

Felipe David Crasto de Lima

*Simulação computacional aplicada à física
dos materiais: fases topológicas em
sistemas 2D.*

Uberlândia

2020

Felipe David Crasto de Lima

*Simulação computacional aplicada à física
dos materiais: fases topológicas em
sistemas 2D.*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Roberto Hiroki Miwa

Co-orientador:

Prof. Gerson Ferreira Junior

INSTITUTO DE FÍSICA - UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Uberlândia

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

L732 Lima, Felipe David Crasto de, 1991-
2020 Simulação computacional aplicada à física dos materiais: fases
topológicas em sistemas 2D [recurso eletrônico] / Felipe David
Crasto de Lima. - 2020.

Orientador: Roberto Hiroki Miwa.

Coorientador: Gerson Ferreira Junior.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.446>

Inclui bibliografia.

1. Física. I. Miwa, Roberto Hiroki, 1964-, (Orient.). II. Ferreira
Junior, Gerson, 1982-, (Coorient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpqfisica@ufu.br

**ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO**

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Tese de Doutorado				
Data:	Vinte de maio de 2020	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula do Discente:	11623FIS001				
Nome do Discente:	Felipe David Crasto de Lima				
Título do Trabalho:	Simulação computacional aplicada à física dos materiais: fases topológicas em sistemas 2D				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Estrutura eletrônica e simulações computacionais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Simulação Computacional Aplicada à Sistemas 1D e 2D: Estabilidade Estrutural, Transporte Eletrônico, Fases Topológicas e a Interação com Superfícies Sólidas.				

Reuniu-se, por meio de Vídeo conferência, a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Alexandre Marletta - PPFIS/UFU; Augusto Miguel Alcalde Milla - PPFIS/UFU; Adalberto Fazzio - USP/SP; Pedro Paulo de Melo Venezuela - UFF/RJ e Roberto Hiroki Miwa - PPFIS/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Roberto Hiroki Miwa, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Hiroki Miwa, Professor(a) do Magistério Superior**, em 21/05/2020, às 08:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Paulo de Mello Venezuela, Usuário Externo**, em 21/05/2020, às 09:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Marletta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 21/05/2020, às 11:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Augusto Miguel Alcalde Milla, Membro de Comissão**, em 21/05/2020, às 12:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adalberto Fazzio, Usuário Externo**, em 21/05/2020, às 14:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2049227** e o código CRC **8147283E**.

Agradecimentos

À minha família pelo apoio e carinho

Às agências FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo financiamento da pesquisa

Aos centros computacionais CENAPAD-SP e LNCC-SDumont (ScarMat2)

E finalmente aos meus orientadores Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa, Prof. Dr. Gerson Ferreira Junior, Prof. Dr. Anderson Janotti e Prof. Dr. Eric Suarez Morell pelas oportunidades e paciência.

Resumo

Ao longo deste trabalho serão exploradas novas redes bidimensionais construídas a partir da ladrilhagem Arquimediana do plano, sendo caracterizadas suas estruturas de bandas e fases Hall quânticas de *spin*. Utilizando uma combinação de teoria do funcional da densidade e Hamiltonianos efetivos, explorou-se realizações materiais das redes de Arquimedes. Primeiramente, focando na rede de kagome, foi predito a existência de fase Hall quântica anômala em materiais organometálicos magnéticos. Ainda mais, tomando o seu análogo com simetria de reversão temporal, i.e., efeito Hall quântico de *spin*, foi incluído um grau de liberdade adicional para o controle das propriedades eletrônicas em redes organometálicas, a saber, o seu empilhamento em multicamadas. Neste sistema empilhado a localização dos estados topológicos de borda é controlado através de um campo elétrico externo. Ainda dentro do escopo das redes de Arquimedes, mostramos sua realização material em um alótropo de boro. Este material apresenta estados de Dirac linearmente dispersivos em um subespaço formado por um pseudospin dos orbitais p_x/p_y . Neste caso, mostramos o comportamento hélico deste pseudospin orbital, i.e., sua direção vinculada à direção do momento; um quadro análogo aos estados de superfície de isolantes topológicos tridimensionais. Na sequência, considerando-se sistemas de bicamadas, estudamos as formas das texturas orbitais em função da quiralidades das camadas empilhadas e o efeito de um elétrico externo.

Por fim explorou-se a construção de redes com pontos de alta-degenerescência, as quais não são previstas pelos grupos de simetria espacial. Aqui mostrou-se que simetrias de permutação de pares estabilizam tais pontos, sendo os mesmo observados em algumas redes de Arquimedes e outras redes 3D. Encontramos os ingredientes mínimos para a construção de tais redes, onde a sua realização experimental foi explorada no design de redes metálicas sobre a superfície do carvão de silício oxidado, onde consideramos uma fase ordenada de sílica que é observada experimentalmente. Neste sistema os orbitais s dos metais de pós-transição dão origem a estados de superfície localizados exatamente no gap semicondutor do substrato.

Palavras-chave: materiais 2D, efeito Hall quântico de *spin*, fases topológicas, textura orbital.

Abstract

Throughout this work we explore new two-dimensional lattices constructed from the Archimedean tiling of the plane, characterizing its band structure and topological quantum spin Hall phases. As a proof of principle, within a combination of density functional theory and effective Hamiltonians, we have explored the material realization of Archimedean lattices. First, focusing in the kagome lattice, we predict within magnetic metal-organic frameworks the arising of quantum anomalous Hall effects. Additionally, from the time reversal symmetric counterpart, i.e. quantum spin Hall effect, we include a new multilayer degree of freedom into the control of metal-organic frameworks electronic properties. Within this multilayer system a layer localization effect of the topological states can be controlled through an external electric field. Focusing in a different Archimedean lattice, we show its material realization in a two-dimensional boron allotrope. This material presents linear dispersive Dirac fermions in a p_x/p_y orbital pseudospin subspace. Here we show a helical behavior of these orbital pseudospinors, i.e., its direction locked with the momentum direction, in an analogous way as the three dimensional topological insulator surface states. Furthermore, by adding a layer degree of freedom in addition to the orbital one, i.e., stacking of borophene bilayers, allows a control of the orbital texture by engineering the stacking order and external electric field.

Lastly, we explored the construction of high-degeneracy points, which are not predicted by space-group symmetries. Here we show that pair permutation symmetries stabilizes such points, which are present in two Archimedean lattices, but also in other 3D lattices. We have found the recipe for constructing such lattices, where its experimental realization was proposed in metal lattices designed over silicon carbide surface oxidized by an ordered silica phase. In such systems, the post-transition metals s orbitals give rise to surface states localized neatly within the substrate's semiconducting energy gap.

Keywords: 2D materials, quantum spin Hall effect, topological phases, orbital texture.

Sumário

Resumo	p. 1
Abstract	p. 2
Lista de Figuras	p. 7
Lista de Tabelas	p. 14
1 Introdução	p. 15
1.1 Materiais bidimensionais e fases topológicas	p. 15
1.2 Interesses e Aplicações	p. 17
1.3 O papel da simulação computacional	p. 18
2 Metodologia	p. 20
2.1 Teoria do funcional da densidade	p. 21
2.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	p. 22
2.1.2 As equações de Kohn-Sham	p. 22
2.2 Modelo de ligação forte: uma abordagem simplificada do problema eletrônico	p. 25
2.3 Fases topológicas/efeito Hall quântico	p. 28
2.3.1 Fase de Berry	p. 29
2.3.2 Condutância do efeito Hall quântico e o número de Chern	p. 32
2.3.3 Polarização elétrica sob uma evolução adiabática cíclica	p. 35
2.3.4 Simetria de reversão temporal e índice \mathbb{Z}_2	p. 36
3 Redes de Arquimedes	p. 41

3.1	Introdução às redes de Arquimedes	p. 41
3.2	Estrutura eletrônica das redes de Arquimedes	p. 43
3.3	Efeito Hall quântico de <i>spin</i> em nanofitas.	p. 46
3.4	Realização das redes de Arquimedes	p. 48
4	Rede de kagome em estruturas organometálicas	p. 51
4.1	Efeito Hall quântico anômalo	p. 51
4.1.1	Análise qualitativa da anisotropia magnética	p. 53
4.1.2	Estrutura eletrônica	p. 55
4.1.3	Caracterização do EHQA	p. 56
4.1.4	Interface (MC ₄ S ₄) ₃ /grafeno e o controle do nível de Fermi	p. 58
4.2	Efeito Hall quântico de <i>spin</i>	p. 60
4.3	Controle dos estados topológicos em multicamadas	p. 62
4.3.1	Bicamadas	p. 62
4.3.2	Generalização para múltiplas camadas	p. 68
4.3.3	Obtenção do modelo TB para descrever os estados de borda	p. 74
4.3.4	Estados de borda para empilhamento finito	p. 76
4.3.5	Estados de borda no empilhamento infinito	p. 78
5	Borofeno quiral	p. 80
5.1	Revisão	p. 80
5.2	Monocamadas	p. 82
5.3	Bicamadas	p. 85
6	Pontos de alta degenerescência	p. 90
6.1	Simetria de permutação	p. 90
6.2	Construção de redes	p. 91
6.3	Estrutura de bandas e pontos de alta degenerescência	p. 93

6.3.1	Sistemas robustos à interações de longo alcance	p. 96
6.3.2	Quebra das degenerescências	p. 97
6.4	Metais encapsulados em $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$	p. 98
6.4.1	Construção das redes	p. 102
6.4.2	Estrutura de bandas	p. 103
7	Conclusões	p. 106
	Referências Bibliográficas	p. 108
	Apêndice A – Simetria de reversão temporal	p. 124
	Apêndice B – Modelos simples para efeito Hall	p. 126
B.1	Efeito Hall quântico inteiro	p. 126
B.2	Efeito Hall quântico de <i>spin</i>	p. 129
	Apêndice C – Redes de Arquimedes	p. 133
C.1	$(3, 12^2)$	p. 133
C.2	$(4, 6, 12)$	p. 135
C.3	$(4, 8^2)$	p. 136
C.4	$(3, 4, 6, 4)$	p. 137
C.5	$(3, 6, 3, 6)$	p. 139
C.6	$(3^4, 6)$	p. 140
C.7	$(3^2, 4, 3, 4)$	p. 141
C.8	$(3^3, 4^2)$	p. 142
	Apêndice D – Lista de Produções Bibliográficas e Conquistas	p. 143
D.1	Artigos vinculados à tese	p. 143
D.2	Artigos produzidos em colaboração	p. 144
D.3	Viagem de estudos	p. 144

D.4	Apresentação de trabalhos e participação em eventos	p. 145
D.5	Prêmios destaques e entrevistas	p. 145

Lista de Figuras

1.1	Os tipos mais comuns de materiais 2D esfoliáveis dos homólogos 3D [1]. . .	p. 16
1.2	Algumas propriedades de materiais 2D [2].	p. 18
2.1	Superfícies de uma esfera (a) e toro (b).	p. 29
2.2	Representação de uma estrutura de bandas com bandas relacionadas em pares de Kramers de mesma cor e degeneradas nos pontos $k = 0, \pm G_1/2$ [3].	p. 37
3.1	As 11 redes de Arquimedes.	p. 42
3.2	Estrutura de bandas para as redes de Arquimedes com $\alpha = 20 d_{pv}$ (a1)-(h1) e $\alpha = 3 d_{pv}$ (a2)-(h2). Indicado nos gráficos estão as bandas <i>flat</i> (BCF), parcialmente <i>flat</i> (BPF), pontos de Dirac (PD) e pontos de alta degenerescência (PAD).	p. 44
3.3	(a1)-(h1) Estrutura de banda para as redes de Arquimedes com consideração do acoplamento <i>spin</i> -órbita. Projeção dos estados de borda em uma nanofita, onde a cor azul (vermelho) indicam contribuição do valor médio de <i>spin</i> $\langle S_z \rangle$ positivo (negativo).	p. 47
3.4	Invariante topológico \mathbb{Z}_2 para diferentes números de ocupação das bandas pares de Kramers. O número de ocupação define o número de pares de bandas ocupadas começando pelas de menor energia.	p. 48
3.5	Dispersão de fônons (a1)-(c1) e orbitais projetados sob a estrutura de bandas (a2)-(c2) para as redes de carbono (a) $(3, 12^2)$, (b) $(4, 6, 12)$ e (c) $(4, 8^2)$. Nos painéis esquerdos também é mostrado o mapa da densidade de carga no plano, onde vermelho (azul) indicam regiões de alta (baixa) densidade.	p. 50
4.1	(a) Estrutura atômica do organometálico $(MC_4S_4)_3$, com o átomo do metal em roxo, carbono em marrom, enxofre em laranja. (b) Centros metálicos formam uma rede de kagome, com os sítios ocupados pela molécula mostrada em (c).	p. 52

