conductivity in two dimensions. *Phys. Rev. B* **23**, 5632–5633 (1981). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5632>
35. Murakami, S., Nagaosa, N. & Zhang, S.-C. Spin-Hall Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156804 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.156804>
36. Qi, X.-L. & Zhang, S.-C. The quantum spin Hall effect and topological insulators. *Phys. Today* **63**, 33–38 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3293411>
37. Fu, L. & Kane, C. L. Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096407 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.096407>
38. Ballentine, L. E. *Quantum Mechanics*. (WORLD SCIENTIFIC, 1998). <https://doi.org/10.1142/3142>
39. Moore, J. E. & Balents, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Phys. Rev. B* **75**, 121306 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.121306>
40. Wu, C., Bernevig, B. A. & Zhang, S.-C. Helical Liquid and the Edge of Quantum Spin Hall Systems. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106401 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.106401>
41. Weinberg, S. *The Quantum Theory of Fields*. (Cambridge University Press, 1995). <https://doi.org/10.1017/CBO9781139644167>
42. Qi, X.-L. & Zhang, S.-C. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057–1110 (2011). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1057>
43. Shen, S.-Q. *Topological Insulators*. **174**, (Springer Berlin Heidelberg, 2012). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-32858-9>
44. Xiao, D., Chang, M.-C. & Niu, Q. Berry phase effects on electronic properties. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1959–2007 (2010). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1959>
45. Berry, M. V. Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **392**, 45–57 (1984). <https://doi.org/10.1098/rspa.1984.0023>
46. Thouless, D. J. Quantization of particle transport. *Phys. Rev. B* **27**, 6083–6087 (1983). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.6083>
47. Resta, R. & Vanderbilt, D. Theory of Polarization: A Modern Approach. in *Physics of Ferroelectrics* 31–68 (Springer Berlin Heidelberg, 2007). [https://doi.org/10.1007/978-3-540-34591-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-540-34591-6_2)
48. King-Smith, R. D. & Vanderbilt, D. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B* **47**, 1651–1654 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.1651>
49. Fu, L. & Kane, C. L. Time reversal polarization and a Z<sub>2</sub> adiabatic spin pump. *Phys. Rev. B* **74**, 195312 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195312>

50. Eisberg, R.; Resnick, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. (Elsevier, 1979).
51. Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; COUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. (Livraria da Física, 2004).
52. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **389**, 457–484 (1927). <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
53. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
54. Morgon, N. H.; Custodio K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. (Livraria da Física, 2007).
55. Parr, R. G.; Yang, W. *Density functional theory of atoms and molecules*. (Oxford University Press, 1989).
56. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
57. Kohn, W. & Sham, L. J. Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **137**, A1697–A1705 (1965). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1697>
58. Taylor, P. L.; Heinonen, O. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. (Cambridge University Press, 2002). <https://doi.org/10.1017/CBO9780511998782>
59. Perdew, J. P. & Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 5048–5079 (1981). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
60. Ceperley, D. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions. *Phys. Rev. B* **18**, 3126–3138 (1978). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.3126>
61. Ceperley, D. M. & Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569 (1980). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
62. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
63. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Física do Estado Sólido*. (Cengage Learning, 2011).
64. Pureur, P. *Estado Sólido*. (Instituto de Física – UFRGS, 2001).
65. Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993–2006 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>
66. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>

67. Singh, D. J.; Nordstrom, L. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. (Springer, 2006). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-29684-5>
68. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
69. Fazzio, A.; Watari, K. *Introdução à Teoria de Grupos: com aplicações em moléculas e sólidos*. (Editora UFSM, 1998).
70. Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Jorio, A. *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. (Springer, 2007).
71. Tinkham, M. *Group Theory and Quantum Mechanics*. (Dover Publications, Inc., 2003).
72. Koster, G. *Space Groups and Their Representations*. (Academic Press, 1957). [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60103-4](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60103-4)
73. Winkler, R. *Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*. **191**, (Springer Berlin Heidelberg, 2003). <https://doi.org/10.1007/b13586>
74. Araújo, A. L., Wrasse, E. O., Ferreira, G. J. & Schmidt, T. M. Topological nonsymmorphic ribbons out of symmorphic bulk. *Phys. Rev. B* **93**, 161101 (2016). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.161101>
75. Wang, Y. J. *et al.* Nontrivial spin texture of the coaxial Dirac cones on the surface of topological crystalline insulator SnTe. *Phys. Rev. B* **87**, 235317 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.235317>
76. Liu, J. *et al.* Spin-filtered edge states with an electrically tunable gap in a two-dimensional topological crystalline insulator. *Nat. Mater.* **13**, 178–183 (2014). <https://doi.org/10.1038/nmat3828>
77. Ozawa, H., Yamakage, A., Sato, M. & Tanaka, Y. Topological phase transition in a topological crystalline insulator induced by finite-size effects. *Phys. Rev. B* **90**, 045309 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.045309>
78. Araújo, A. L., Ferreira, G. J. & Schmidt, T. M. Suppressed topological phase transitions due to nonsymmorphism in SnTe stacking. *Sci. Rep.* **8**, 9452 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27827-x>