- 4.2 Densidade de estados projetada dos orbitais $d_{xz} + d_{yz}$ (a1)-(c1), $d_{xy} + d_{x^2-y^2}$ (a2)-(c2) e d_{z^2} (a3)-(c3) onde valores positivos (negativos) são para *spin* $|+\rangle$ ($|-\rangle$); densidade de magnetização $m(\vec{r}) = \rho_+(\vec{r}) - \rho_-(\vec{r})$ plotado para densidade de $0,002 \text{ \AA}^{-3}$ (a4)-(c4), para os metais Mn, Fe e Ru, respectivamente. p. 54
- 4.3 (a1)-(a3) Estrutura de bandas sem *spin*-órbita, azul (vermelho) representam *spin* $|+\rangle$ ($|-\rangle$); (b1)-(b3) estrutura de bandas com *spin*-órbita; e (c1)-(c3) projeção dos orbitais atômicos na estrutura de bandas para $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$, $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$, respectivamente. p. 55
- 4.4 Sítios para o modelo TB das rede C-S (a1) e kagome (b1), indicando as respectivas bordas da nanofita. Estrutura de bandas para as rede C-S (a2) e kagome (b2). Estrutura de bandas projetado nos sítios da borda para as nanofitas, onde a largura das linhas indica a contribuição da borda. Nas figuras a escala de cor indica a polariza de *spin* $\langle S_z \rangle$ p. 57
- 4.5 (a) Arranjo atômico da interface $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3/\text{G}$, (b) redistribuição da densidade de carga na formação da interface $\Delta\rho = \rho_{\text{MOF}/\text{G}} - \rho_{\text{MOF}} - \rho_{\text{G}}$, onde amarelo (azul) representam regiões que ganharam (perderam) elétrons com e sem campo elétrico externo. Estrutura de bandas sem *spin*-órbita para $E^{\text{ext}} = 0,0$ (c) e $= 0,32 \text{ eV/\AA}$ (d); e com *spin*-órbita para $E^{\text{ext}} = 0,0$ (e) e $= 0,32 \text{ eV/\AA}$ (f). p. 59
- 4.6 Estrutura de banda para a monocamada de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ (a1) e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$ (b1), com *gap* topológico indicados em (a2) e (b2) respectivamente. Projeção da contribuição dos orbitais na estrutura de bandas para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ (a3) e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$ (b3), onde o tamanho dos círculos é proporcional à contribuição do orbital ϕ para os estados, i.e. $|\langle \phi | n, k \rangle|^2$. Estados de borda para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ (a4) e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$ (b4), onde a cor indica o valor médio $\langle S_z \rangle$ p. 61
- 4.7 (a) sítios de empilhamento das camadas, (b) empilhamento AA, (b) AB, e (c) GH. p. 63

- 4.8 Estrutura de bandas na ausência do acoplamento *spin*-órbita para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ (a1) e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ (b1); estrutura de bandas projetada nos orbitais de cada uma das camadas do $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ (a2) e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ (b2). Estrutura de bandas considerando acoplamento *spin*-órbita (a3) e (b3) para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$, respectivamente. p. 64
- 4.9 Estrutura de banda projetada em cada camada para $E^{\text{ext}} = 0,0$ (a1) e (b1) e $E^{\text{ext}} = 0,1$ (a2) e $E^{\text{ext}} = 0,5 \text{ eV}/\text{\AA}$ (b2), para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$, respectivamente. Mapa da transferência de carga para $E^{\text{ext}} \neq 0$ e distância de equilíbrio $d_0 = 3,6 \text{\AA}$ (a3) e (b3) e para maior distância entre camadas $d_1 = 3,9 \text{\AA}$ (a4) e (b4). As superfícies em (a3)-(a4) e (b3)-(b4) possuem $2 \times 10^6 \text{ e}/\text{\AA}^3$, sendo azul (amarelo) regiões com perda (ganho) de elétrons. Em (c) e (d) mostra-se a contribuição das camadas em cada CBK $|\langle 1L|- \rangle|^2$ (preto e verde) e $|\langle 2L|+ \rangle|^2$ (azul e vermelho), para d_0 e d_1 ; os resultados obtidos através do DFT (modelo) é indicado pelos círculos (linhas sólidas). p. 66
- 4.10 Estrutura de bandas (a) e projeção dos orbitais atômicos sobre a estrutura de bandas (b). Sendo (a1)-(b1) para 1ML, (a2)-(b2) 2ML, (a3)-(b3) 3ML e (a4)-(b4) para o *Bulk*, todos com o empilhamento AA. p. 70
- 4.11 (a) dependência de Δ em relação à distância entre camadas d . Estrutura de bandas para o *bulk* de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ em sua distância de equilíbrio d (b), com um aumento de 2% em d (c), e decréscimo de 2% (d). p. 72
- 4.12 (a) Estrutura de bandas do cálculo de *primeiros princípios* para o empilhamento de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ 5ML. (b) Contribuição para a localização nas camadas de cada estado $(|\phi_{j,\nu}|^2)$ extraídos do DFT e modelo analítico na presença (ausência) de campo elétrico externo no painel esquerdo (direito). (c) Contribuição para a localização $(|\phi_{j,\nu}|^2)$ para modelo analítico para empilhamento $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ 10ML na presença (ausência) de campo elétrico externo no painel esquerdo (direito). p. 74
- 4.13 Comparação das bandas obtidas no modelo TB otimizado com os resultados DFT para o $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ monocamada (a), 2ML (b), 3ML (c) e *bulk* (d). p. 75

- 4.14 Nanofita de multicamada de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ com campo elétrico externo obtido através do modelo TB. (a) Distribuição dos estados de borda para alguns autovalores (ν) sem (com) E^{ext} nos painéis superiores (inferiores). Estados de borda projetados sobre as camadas para $E^{\text{ext}} = 0, 0$ (b), $= 0, 5$ (c), e $1, 0\Delta/d$ (d). Onde, (b1)-(d1) é a estrutura de banda projetada na camada inferior 1L, (b2)-(d2) na camada central 5L, e (b3)-(d3) na camada superior 10L. A barra de cores indica o valor de $\langle S_z \rangle$, e o tamanho da linha é proporcional à contribuição da camada. p. 77
- 4.15 Distribuição dos estados da superfície lateral (SL) (a1), onde a seta tracejada indica as direções periódicas. Zona de Brillouin para o *bulk* e SL (a2). Projeção dos estados de borda *spin* polarizados (b). Zoom mostrando a dispersão das bandas como função de (k_x, k_z) para os estados topológicos próximos da linha X-M (c). Em (d), (e) e (f), são destacados os estados de borda para k_z fixo e variando k_x , como indicado em azul em (a2). Para os gráficos de bandas, o tamanho das linhas é proporcional à contribuição dos sítios da superfície lateral $|\langle SL|n, \mathbf{k}\rangle|^2$, enquanto a escada de cor indica o valor de $\langle S_z \rangle$ p. 79
- 5.1 (a) Variantes quirais do boro na rede de Arquimedes $(3^4, 6)$, C1 e C2 enantiomórficas. (b) Espectro de fônons para a rede C1. p. 81
- 5.2 (a) Estrutura de bandas para o borofeno-C1, (b) densidade de estados projetada sob os orbitais atômicos, (c) densidade de estados em uma escala diferente. p. 83
- 5.3 Textura de pseudospin orbital, obtida através de cálculos de *primeiros-princípios*, para a parte superior do cone de Dirac da Figura 5.2, na estrutura (a) borofeno-C1 e (b) borofeno-C2. Os vetores indicam $\vec{t}(\mathbf{k}) = (\langle \sigma_x \rangle, \langle \sigma_y \rangle)$ e o map de cores a distância em relação ao ponto do cruzamento do cone. p. 84
- 5.4 Estrutura de bandas das bicamadas próximo ao ponto K ao longo de $\vec{q} = (0, q_y)$ sendo obtido pelo modelo (a1)-(f1) e DFT (a2)-(f2). Na ausência (a)/(b) e presença (c)/(d) de campo elétrico para C1-C1/C1-C2 respectivamente. Nos painéis (e)/(f) mostramos os mesmos estados que (c)/(d) no entanto projetado sobre a localização nas camadas. p. 87

- 6.1 Relação entre o Hamiltoniano H_N [Eq. (6.2)], sua representação em um grafo, e o desemaranhamento do grafo em redes periódicas. p. 93
- 6.2 Redes satisfazendo o critério c_1 , (a) kagome, (b) triangular-retangular, (c) quadrada-octogonal, (d) piramidal, (e) snub-hexagonal, (f) tetragonal-cruzada, (g) pirocloro, e (h) octaedral. Os círculos azuis indicam a posição de cada sítio com as linhas pretas a conexão entre primeiros vizinhos, os limites da célula unitária em mostrada em linhas vermelhas. p. 94
- 6.3 Estrutura de bandas para as redes satisfazendo o critério c_1 e interação entre primeiros vizinhos ($\alpha = 30/d_{1V}$). (a) Kagome, (b) triangular-retangular, (c) quadrada-octogonal, (d) piramidal, (e) snub-hexagonal, (f) tetragonal-cruzada, (g) pirocloro, e (h) octaedral. A escala de energia é t/n_1 , onde $t = -1$ é a intensidade da interação entre $1V$, e n_1 o número de $1V$ equivalentes. p. 95
- 6.4 Redes (a1)-(c1), e suas respectivas estruturas de bandas para interação entre $1V$ (a2)-(c2), e considerando interação entre mais vizinhos (a3)-(b3). Onde temos a rede kagome em (a), snub-hexagonal em (b) e quadrada de lados não adjacentes em (c). p. 96
- 6.5 Estrutura de bandas próxima ao ponto Γ para a rede snub-hexagonal com algumas simetrias de permutação $P^{(1k)}$ quebradas. (a) Rede quebrando as simetrias com $k = 2$, (b) $2 \leq k \leq 3$, (c) $2 \leq k \leq 4$, e (d) $2 \leq k \leq 5$. (f) Enumeração das sub-redes com linha pontilhada delimitando a célula de Wigner-Seitz. p. 98
- 6.6 Estrutura de bandas para $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$ passivado com hidrogênio (a1)-(b1) e com o metal encapsulado (M) $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$, $M=\text{Al}$ (a2)-(b2), Ga (a3)-(b3), In (a4)-(b4) e Zn (a5)-(b5). As terminações em carbono, (M) $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$, são mostradas nos painéis (a) e em silício, (M) $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(0001)$, nos painéis (b). p. 100
- 6.7 Simulação para a imagem de STM com altura constante e estados 1 eV abaixo do nível de Fermi, para (M) $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$ em sua rede triangular, com $M=\text{Al}$ (a), Ga (b), In (c) e Zn (d). p. 101

- 6.8 Estrutura de bandas para a rede triangular considerando acoplamento spin-orbital, com o valor médio de spin, perpendicular à ao momento, projetado sobre as bandas, para $(M)Si_2O_5/SiC(000\bar{1})$ (a) e $(M)Si_2O_5/SiC(0001)$ (b), e $M=Al$ (a1)-(b1), Ga (a2)-(b2), In (a3)-(b3) e Zn (a4)-(b4). p. 102
- 6.9 Simulação da image de STM de altura constante para estado ocupados 1 eV abaixo do nível de Fermi, para $(Al)Si_2O_5/SiC(000\bar{1})$ formando as redes do grafeno (a), kagome (b), triangular-retangular (c) e snub-hexagonal (d). p. 103
- 6.10 Estrutura de bandas para as redes em $(M)Si_2O_5/SiC(000\bar{1})$ com $M=Al$ (a), Ga (b), In (c) e Zn (d). Sendo a rede do grafeno (a1)-(d1), kagome (a2)-(d2), triangular-retangular (a3)-(d3), e snub-hexagonal (a4)-(d4). As bandas do metal no gap do $Si_2O_5/SiC(000\bar{1})$ são destacadas em vermelho. p. 104
- 6.11 Estrutura de bandas para as redes em $(M)Si_2O_5/SiC(0001)$ com $M=Al$ (a), Ga (b), In (c) e Zn (d). Sendo a rede do grafeno (a1)-(d1), kagome (a2)-(d2), triangular-retangular (a3)-(d3), e snub-hexagonal (a4)-(d4). As bandas do metal no gap do $Si_2O_5/SiC(0001)$ são destacadas em vermelho. p. 105
- B.1 rede quadrada com linhas pretas sólidas indicando a ligação entre primeiros vizinhos. Setas em azul indicam os vetores de rede, e região sombreada a célula de Wigner-Seitz. p. 126
- B.2 Estrutura de bandas para uma rede quadrada e *hopping* entre primeiros vizinhos. p. 127
- B.3 (a) bandas de energia para uma fita de largura $40a$ na ausência (a1) e presença (a2) de campo magnético externo, (b) zoom das bandas mostrando os platos associados aos níveis de Landau. (c) Bandas projetadas sob os sítios das bordas 1 e 2 (B_1 e B_2), onde o tamanho de cada ponto é associado à contribuição $|\langle B_i | n, k \rangle|^2$ e a cor indica a localização em cada borda, i.e. $|\langle B_1 | n, k \rangle|^2 - |\langle B_2 | n, k \rangle|^2$ p. 129
- B.4 Rede cristalina kagome, círculos vermelhos mostram os três sítios não equivalentes (A, B e C), onde as linhas tracejadas indicam a célula unitária, linhas contínuas (azul) indicam a ligação entre primeiros vizinhos, e em verde os vetores de rede. p. 130
- B.5 Estrutura de bandas com $\lambda = 0$ (a) e $\lambda = 0,003t$ (b). Evolução dos centros de Wannier para as bandas ocupadas até o *gap* E_g^K (c) e E_g^Γ (d) indicados em (b). p. 131

- B.6 Estrutura atômica de uma nano-fita de rede kagome (a). Estrutura de bandas com projeção ($|\langle B_i | n, k \rangle|^2$) sob estados da borda 1 (b) e borda 2 (c). O mapa de cores indica estados com $spin \uparrow$ (vermelho) e $spin \downarrow$ (azul), $|\langle \uparrow | n, k \rangle|^2 - |\langle \downarrow | n, k \rangle|^2$ p. 132
- C.1 Estrutura da rede $(3, 12^2)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede. p. 134
- C.2 Estrutura da rede $(4, 6, 12)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede. p. 135
- C.3 Estrutura da rede $(4, 8^2)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede. p. 137
- C.4 Estrutura da rede $(3, 4, 6, 4)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede. p. 138
- C.5 Estrutura da rede $(3, 6, 3, 6)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede. p. 139
- C.6 Estrutura da rede $(3^4, 6)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede. p. 140
- C.7 Estrutura da rede $(3^2, 4, 3, 4)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede. p. 141
- C.8 Estrutura da rede $(3^3, 4^2)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede. p. 142

Lista de Tabelas

3.1	Geometria das redes de Arquimedes.	p. 43
3.2	Parâmetro de rede a (Å), distância média entre primeiros vizinhos $\langle d_{cc} \rangle$ (Å), e seu desvio médio quadrático $\langle \delta d_{cc} \rangle = \sqrt{\langle d_{cc}^2 \rangle - \langle d_{cc} \rangle^2}$ (Å). Energia de formação $E_{\text{for}} = E_{\text{Arq}} - E_{\text{G}}$ (eV/átomo), onde E_{Arq} é a energia total por átomo da rede de Arquimedes enquanto E_{G} a do grafeno.	p. 49
4.1	Parâmetro de rede a (Å); magnetização m (μ_B/MT); energia de anisotropia magnética $E_{MAE} = E_{\parallel} - E_{\perp}$ (Kelvin/MT) negativo (positivo) indica magnetização paralela (perpendicular) ao plano da folha; e função trabalho Φ (eV).	p. 53
4.2	Energia de ligação da bicamada $E^b = 2E^{(ML)} - E^{(BL)}$ (meV/Å ²), distância média entre camadas d_0 (Å), e corrugação, i.e. desvio médio quadrático de cada camada $\langle \delta z \rangle = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$ (Å).	p. 62
4.3	Parâmetro de rede a (Å), distância média entre camadas d (Å), corrugação $\delta z = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$ (Å), e energia de ligação E^b (eV/camada) para o <i>bulk</i> e empilhamento finito de camadas.	p. 69
4.4	Parâmetros do modelo TB para reproduzir os resultados DFT da Figura 4.13.	p. 75
6.1	Número de sítios (N), grupo espacial (GE), degenerescência máxima no ponto Γ predita pelo grupo espacial (D_{GE}^{max}) e a degenerescência real observada (D^{real}).	p. 94
6.2	Energia de formação da troca $M \rightleftharpoons H$, ΔE_{η} (eV), para as redes do grafeno, kagome, triangular-retangular (tri-ret) e snub-hexagonal (snub-hex).	p. 103

1 Introdução

Neste capítulo situaremos de forma geral o avanço em materiais 2D e fases topológicas e a importância da simulação computacional dentro deste contexto. Nos capítulos subsequentes, uma introdução mais aprofundada à cada tema será exposta.

1.1 Materiais bidimensionais e fases topológicas

O estudo de materiais 2D em é recente quando comparado com os análogos tridimensionais (3D). Acreditava-se que flutuações térmicas em materiais de baixa dimensionalidade levaria ao deslocamento dos átomos em distâncias maiores que as distâncias atômicas [4]. De fato como demonstrado por *N. D. Mermin*, inexistente ordem de longo alcance em sistemas 2D com potenciais de interação seguindo lei de potências, como por exemplo o potencial de *Lennard-Jones* [5]. Desta forma o estudo de materiais completamente bidimensionais seguiu durante os anos apenas como um exercício acadêmico, sem a expectativa de síntese e/ou aplicações. No entanto, a síntese experimental do grafeno [6], uma monocamada de carbono em um arranjo de favo de mel, alterou a visão sobre estes materiais. Tal realização experimental, teve grande impacto na ciência de materiais e na física em geral, culminando no prêmio Nobel de física de 2010 para *Andre Geim* e *Konstantin Novoselov*.

É indiscutível que o grafeno abriu as portas para a síntese de novos materiais bidimensionais ou quasi-bidimensionais, como o nitreto de boro hexagonal [7, 8], dicalcogenetos de metais de transição [9, 10], carbetos/nitretos de metais de transição MXenes [11, 12], borofeno [13], germaneno [14], galioneno [15], fosforeno [16, 17], entre outros [1]. Tais redes 2D não se limitam aos materiais inorgânicos, recentemente redes metalorgânicas [18] (MOFs¹) vem atraindo atenção devido à sua riqueza em estruturas 2D. Dentre estas redes, combinando diferentes moléculas e metais, é possível realizar um design controlado de estruturas 2D [19, 20, 21]. Recentemente, estudos de computação de alto desempenho (*high*

¹acrônimo do inglês *metal-organic frameworks*

*throughput*²⁾) escalaram a predição de materiais 2D, sendo preditos milhares de materiais [1, 22], veja Figura 1.1.

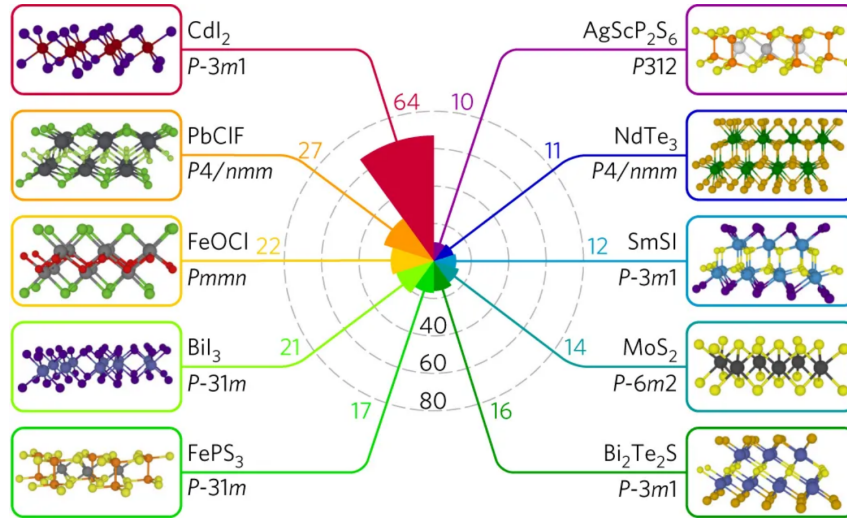


Figura 1.1: Os tipos mais comuns de materiais 2D esfoliáveis dos homólogos 3D [1].

Concomitantemente, as fases topológicas da matéria revolucionaram tanto o pensamento dentro da física da matéria condensada, bem como as técnicas de medidas. O efeito Hall quântico inteiro (HQI) [23], primeira evidência de topologia dentro da matéria condensada, se tornou importante para a metrologia redefinindo a precisão da unidade de resistência elétrica [24]. A partir da descoberta do efeito HQI, os fenômenos quânticos análogos aos clássicos efeito Hall de *spin*, e efeito Hall anômalo foram preditos teoricamente e realizados experimentalmente [25, 26, 27, 28, 29]. Adicionalmente, outras fases topológicas também foram encontradas, e.g. isolantes topológicos cristalinos [30, 31] supercondutores topológicos [32] e isolantes topológicos de alta ordem [33]. Dentro desta classe de materiais topológicos se destaca os ditos isolantes topológicos. Nestes, como o próprio nome sugere, o seu interior é isolante, no entanto é observado o transporte eletrônico em suas superfícies.. Ainda mais, devido sua origem topológica, perturbações no material que não alterem a topologia em seu interior, não destroem os estados metálicos de sua superfície. Em tais materiais, também ditos isolantes não triviais, os estados metálicos de superfície possuem uma peculiar textura de *spin*, sendo protegidos contra retro-espalhamento. Desta forma, isolantes topológicos são proeminentes para aplicações em spintrônica³ como será melhor discutido na seções seguinte.

²termo técnico para a triagem de alto rendimento

³homólogo à eletrônica mas com o grau de liberdade sendo o *spin* das partículas ao invés de sua carga.

1.2 Interesses e Aplicações

De maneira geral materiais 2D apresentam propriedades físicas, eletrônicas, ópticas e químicas que os tornam importantes para aplicações (de forma direta ou indireta) em difentes áreas de interesse tecnológico, Figura 1.2. Por exemplo, o confinamento dimensional confere a estes propriedades eletrônicas que estimularam o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos [16, 34, 35]. Ainda mais, a sua grande razão área/volume motivaram o seu uso em aplicações como catálise [36], sensores [37] e mesmo retenção de contaminantes [38]. Outra característica intrinsecamente estrutural é a sua espessura (de escala nanométrica), o que torna esses materiais flexíveis e opticamente transparentes, fornecendo uma base para o desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos [39, 40] e os dispositivos “vestíveis”⁴ [41]. Adicionalmente, materiais 2D permitem o seu arranjo em heteroestruturas formadas pelo empilhamento de diferentes camadas. Na maioria dos materiais 2D a interação entre camadas é dada por forças de Van der Waals [2, 42]. Tal interação mais fraca entre as camadas permite a formação das heteroestruturas sem o vínculo associado ao casamento dos parâmetros de rede de diferentes estruturas. Desta forma é possível combinar diferentes efeitos permitindo um design de dispositivos para diferentes aplicações [43, 44].

Atualmente as Nações Unidas apontaram o aumento no consumo de energia como um dos principais problemas globais [45]. Desta forma, o desenvolvimento de materiais topológicos, cujo o transporte eletrônico é protegido contra retro-espalhamento, é um possível caminho para solucionar tal problema. Materiais 2D com propriedades que permitem o transprte de carga spin-polarizado mostraram-se bastante eficientes quanto ao (baixo) consumo de energia [46]. Ainda mais, de acordo com as tendências de consumo de energia e miniaturização da indústria, materiais com aplicações em spintrônica deverão integrar diferentes funções em futuros dispositivos [47, 48]. Por exemplo, um componente essencial na tecnologia moderna, as memórias magnéticas, possuem melhor funcionamento com a utilização de materiais topológicos [49]. Nesta aplicação, a troca da direção de magnetização de um ferromagnético pode ser realizada eficientemente devido aos estados topológicos de superfície e o efeito Rashba-Edelstein inverso [50, 51]. Portanto, encontrar novos graus de liberdade no controle das propriedade de materiais 2D e/ou isolantes topológicos é oportuno para explorar novas arquiteturas de dispositivos.

⁴tradução do termo técnico mais comumente usado *wearable devices*.

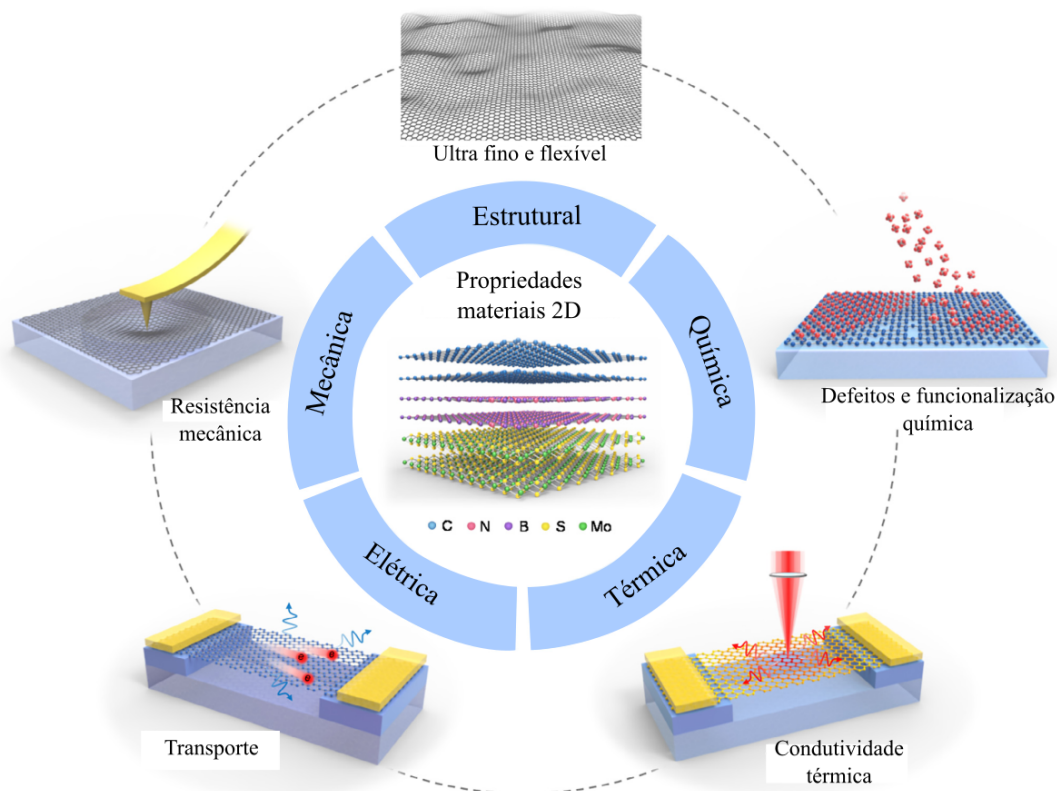


Figura 1.2: Algumas propriedades de materiais 2D [2].

1.3 O papel da simulação computacional

Com o constante avanço tecnológico, a necessidade do desenvolvimento de novos materiais em diferentes aplicações requer uma abordagem prática e rápida. Adicionalmente, a produção experimental de novos materiais requer um gasto de recursos, seja financeiros ou humanos. Oportunamente o avanço computacional que surgiu nas últimas décadas permitiu a simulação de materiais em uma escala de tempo reduzida. Neste cenário, a simulação computacional surge como uma forma de caracterizar e prever novos materiais para sua posterior sintetização.

A descrição dos materiais em relação aos seus componentes básicos, átomos e elétrons, e suas interações são governadas pela mecânica quântica. Ao longo dos anos diferentes formulações da mecânica quântica foram descritas, e.g., teoria da função de onda (WFT⁵) de Schrödinger, matricial de Heisenberg e integrais de caminho de Feynman [52]. Posteriormente *Hohenberg e Kohn* [53], desenvolveram as bases de uma nova formulação identificada como teoria do funcional da densidade (DFT⁶). De fato esta última, que será melhor desenvolvida no próximo capítulo, é a teoria mais próspera na descrição de materiais em geral [54]. A

⁵acrônimo do inglês *wave function theory*

⁶acrônimo do inglês *density functional theory*

DFT se faz útil na interpretação de resultados experimentais. Por exemplo, estruturalmente, pode prever as possíveis fases estáveis de uma material, sendo diretamente comparável com espectros de difração de raios-X. Ainda mais, uma combinação das propriedades eletrônicas e estruturais locais de um átomo podem ser obtida por espectro de absorção de raio-X, onde a DFT permite a separação e interpretação de cada característica do espectro. Outro aspecto são as técnicas de análise da estrutura de superfícies, seja por espectroscopia foto-eletrônica resolvida no ângulo (ARPES⁷) ou microscopia por corrente de tunelamento (STM⁸), onde os cálculos de DFT apresentam resultados importantes em sua interpretação.

⁷acrônimo do inglês, *angle resolved photon emission spectroscopy*

⁸acrônimo do inglês, *scanning tunneling microscopy*

2 Metodologia

Para a descrição dos materiais e suas propriedades, devemos entender como se arranjam e interagem os seus constituintes, os átomos. Os átomos são compostos por três partículas básicas, os prótons e nêutrons, que formam seu núcleo, os elétrons que formam uma nuvem de densidade ao redor do núcleo. Tais partículas são tratadas pelas leis da mecânica quântica. Devido às cargas das partículas, positiva do núcleo e negativa dos elétrons, as interações dominantes são do tipo coulombiana. Onde o Hamiltoniano de um sistema de tais partículas pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \\
 & + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|},
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

sendo do primeiro ao último termo respectivamente, a energia cinética dos núcleos (T_I), energia cinética dos elétrons (T_e), interação entre núcleos (V_{II}), interação entre elétron (V_{ee}), e interação núcleo-elétron (V_{Ie}). Em geral, um material é formado por número muito grande de átomos, por exemplo em um centímetro cúbico do sal de cozinha (NaCl), temos $\sim 4 \times 10^{22}$ átomos. Ainda mais como cada átomos tem múltiplos elétrons, estamos lidando com um problema de solução direta inviável. No entanto podemos tomar vantagem de algumas simetrias e aproximações para tratar tal problema. Primeiramente note que a massa do núcleo dos átomos é muito maior que a massa dos elétrons uma vez que a um único próton possui massa $\sim 2 \times 10^3$ maior que a massa do elétron. Desta forma o primeiro termo do Hamiltoniano, T_I , é no mínimo $\sim 2 \times 10^3$ menor que o segundo, T_e . Ou seja a energia cinética dos núcleos é muito menor que a dos elétrons, e portanto é razoável para a descrição das propriedade eletrônicas de um material considerar os núcleos imóveis. Tal aproximação é conhecida como aproximação de Borh-Oppenheimer [55, 56]. Note que uma vez que os núcleos estão fixos o terceiro termo V_{II} se torna uma constante e não contribui para a dinâmica dos elétrons, podendo ser desconsiderado. Ainda mais, o último termo V_{Ie} se torna um potencial ao qual os elétrons sentem para uma dada configuração fixa dos

núcleos.

Mesmo desacoplando o movimento dos núcleos e elétrons, ainda nos resta resolver um problema de com mais de $\sim 10^{23}$ elétrons. Tal tarefa nos parece impossível de ser resolvida diretamente. No entanto, muito materiais possuem uma forma sólida cristalina, ou seja, o mesmo é composto de pequenas unidades/conjuntos de átomos, nomeado células, que se repetem periodicamente em seu interior. Tal periodicidade introduz uma simetria de translação no problema. Segundo o teorema de Bloch, em um sistema periódico a função de onda em duas células unitárias só podem diferir por uma fase. Portanto podemos reduzir o problema de muitos elétrons, em um problema onde considera-se apenas os elétrons dentro de uma unidade periódica do Hamiltoniano. Retornando ao caso ilustrativo do NaCl, o problema considerando a periodicidade se reduz de $\sim 10^{23}$ para 28 elétrons considerando um átomo de Na e um de Cl na célula unitária. Este problema, considerando a aproximação de Borh-Oppenheimer e o teorema de Bloch, permite reduzir o Hamiltoniano a uma escala tratável computacionalmente. Note ainda que ao resolver tal Hamiltoniano ainda teríamos uma função de onda com grande número de variáveis, principalmente ao considerarmos materiais mais complexos com um grande número de átomos na célula unitária. Note no entanto que se de alguma maneira fosse possível substituir o problema de encontrar uma função de onda por um problema dependente apenas da densidade de elétrons, reduziríamos de $3N$ variáveis (três para cada elétrons) para 3 variáveis espaciais. Tal assunto é tratado pela teoria do funcional da densidade (DFT¹) que será discutido nas próximas seções.

2.1 Teoria do funcional da densidade

Assim como a formulação da WFT² de Schrödinger em geral requer aproximações para solução de problemas mais complexos (e.g. teoria de *Hartree-Fock*, teoria de perturbação de *Møller-Plesset*), existem diferentes aproximações para a DFT. Na WFT os resultados exatos podem ser obtidos para os sistemas mais simples (e.g. H, H₂, He), no entanto pode-se provar que a formulação é exata para todos os casos. Da mesma forma a DFT possui resultados exatos para sistemas mais simples (e.g. gás de elétrons não interagentes), mesmo tendo formulação exata para todos os casos [57, 56].

Como veremos em princípio a teoria do funcional da densidade é exata, no entanto o desconhecimento de alguns termos nos leva na prática a considerar aproximações.

¹acrônimo do inglês, *density functional theory*

²acrônimo do inglês, *wave function theory*

2.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A formulação desenvolvida por *Hohenberg-Kohn* é uma teoria exata para um sistema de partículas interagentes na presença de uma potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Como por exemplo o caso de elétrons sob a presença de núcleos fixos

$$h = T_e + V_{ee} + V_{\text{ext}}, \quad (2.2)$$

sendo os termos descritos na seção anterior, i.e energia cinéticas dos elétrons (T_e), interação coulombiana entre elétrons (V_{ee}), e o potencial externo devido à interação dos elétrons com os núcleos (V_{ext}).

Teorema 1: Para um sistema de partículas sob ação de um potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, o mesmo é determinado univocamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

Teorema 2: Pode ser definido um funcional universal para a energia $E[n]$ em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, válido para qualquer potencial externo V_{ext} . Para um V_{ext} particular, a energia do estado fundamental do sistema é o mínimo global do funcional, cuja densidade que minimiza o funcional sendo a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

2.1.2 As equações de Kohn-Sham

Veja que mesmo o trabalho de *Hohenberg-Kohn* estabelecendo a formulação da teoria do funcional da densidade, ainda é necessária uma abordagem para a solução do problema de muitos elétrons. Desta forma *Kohn* e *Sham* [58] propuseram substituir o problema de muitos elétrons interagentes da Eq. (2.2) por um problema mais simples. Este *ansatz* de *Kohn-Sham* assume que a densidade eletrônica do estado fundamental do problema de elétrons interagentes, é igual à de um sistema não-interagente sob ação de um potencial externo adequadamente escolhido. O Hamiltoniano deste sistema auxiliar é

$$H^{KS} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{KS}(\mathbf{r}_i). \quad (2.3)$$

Ao fazer esta suposição podemos representar a função de onda do estado fundamental do sistema não interagente como combinação dos orbitais de um único elétron. Para garantir

a anti-simetria³ da função de onda para os elétrons podemos escrever

$$\Phi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (2.4)$$

Sendo que, utilizando o método de separação de variáveis no Hamiltoniano da Eq. (2.3), os orbitais de ficam determinados pela equação de autovalor

$$\hat{f}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad (2.5)$$

sendo \hat{f}_{KS} o operado de *Kohn-Sham* de um elétron

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Sendo a conexão deste sistema auxiliar não interagente com o sistema interagente original dado pela escolha adequada do potencial efetivo (V_{KS}) tal que a densidade eletrônica do sistema não interagente se iguale ao do sistema interagente

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{ocup}} |\phi_i|^2 = n_0(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

Primeiramente, antes de determinar qual o potencial V_{KS} , vamos evidenciar alguns termos conhecidos para o Hamiltoniano original, Eq. (2.2). Para partículas não interagentes podemos escrever a energia cinética como

$$T_s = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (2.8)$$

Podemos ainda destacar parte da energia de interação elétron-elétron pela interação coulombiana clássica de uma densidade de elétrons $n(\mathbf{r})$, com ela mesma sendo

$$J[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.9)$$

Veja então que podemos escrever o funcional da energia de *Hohenber-Kohn*, dentro abor-

³A função de ondas para férmions deve ser impar em relação à troca de duas partículas.

dagem de *Kohn-Sham* para o problema de muitos elétrons interagentes na forma

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + J[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (2.10)$$

$$= -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + V[n] + J[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (2.11)$$

Note que V_{ext} é o potencial externo devido aos núcleos, ou devido à qualquer outro campo externo. Veja que ao evidenciar a energia cinética e interação coulombiana clássica de elétrons não interagentes, ainda não estamos capturando a energia total do sistema interagente. Desta forma adicionou-se no funcional Eq. (2.11), o termo E_{xc} , dito termo de troca e correlação, que contém os efeitos não capturados por T_s e J [?].

Devemos então encontrar a densidade eletrônica que minimize o funcional da Eq. (2.11), dado o vínculo de ortogonalidade entre os orbitais

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.12)$$

Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange [59] temos

$$\mathcal{L} = E[n(\mathbf{r})] - \sum_i \varepsilon_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle, \quad (2.13)$$

com a condição de minimização

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \phi_i^*} = 0, \quad (2.14)$$

e como a densidade eletrônica do sistema de referência é dado pela Eq. (2.7), então

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \left[\frac{\delta J}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.15)$$

ou reescrevendo de outra forma

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{KS} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Desta forma o potencial efetivo de *Kohn-Sham* para que o sistema auxiliar não interagente possua a mesma densidade eletrônica do estado fundamental do sistema interagente é

$$V_{KS} = \frac{\delta J}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.17)$$

com

$$n(\mathbf{r}) \equiv n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{ocup}} |\phi_i|^2. \quad (2.18)$$

As Eqs. (2.16) e (2.18) são as chamadas equações de *Kohn-Sham* [?, 60]. Veja que nesta

formulação torna-se possível determinar a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema interagente, sob um potencial V , resolvendo o problema de um sistema não interagente, sob um potencial efetivo V_{KS} , de uma forma auto-consistente. Uma vez obtida a densidade eletrônica do estado fundamental ($n_0(\mathbf{r})$), a energia total do sistema pode ser encontrada com

$$T_s[n_0] + J[n_0] = \sum_i^{\text{ocup}} \varepsilon_i, \quad (2.19)$$

$$E_{Ie}[n_0] = \int \sum_I^P \frac{eZ_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_I|} n_0(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.20)$$

e portanto

$$E[n_0] = \sum_i^{\text{ocup}} \varepsilon_i + \int \sum_I^P \frac{eZ_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_I|} n_0(\mathbf{r}) d^3r + E_{xc}[n_0]. \quad (2.21)$$

O único termo ainda desconhecido de forma explícita, dentro do funcional de energia de *Kohn-Sham*, é o de troca e correlação (E_{xc}), que engloba os efeitos de muitos corpos. Desta forma alguns aproximações devem ser implementadas para a descrição deste termo. Em uma primeira aproximação, pode ser considerada uma soma local da energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons, sendo tal aproximação conhecida como LDA⁴ [60]. Em uma próxima aproximação podemos considerar em E_{xc} uma dependência não apenas da densidade eletrônica local, mas também de seu gradiente, $|\nabla n(\mathbf{r})|$. Tal aproximação conhecida como GGA⁵, é de fato uma das mais comumente utilizadas, representando uma melhora em relação à LDA [61, 60]. Indo além da GGA, muitas outras aproximações para o funcional de troca e correlação foram desenvolvidos, contendo prós e contras em sua aplicação [54].

2.2 Modelo de ligação forte: uma abordagem simplificada do problema eletrônico

O modelo da ligação forte é complementar ao modelo de elétrons quase livre. Enquanto um é uma boa representação para a estrutura eletrônica de metais (i.e., elétrons livres), o outro descreve melhor sistemas onde os elétrons se localizam em ligações químicas. Nesta seção iremos rever os conceitos básicos do modelo de ligação forte aplicado dentro de sistemas simples e periódicos.

⁴acrônimo do inglês, *local density approximation*.

⁵acrônimo do inglês, *generalized gradient approximation*.

Funções de base localizadas

Uma função de onda pode ser escrita em termos de um conjunto de funções de base $\{|u_m\rangle\}$

$$|\Phi\rangle = \sum_{m=1}^M \phi_m |u_m\rangle, \quad (2.22)$$

onde temos a liberdade na escolha de tais funções de base. Note no entanto que se escolhermos as funções de base adequadamente podemos, em uma boa aproximação, reproduzir a função de onda de um dado sistema considerando poucos termos. Por exemplo, se dados estados têm origem predominantemente dos orbitais p_z de apenas alguns átomos de um sistema, uma boa descrição da função é de fato considerar os mesmos orbitais p_z como base. Por outro lado em uma escolha de funções de bases não localizadas, e.g. como ondas planas, seriam necessários muitos termos dentro da somatória da Eq. 2.22. Desta forma, esta escolha localizada, reduz a matriz hamiltoniana a ser tratada, e torna esta abordagem computacionalmente eficiente.

Substituindo $|\Phi\rangle$ na equação de Schrödinger

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle, \quad (2.23)$$

e projetando sobre os estados $|u_n\rangle$

$$\sum_{m=1}^M H_{nm} \phi_m = E \sum_{m=1}^M S_{nm} \phi_m \quad (2.24)$$

onde $H_{nm} = \langle u_n | H | u_m \rangle$ e $S_{nm} = \langle u_n | u_m \rangle$ são os elementos de matriz do Hamiltoniano e da matriz *overlap* na base $\{|u_m\rangle\}$.

Note que tal abordagem é exata considerando funções de base que descrevam completamente o espaço, por exemplo somando todos os orbitais atômicos da base $\{|n, l, m\rangle\}$, i.e. $n = [0, \infty)$, $l = [0, n]$ e $m = [-l, l]$. Considerar este conjunto infinito de funções de base, apesar de ser exato, não é computacionalmente eficiente, isto justifica a escolha de uma base menor (finita), dentro de um subespaço do Hamiltoniano de interesse. O problema todo se resume a encontrar os elementos de matrizes H_{nm} e S_{nm} , onde escrevendo sua representação no espaço real assume a forma das integrais

$$H_{nm} = \int d^3r u_n^*(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) u_m(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

$$S_{nm} = \int d^3r u_n^*(\mathbf{r}) u_m(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Construção de um modelo TB para uma rede arbitrária

Com o intuito de generalizar uma parametrização do Hamiltoniano de maneira eficiente para um grande conjunto de redes, podemos reescrever os elementos de matriz das equações (2.25) e (2.26) considerando algumas condições. Primeiramente seja uma rede composta de apenas um orbital por sítio, e seja nesta rede orbitais bem localizados, i.e. o alcance dos orbitais menor que a distância entre sítios. Neste cenário, temos em uma boa aproximação uma ortogonalidade de orbitais de diferentes sítios, de tal maneira que $S \equiv \mathbb{I}$. Desta forma, basta apenas definir os elementos de matriz do Hamiltoniano para as funções de base escolhidas.

Para os sistemas 2D que estudaremos a seguir, considerando vetor normal ao plano ao longo de \hat{z} , os orbitais s e p_z possuem simetria azimutal em relação ao plano. Desta forma o acoplamento entre os diferentes sítios não dependerá da posição de um em relação ao outro, mas sim apenas da distância entre eles. De tal maneira que os elementos do Hamiltoniano podem ser parametrizados decaindo com a distância entre os sítios

$$H_{nm} = \int d^3 u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) H(\mathbf{r}) u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \propto \exp\{-\alpha(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)\}. \quad (2.27)$$

Tal abordagem se torna mais precisa quanto maior a distância entre os sítios, i.e. aumentando a localização dos orbitais. Fortuitamente, nos materiais organometálicos as distâncias entre sítios de interesse são grandes o suficiente para tal abordagem reproduzir os resultados dos cálculos de *primeiros-princípios*. Note também que se os termos do Hamiltonianos dependem apenas da distância entre os sítios podemos implementar, conhecendo apenas a rede e as coordenadas da base do cristal, um algoritmo para construir o Hamiltoniano de cada rede.

Ao longo dos próximos capítulos consideraremos o Hamiltoniano dos sistemas de forma geral como

$$H = H_0 + H_{SO} + H_Z, \quad (2.28)$$

onde H_0 representa a energia *on-site* e *hoppings* entre os sítios,

$$H_0 = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i,j} t_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (2.29)$$

H_{SO} o acoplamento *spin*-órbita proposto por Kane e Mele [26],

$$H_{SO} = i \sum_{i,j,k} \lambda_{ij} c_i^\dagger \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{(\mathbf{d}_{kj} \times \mathbf{d}_{ik})}{|\mathbf{d}_{kj}| |\mathbf{d}_{ik}|} c_j, \quad (2.30)$$

e H_Z um termo de *Zeeman* para contabilizar magnetização dos orbitais

$$H_Z = b \sum_i c_i^\dagger \sigma_z c_i. \quad (2.31)$$

Nas equações acima, $c_i^\dagger = (c_{i\uparrow}^\dagger, c_{i\downarrow}^\dagger)$ e $c_i = (c_{i\uparrow}, c_{i\downarrow})^T$, com $c_{i\alpha}^\dagger$ e $c_{i\alpha}$ os operadores de criação e aniquilação de um elétron no i -ésimo sítio com *spin* α ; σ são as matrizes de Pauli no espaço do *spin*. Os vetores \mathbf{d}_{ij} conectam o i -ésimo com o j -ésimo sítio, ε_i , t_{ij} , λ_{ij} e b controlam a energia de cada sítio, e a intensidade do *hopping*, acoplamento *spin*-órbita e campo de Zeeman, respectivamente. Assim como discutido na Eq. (2.27), podemos parametrizar o Hamiltoniano em relação à distância entre os sítios, i.e.,

$$t_{ij} = -N t \exp\{-\alpha d_{ij}\}, \quad (2.32)$$

$$\lambda_{ij} = N \lambda \exp\{-\beta d_{ij}\}. \quad (2.33)$$

Adotou-se a normalização dos termos em relação à distância de primeiros vizinhos d_{pv} , $N = \exp(\alpha d_{pv})$, e $t = 1$. Note que α e β controla o alcance dos *hoppings*, sendo para grandes valores ($\gg 1$) apenas primeiros vizinhos contribuem para o Hamiltoniano. Em contrapartida para $\alpha, \beta \ll 1$, vizinhos mais distantes possuem contribuição efetiva para o Hamiltoniano. Como mostraremos nos próximos capítulos, tal abordagem é validada através de cálculos de *primeiros-princípios*.

2.3 Fases topológicas/efeito Hall quântico

Um dos objetivos da física da matéria condensada é a caracterização das diferentes fases da matéria. Recentemente tornou-se aparente que existem fases de sistemas quânticos que dependem da topologia do espaço de parâmetros do Hamiltoniano. Este conceito de ordem topológica foi introduzido para descrever o efeito Hall quântico inteiro [24]. A caracterização topológica do efeito Hall quântico inteiro já é bem estabelecida e conhecida na física, no entanto recentemente a descoberta dos Isolantes Topológicos [26, 27] fez ressurgir o interesse nas fases topológicas da matéria.

Topologia é um ramo da matemática que lida com propriedades geométrica de objetos que são inalteradas por deformações suaves. O exemplo mais clássico de topologia é dado por superfícies bidimensionais fechadas, como por exemplo a esfera e o toro da Figura 2.1. Neste caso, uma esfera pode ser suavemente deformada em diferentes formas, como por exemplo um disco ou um paralelepípedo. No entanto uma esfera não pode ser suavemente deformada em um toro. Durante a transformação de uma esfera em um toro,

eventualmente será necessário “furar” um buraco na superfície da esfera, o que caracteriza uma mudança não suave. Desta forma, podemos classificar estas superfícies em classe topológicas que possuem um determinado número de buracos. O número de buracos é um invariante topológico dito genus, g , e como a esfera e toro possuem diferentes genus as mesmas são topologicamente distintas. Analogamente ao caso geométrico, podemos estender esta classificação para objetos mais abstratos, como por exemplo os Hamiltonianos. Em um caso particular, podemos classificar os Hamiltonianos de sistemas isolantes, i.e., sistemas que possuem um *gap* de energia entre o último nível ocupado e o primeiro desocupado. Neste contexto surgem classes topológicas dos Hamiltoniano, que não podem ser suavemente conectadas sem preservarem o *gap* de energia. E em analogia ao genus das superfícies geométricas, os mesmos serão classificados por um invariante topológico como sendo topologicamente distintos.

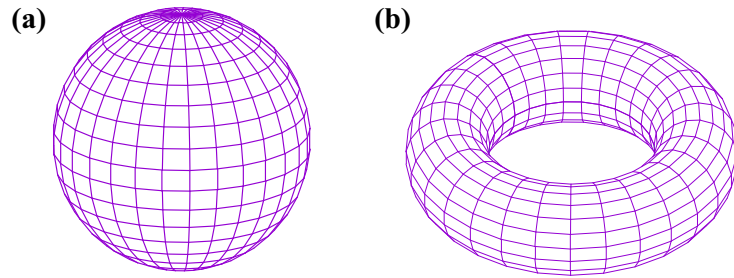


Figura 2.1: Superfícies de uma esfera (a) e toro (b).

Isolantes ditos topologicamente não triviais, ou simplesmente isolantes topológicos, são materiais que possuem uma característica isolante em seu interior, no entanto existem estados metálicos em sua superfície (ou bordas em 2D), cujo direção de seu *spin* é vinculado a ser perpendicular à direção do momento. A característica física necessária à qual possibilita estes estados metálicos, é a presença da simetria de reversão temporal. Ainda mais estes estados metálicos da superfície são robustos, mesmo na presença de defeitos em sua superfície, desde que os mesmos não quebrem a simetria de reversão temporal. Nas próximas seções discutiremos os conceitos básicos para a compreensão dos isolantes topológicos.

2.3.1 Fase de Berry

O conceito da fase de Berry é importante na discussão da topologia do espaço de fase dos materiais. Berry constatou que ao transportar um Hamiltoniano, variando seus parâmetros adiabaticamente sob um circuito \mathcal{C} , o mesmo adquire um fator dado por uma fase geométrica [62], diferente da fase dinâmica ($\exp\{-iEt/\hbar\}$) que acompanha a evolução

temporal de qualquer estado estacionário. Vejamos como se pode definir tal fase.

Seja $\mathbf{R} \equiv \{R_1, R_2, R_3, \dots\}$, um conjunto de parâmetros do Hamiltoniano escrito de uma forma paramétrica $\mathbf{R}(t)$. Onde a variável paramétrica t pode ser, por exemplo o vetor de onda (k_u) do elétrons, ou ainda, como adotado a seguir o tempo. Representaremos o Hamiltoniano do sistema que fica completamente especificado pelo conjunto $\mathbf{R}(t)$ como $H[\mathbf{R}(t)]$, e seu n -ésimo autoestado por $|n, \mathbf{R}(t)\rangle$. A equação de Schrödinger para este sistema fica escrita como

$$H[\mathbf{R}(t)]|n, \mathbf{R}(t)\rangle = E_n[\mathbf{R}(t)]|n, \mathbf{R}(t)\rangle. \quad (2.34)$$

Suponha que \mathbf{R} varie adiabaticamente de $t = 0$ com $\mathbf{R}(0) \equiv \mathbf{R}_0$. A evolução do estado $|n, \mathbf{R}_0\rangle$ é dado pela equação de Schrödinger dependente do tempo

$$H[\mathbf{R}(t)]|n, \mathbf{R}_0; t\rangle = i\hbar \partial_t |n, \mathbf{R}_0; t\rangle. \quad (2.35)$$

Se $\mathbf{R}(t)$ varia vagarosamente, é esperado pelo teorema adiabático que $|n, \mathbf{R}_0; t\rangle$ será proporcional ao n -ésimo autoestado $|n, \mathbf{R}(t)\rangle$ do Hamiltoniano $H[\mathbf{R}(t)]$ no tempo t . Podemos representa-lo então

$$|n, \mathbf{R}_0; t\rangle = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n[\mathbf{R}(t')] dt'\right\} \exp\{i\gamma_n(t)\} |n, \mathbf{R}(t)\rangle, \quad (2.36)$$

sendo o primeiro fator do lato direito da equação, a fase dinâmica da evolução temporal. O segundo fator, no entanto, advém da fase geométrica de Berry, onde se substituímos a Eq. (2.36) n Eq. (2.35), o mesmo obedece

$$\frac{d}{dt}\gamma_n(t) = i \langle n, \mathbf{R}(t) | \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}(t)\rangle \frac{d}{dt}\mathbf{R}(t). \quad (2.37)$$

Vamos impor agora, que \mathbf{R} se move sob um circuito fechado \mathcal{C} a partir de $t = 0$, e retornando para o valor original em $t = T$, ou seja, $\mathbf{R}(T) = \mathbf{R}_0$. A fase de Berry acumulada neste circuito é dada por

$$\gamma_n[\mathcal{C}] = \int_0^T dt \frac{d\mathbf{R}(t)}{dt} i \langle n, \mathbf{R}(t) | \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}(t)\rangle \quad (2.38)$$

$$= \oint_{\mathcal{C}} d\mathbf{R} i \langle n, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}\rangle, \quad (2.39)$$

veja que $\gamma_n[\mathcal{C}]$ é um número real⁶. Podemos definir a grandeza dita conexão de Berry

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = -i \langle n, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle, \quad (2.40)$$

e o seu rotacional, dita curvatura de Berry

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}). \quad (2.41)$$

Substituindo a Eq. (2.40) na Eq. (2.39)

$$\gamma_n[\mathcal{C}] = - \oint_{\mathcal{C}} d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}), \quad (2.42)$$

por fim do Teorema de Stokes temos a fase de Berry como

$$\gamma_n[\mathcal{C}] = - \int_{\mathcal{S}} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_n(\mathbf{R}). \quad (2.43)$$

Podemos ver então que a fase de Berry, é a fase do fator que o sistema quântico adquire após completar um caminho fechado no espaço dos parâmetros. Veja ainda que a conexão de Berry, definida no espaço dos parâmetros, se assemelha ao potencial vetor magnético. A comparação ainda vai além, note que se $|n, \mathbf{R}\rangle$ é modificado por algum fator de fase $\exp\{i\chi(\mathbf{R})\}$, então a conexão de Berry é alterada por

$$\langle n, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle \rightarrow \langle n, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle + i \nabla_{\mathbf{R}} \chi(\mathbf{R}). \quad (2.44)$$

No entanto a curvatura de Berry se mantém inalterada uma vez que $\nabla_{\mathbf{R}} \times \nabla_{\mathbf{R}} \chi(\mathbf{R}) = 0$ para todo χ . Portanto temos uma invariância de calibre na conexão de Berry assim como para o potencial vetor magnético.

Podemos ainda escrever a curvatura de Berry de fora a evidenciar sua dependência da geometria do espaço de parâmetros do Hamiltoniano. Veja que

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = \text{Im} \{ \nabla_{\mathbf{R}} \times \langle n, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle \}, \quad (2.45)$$

utilizando que $\nabla \times [f(\mathbf{x}) \nabla g(\mathbf{x})] = (\nabla f(\mathbf{x})) \times (\nabla g(\mathbf{x}))$, temos

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \text{Im} \left\{ \sum_{m \neq n} [\nabla_{\mathbf{R}} \langle n, \mathbf{R} |, \mathbf{R} \rangle] \times [\nabla_{\mathbf{R}} \langle m, \mathbf{R} | n, \mathbf{R} \rangle] \right\}. \quad (2.46)$$

Omitiu-se o termo $m = n$ uma vez que este termo na somatória é real, já que $\langle n, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle$ é puramente imaginário. Diferenciando a equação de autovalor [Eq. (2.34)] em relação à

⁶como os autoestados são normalizados $\langle n, \mathbf{R} | n, \mathbf{R} \rangle = 1$, portanto $\nabla_{\mathbf{R}} \langle n, \mathbf{R} | n, \mathbf{R} \rangle = 0$, e então $\langle n, \mathbf{R} | (\nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle) = -(\nabla_{\mathbf{R}} \langle n, \mathbf{R} |) | n, \mathbf{R} \rangle = -[\langle n, \mathbf{R} | (\nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle)]^\dagger$. Desta forma $\text{Re} \{ \langle n, \mathbf{R} | (\nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle) \} = 0$ e $\text{Im} \{ \langle n, \mathbf{R} | (\nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle) \} \neq 0$.

$\nabla_{\mathbf{R}}$ e projetando sobre $\langle m, \mathbf{R} |$ temos

$$\langle m, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle = \frac{\langle m, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} H[\mathbf{R}] | n, \mathbf{R} \rangle}{E_n - E_m}, \quad m \neq n. \quad (2.47)$$

Por fim a curvatura de Berry assume a forma dependente de $H[\mathbf{R}]$

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \text{Im} \left\{ \sum_{m \neq n} \frac{\langle n, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} H[\mathbf{R}] | m, \mathbf{R} \rangle \times \langle m, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} H[\mathbf{R}] | n, \mathbf{R} \rangle}{[E_m(\mathbf{R}) - E_n(\mathbf{R})]^2} \right\}. \quad (2.48)$$

2.3.2 Condutância do efeito Hall quântico e o número de Chern

Considere um cristal sob uma perturbação devido a um campo elétrico \mathbf{E} fraco. Lembrando que podemos escrever o campo elétrico em termo dos potenciais eletromagnéticos, $\mathbf{E} = -\nabla\phi - \partial_t \mathbf{A}$, veja que se tomarmos $\nabla\phi \neq 0$, o Hamiltoniano do sistema não preserva simetria de translação. Tomando então um calibre em que $\mathbf{E} = -\partial_t \mathbf{A}(t)$, de tal forma que a simetria de translação seja preservada. O Hamiltoniano do sistema depende do tempo e é escrito como

$$H(t) = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(t) \right)^2 + V(\mathbf{r}). \quad (2.49)$$

Onde $V(\mathbf{r})$ é o potencial cristalino e possui a periodicidade da rede, e tomamos a carga dos elétrons como $-e$, com $e > 0$. Veja que \mathbf{p} continua sendo um bom número quântico, e o Hamiltoniano no espaço dos momentos fica escrito como

$$H(\mathbf{q}, t) = H \left(\mathbf{q} + \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(t) \right). \quad (2.50)$$

Introduzindo o momento cristalino, invariante por transformação de calibre,

$$\mathbf{k} = \mathbf{q} + \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(t). \quad (2.51)$$

Como o sistema possui simetria de translação $d_t \mathbf{q} = [\mathbf{q}, H] / i\hbar = 0$, segue então

$$d_t, \mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar c} \mathbf{E}. \quad (2.52)$$

O operador velocidade é definido como

$$\mathbf{v} = d_t \mathbf{r} = \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{r}], \quad (2.53)$$

ou ainda, escrito no espaço do momento

$$\mathbf{v}(\mathbf{q}) = e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{r}] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{q}} H(\mathbf{q}, t). \quad (2.54)$$

Veja que a presença de $\mathbf{A}(t)$ torna o problema dependente do tempo. Desta forma a dinâmica da função de onda de um estado quântico $\psi(t)$ é ditado pela equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle. \quad (2.55)$$

Podemos dividir $\psi(t)$ em termos dos autoestados instantâneos $u_n(t)$ com autovalores $E_n(t)$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' E_n(t')\right) a_n(t) |u_n(\mathbf{q}, t)\rangle. \quad (2.56)$$

Substituindo na equação de Schrödinger, então

$$d_t a_n(t) = - \sum_m a_m(t) \langle u_n(t) | \partial_t | u_m(t) \rangle \exp\left(-i \int_{t_0}^t dt' \omega_{mn}(t')\right), \quad (2.57)$$

onde $\omega_{mn}(t) = [E_m(t) - E_n(t)]/\hbar$. Considerando um processo adiabático, onde o parâmetro varia lentamente então deve ser satisfeito que

$$\langle u_n(\mathbf{q}, t) | \partial_t | u_m(\mathbf{q}, t) \rangle = \partial_t \mathbf{R} \langle u_n(\mathbf{q}, t) | \nabla_{\mathbf{R}} | u_m(\mathbf{q}, t) \rangle \ll 1. \quad (2.58)$$

No limite que $\partial_t \mathbf{R} \rightarrow 0$ então $\partial_t a_n \rightarrow 0$, e então um sistema inicialmente no autoestado $|u_n(\mathbf{q}, t)\rangle$, o mesmo permanecerá neste estado indefinidamente. Considere no entanto que $\partial_t \mathbf{R} \neq 0$, mas que seja pequeno. Suponha que o estado inicial seja o n -ésimo estado, de tal forma que o sistema satisfaz $a_n(0) = 1$ e $a_m(0) = 0$ para todo $m \neq n$. Podemos aplicar a teoria de perturbação dependente do tempo. Em ordem zero temos $a_m^{(0)} = \delta_{m,n}$. Considerando primeira ordem temos

$$d_t a_m^{(1)}(t) = - \langle u_m(\mathbf{q}, t) | \partial_t | u_n(\mathbf{q}, t) \rangle \exp\left(-i \int_{t_0}^t dt' \omega_{nm}(t')\right). \quad (2.59)$$

Se $m = n$, $d_t a_m^{(1)} = 0$, de tal forma que

$$a_n^{(1)}(t) = 0. \quad (2.60)$$

Para $m \neq n$,

$$a_m^{(1)}(t) = -i\hbar \frac{\langle u_m(\mathbf{q}, t) | \partial_t | u_n(\mathbf{q}, t) \rangle}{E_n - E_m} \exp\left(-i \int_{t_0}^t dt' \omega_{nm}(t')\right). \quad (2.61)$$

A função de onda até primeira ordem assume a forma

$$|u_n(t)\rangle \rightarrow |u_n(\mathbf{q}, t)\rangle - i\hbar \sum_{m \neq n} |u_m(\mathbf{q}, t)\rangle \frac{\langle u_m(\mathbf{q}, t) | \partial_t | u_n(\mathbf{q}, t) \rangle}{E_n - E_m}. \quad (2.62)$$

Substituindo a função de onda na média do operador velocidade Eq. (2.54)

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{q}) = -i \sum_{m \neq n} \left(\frac{\langle u_n(\mathbf{q}, t) | \nabla_{\mathbf{q}} H | u_m(\mathbf{q}, t) \rangle \langle u_m(\mathbf{q}, t) | \partial_t | u_n(\mathbf{q}, t) \rangle}{E_n - E_m} - \text{c.c.} \right) + \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{q}} E_n(\mathbf{q}). \quad (2.63)$$

Ainda mais utilizando a identidade

$$\langle u_n(\mathbf{q}, t) | \nabla + \mathbf{q}H | u_m(\mathbf{q}, t) \rangle = (E_n - E_m) (\nabla_{\mathbf{q}} \langle u_n(\mathbf{q}, t) |) | u_m(\mathbf{q}, t) \rangle, \quad (2.64)$$

podemos simplificar a expressão da velocidade em

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{q}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{q}} E_n(\mathbf{q}) - \mathbf{B}_{\mathbf{q},t}^n, \quad (2.65)$$

onde

$$\mathbf{B}_{\mathbf{q},t}^n = i [(\nabla_{\mathbf{q}} \langle u_n |)(\partial_t | u_n \rangle) - (\partial_t \langle u_n |)(\nabla_{\mathbf{q}} | u_n \rangle)] \quad (2.66)$$

Lembrando ainda que

$$\nabla_{\mathbf{q}} = \nabla_{\mathbf{k}}, \quad (2.67)$$

$$\partial_t = \partial_t \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar c} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}. \quad (2.68)$$

Por fim a velocidade fica escrita

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{q}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{E} \times \mathbf{B}_n(\mathbf{k}), \quad (2.69)$$

onde

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \langle u_n(\mathbf{k}) | (-i \nabla_{\mathbf{k}}) | u_n(\mathbf{k}) \rangle. \quad (2.70)$$

Veja então que na presença de um campo elétrico, os elétrons adquirem uma velocidade transversa anômala proporcional à curvatura de Berry da banda de energia. A corrente elétrica na presença de \mathbf{E} é definida como

$$\mathbf{j} = -e \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}), \quad (2.71)$$

sendo $f(\mathbf{k})$ a distribuição de Fermi-Dirac. Supondo que todas as bandas abaixo do nível de Fermi estão completamente preenchidas. A soma sobre o primeiro termo na velocidade Eq. (2.65) é nula, enquanto que o segundo termo nos dá a condutividade Hall

$$j_\alpha = \sigma_H \epsilon_{\alpha\beta} E_\beta \quad (2.72)$$

com

$$\sigma_H = \frac{e^2}{h} \frac{1}{2\pi} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} B_{k_x, k_y}^n. \quad (2.73)$$

A integral corre sobre a primeira zona de Brillouin, e

$$B_{k_x, k_y}^n = B_{k_x + \pi, k_y}^n = B_{k_x, k_y + \pi}^n \quad (2.74)$$

Ou seja, a primeira zona de Brillouin forma um toro fechado. A integral sob um toro fechado nos dá um número inteiro ν , sendo o mesmo chamado de número de Chern [63], de tal forma que a condutividade fica escrita como

$$\sigma_H = \nu \frac{e^2}{h}. \quad (2.75)$$

Veja que a condutividade Hall depende do número de Chern, e portanto da topologia do Hamiltoniano.

2.3.3 Polarização elétrica sob uma evolução adiabática cíclica

A polarização elétrica \mathbf{P} , é definida como momento de dipolo elétrico por unidade de volume. Lembrando que da equação de Maxwell para o vetor deslocamento elétrico $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = -\rho(t), \quad (2.76)$$

onde $\rho(t)$ é a densidade de carga. Considere um sólido sob o qual o campo elétrico externo seja nulo. A equação da continuidade nos garante que $\partial_t \rho = -\nabla \cdot \mathbf{j}$, substituindo temos

$$\nabla \cdot (\partial_t \mathbf{P} - \mathbf{j}) = 0, \quad (2.77)$$

sendo \mathbf{j} a densidade de corrente. Portanto a menos de uma parte de divergente nulo⁷ a mudança na densidade de polarização é dada por

$$\Delta P_\alpha = \int_0^T dt j_\alpha. \quad (2.78)$$

Tal equação é a base da teoria moderna da polarização [65]. A diferença da polarização entre dois estados é dado pela integral da corrente de *bulk* sob a evolução adiabática do estado inicial $t = 0$ até o estado final $t = T$.

Veja que nesta descrição o Hamiltoniano é dependente do tempo $H(t)$. Naturalmente, o tempo t no Hamiltoniano pode ser substituído por qualquer grandeza escalar que descreva o processo adiabático. Por exemplo, se o processo corresponde a uma deformação no cristal, faz mais sentido utilizar o parâmetro que caracteriza o deslocamento dos átomos

⁷Usualmente a parte de divergente nulo é dado pela corrente de magnetização. Em um sistema uniforme, tal corrente é nulo no *bulk* [64]

na célula unitária. De forma geral podemos assumir que a transformação é parametrizada pelo escalar $\lambda(t)$ com $\lambda(0) = 0$ e $\lambda(T) = 1$. Desta forma das Eqs. (2.72) e (2.73) obtém-se

$$j_\alpha = -e \sum_n \int_{BZ} \frac{d^\delta q}{(2\pi)^\delta} B_{q_\alpha, t}^n, \quad (2.79)$$

e substituindo na Eq. (2.78), temos

$$\Delta P_\alpha = -e \sum_n \int_t^1 \int_{BZ} \frac{d^\delta q}{(2\pi)^\delta} B_{q_\alpha, t}^n, \quad (2.80)$$

onde δ é a dimensionalidade do sistema. Lembrando que a curvatura de Berry pode ser escrita segundo a Eq. (2.66), ou seja $B_{q_\alpha, \lambda} = \partial_{q_\alpha} A_\lambda - \partial_\lambda A_{q_\alpha}$, de tal forma que

$$\Delta P_\alpha e \sum_n \int_{BZ} \frac{d^\delta q}{(2\pi)^\delta} A_{q_\alpha}^n \Big|_{\lambda=0}^1. \quad (2.81)$$

Veja que esta expressão não depende do caminho de λ , ou seja não possui informação e quantos ciclos λ percorreu. Desta forma a cada ciclo um número inteiro de elétrons é transportado pela amostra, de tal forma que a polarização é alterada por um múltiplo do quantum

$$\frac{ea}{V_0}, \quad (2.82)$$

sendo a a constante de rede e V_0 o volume da célula unitária [66].

É prático definir, a partir das funções de Bloch, as funções de Wannier associada ao vetor de rede \mathbf{R} ,

$$|\mathbf{R}, n\rangle = \frac{1}{(2\pi)^\delta} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r})} |u_{n, \mathbf{k}}\rangle. \quad (2.83)$$

É possível mostrar que a polarização pode ser escrita como a soma sobre as bandas do centros de carga do estado de Wannier associado com \mathbf{R} ,

$$\mathbf{P} = -e \sum_n \langle \mathbf{R} = 0, n | \mathbf{r} | \mathbf{R} = 0, n \rangle = -\frac{e}{2\pi} \oint d\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}), \quad (2.84)$$

onde $\mathbf{A}(\mathbf{k}) = i \langle u_{n, \mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n, \mathbf{k}} \rangle$. Onde utilizou-se a relação $\mathbf{r} = -i \nabla_{\mathbf{k}}$.

2.3.4 Simetria de reversão temporal e índice \mathbb{Z}_2

Se o sistema possui simetria de reversão temporal (veja o Apêndice A), então $[H, \Theta] = 0$, onde H é o Hamiltoniano do sistema e $\Theta = -i\sigma_y K$ é o operador de reversão temporal, com K o operador de conjugação completa. Desta forma como mostrado anteriormente, o Hamiltoniano satisfaz

$$H(-\mathbf{k}) = \Theta H(\mathbf{k}) \Theta^{-1}. \quad (2.85)$$

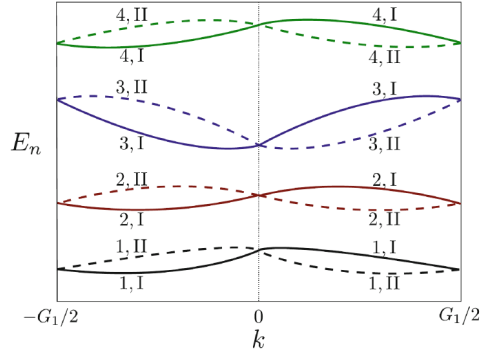


Figura 2.2: Representação de uma estrutura de bandas com bandas relacionadas em pares de Kramers de mesma cor e degeneradas nos pontos $k = 0, \pm G_1/2$ [3].

Veja que em uma rede quadrada (2D) existem quatro pontos, ditos invariantes por reversão temporal (TRIM, acrônimo de *time reversal invariant momenta*), que satisfazem $-\Gamma_i = \Gamma_i + n_i \mathbf{G}$, onde \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca e $n_i = 0$ ou 1. Nestes pontos onde $\Gamma_i = n_i \mathbf{G}/2$, temos que

$$H(\Gamma_i) = \Theta H(\Gamma_i) \Theta^{-1} \quad (2.86)$$

se satisfaz. Portanto, os autoestados possuem no mínimo degenerescência dupla, como estabelecido pelo teorema de Kramers. Seja então um par de bandas de energia $E_{2n-1}(\mathbf{k})$ e $E_{2n}(\mathbf{k})$ sendo pares de Kramers como ilustrado na Figura 2.2. Estas duas bandas descritas pelos índices (n, I) e (n, II) , estão relacionadas pela operação de reversão temporal. Ainda mais, a sua degenerescência nos *TRIMs* esta garantida pela simetria de reversão temporal. Mostraremos que se um par de Kramers está isolado dos outros pares por um *gap* finito, é possível definir um invariante topológico associado a esta par.

Por simplicidade, considere um sistema unidimensional e suponha que não existam degenerescências, exceto as requeridas pela simetria de reversão temporal. Portanto, os $2N$ autoestados podem ser divididos em N pares que satisfazem

$$|u_n^I(-k)\rangle = -e^{-i\chi_{n,k}} \Theta |u_n^{II}(k)\rangle. \quad (2.87)$$

De tal forma que ao atuar Θ dos dois lados da equação e lembrando que $\Theta^2 = -1$ para elétrons de *spin* 1/2,

$$|u_n^{II}(-k)\rangle = e^{i\chi_{n,-k}} |u_n^I(k)\rangle. \quad (2.88)$$

Indicando os índices I e II em s , temos que a polarização [Eq. (2.84)] associada a cada unidade do par é dada por

$$P^s = \int_{BZ} \frac{dk}{2\pi} A_k^s, \quad (2.89)$$

sendo a conexão de Berry

$$A_k^s = i \sum_n \langle u_n^s(k) | \partial_k | u_n^s(k) \rangle. \quad (2.90)$$

Veja que a integral corre sobre a zona de Brillouin 1D ou seja, $k \in [-\pi, \pi]$, então

$$P^I = \int_0^\pi \frac{dk}{2\pi} A_k^I + \int_{-\pi}^0 \frac{dk}{2\pi} A_k^I = \int_0^\pi \frac{dk}{2\pi} A_k^I + \int_0^\pi \frac{dk}{2\pi} A_{-k}^I. \quad (2.91)$$

E utilizando que $\langle u_n^{II} | \Theta^{-1} \partial_k \Theta | u_n^{II}(k) \rangle = -\langle u_n^{II}(k) | \partial_k | u_n^{II}(k) \rangle$, e das Eqs. (2.87) e (2.88), temos

$$A_{-k}^I = A_k^{II} - \sum_n \partial_k \chi_{n,k}. \quad (2.92)$$

Substituindo então na polarização P^I temos

$$P^I = \int_0^\pi \frac{dk}{2\pi} A_k - \frac{1}{2\pi} \sum_n (\chi_{n,\pi} - \chi_{n,0}), \quad (2.93)$$

com $A_k = A_k^I + A_k^{II}$. Podemos ainda introduzir a matriz

$$W_{mn}(k) = \langle u_m(-k) | \Theta | u_n(k) \rangle, \quad (2.94)$$

onde seus únicos termos não nulos são os conectados por simetria de versão temporal

$$\langle u_n^I(-k) | \Theta | u_n^{II}(k) \rangle = -e^{-i\chi_{n,k}}, \quad (2.95)$$

$$\langle u_n^{II}(-k) | \Theta | u_n^I(k) \rangle = e^{-i\chi_{n,-k}}. \quad (2.96)$$

A matriz W pode ser representada por um produto direto de matrizes 2×2 com $-e^{-i\chi_{n,k}}$ e $e^{-i\chi_{n,-k}}$ elementos fora da diagonal. Veja que os pontos $k = 0$ e π onde a Eq. (2.85) é satisfeita, ou seja, nos momentos invariantes por reversão temporal $W_{nm} = -W_{mn}$ e ainda $W_{nn} = 0$ para todo n, m . Desta forma a matriz W é identificada como sendo antissimétrica. Uma matriz antissimétrica pode ser caracterizada pelo seu Pfaffiano, sendo o seu quadrado o determinante da matriz. Veja ainda que o Pfaffiano satisfaz

$$\text{Pf}(A_1 \oplus A_2 \oplus \cdots \oplus A_N) = \prod_{i=1}^N \text{Pf}(A_i), \quad (2.97)$$

desta forma temos

$$\text{Pf}[W(\Gamma_i)] = \prod_n \exp(i\chi_{\Gamma_i,n}) = \exp\left(i \sum_n \chi_{\Gamma_i,n}\right), \quad (2.98)$$

com a razão

$$\frac{\text{Pf}[W(\pi)]}{\text{Pf}[W(0)]} = \exp\left[i \sum_n (\chi_{n,\pi} - \chi_{n,0})\right]. \quad (2.99)$$

Podemos substituir esta última equação na polarização P^I de forma que

$$P^I = \frac{1}{2\pi} \left[\int_0^\pi dk A_k + i \ln \left(\frac{\text{Pf}[W(\pi)]}{\text{Pf}[W(0)]} \right) \right]. \quad (2.100)$$

A polarização de carga para um par de Kramers é

$$P_\rho = P^I + P^{II}, \quad (2.101)$$

onde podemos definir agora a polarização de reversão temporal

$$P_\Theta = P^I - P^{II} \quad (2.102)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \left[\int_0^\pi dk A_k - \int_{-\pi}^0 dk A_k + 2i \ln \left(\frac{\text{Pf}[W(\pi)]}{\text{Pf}[W(0)]} \right) \right] \quad (2.103)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \left[\int_0^\pi dk (A_k - A_{-k}) + 2i \ln \left(\frac{\text{Pf}[W(\pi)]}{\text{Pf}[W(0)]} \right) \right]. \quad (2.104)$$

Podemos simplificar a equação utilizando a Eq. (2.92), onde

$$(A_k - A_{-k}) = \sum_n (\partial_k \chi_{k,n} - \partial_k \chi_{-k,n}) \quad (2.105)$$

e ainda podemos identificar da matriz W que

$$\text{Tr}[W^\dagger \partial_k W] = \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} 0 & e^{-i\chi_{-k,n}} \\ -e^{i\chi_{k,n}} & 0 \end{pmatrix} \partial_k \begin{pmatrix} 0 & -e^{-i\chi_{k,n}} \\ e^{i\chi_{-k,n}} & 0 \end{pmatrix} \right] \quad (2.106)$$

$$= i \sum_n (\partial_k \chi_{-k,n} - \partial_k \chi_{k,n}) \quad (2.107)$$

$$= -i(A_k - A_{-k}) \quad (2.108)$$

Desta forma temos

$$P_\Theta = \frac{1}{2\pi i} \left[\int_0^\pi dk \text{Tr}[W^\dagger \partial_k W] - 2 \ln \left(\frac{\text{Pf}[W(\pi)]}{\text{Pf}[W(0)]} \right) \right]. \quad (2.109)$$

Por fim como W é antiunitária temos

$$\text{Tr}[W^\dagger \partial_k W] = \text{Tr}[\partial_k \ln(W(k))] = \partial_k \ln \{ \det[W(k)] \}, \quad (2.110)$$

e portanto a integral da Eq. (2.109) é trivialmente resolvida,

$$P_\Theta = \frac{1}{2\pi i} \left\{ \ln \left[\frac{\det[W(\pi)]}{\det[W(0)]} \right] - 2 \ln \left[\frac{\text{Pf}[W(\pi)]}{\text{Pf}[W(0)]} \right] \right\}, \quad (2.111)$$

veja que $\det[W] = [\text{Pf}(W)]^2$, de tal forma que $\sqrt{\det[W]}/\text{Pf}(W)$ assume apenas ± 1 . Pode-

mos escrever ainda

$$(-1)^{P_\Theta} = \frac{\sqrt{\det(W(0))}}{\text{Pf}(W(0))} \frac{\sqrt{\det W(\pi)}}{\text{Pf}(W(\pi))}, \quad (2.112)$$

desta forma P_Θ deve ser um inteiro mod 2. Veja então que a polarização de reversão temporal P_Θ define um número pertencente ao grupo \mathbb{Z}_2 ⁸, definindo desta forma dois estados distintos para a polarização. Os dois valores para P_Θ são topologicamente distintos, no sentido de que o valor de P_Θ não pode ser alterado por mudanças contínuas no Hamiltoniano que preservem a simetria de reversão temporal. De fato tal invariante caracteriza os isolantes topológicos [67].

⁸ \mathbb{Z}_2 é o conjunto dos números inteiros modulo 2 ($\{0, 1\}$), é um subconjunto dos números inteiros onde a operação associada é a divisão por 2, e leva números pares em 0 e ímpares em 1.

3 *Redes de Arquimedes*

O design de materiais com propriedades específicas parte da sinergia entre estudos teóricos e experimentais. Neste capítulo será explorado o conjunto das redes de Arquimedes formando um guia para suas propriedades eletrônicas e fases topológicas. Estas redes possuem uma rica estrutura eletrônica contendo férmions de Dirac tipo-I e II, bandas topologicamente *flat*¹ e pontos de alta degenerescência entre bandas linearmente dispersivas e *flat*. Onde, através de um modelo de ligação-forte incluindo interação *spin*-orbital foi caracterizado as fases Hall quântica de *spin* (HQS) em todas as redes de Arquimedes. O resultados obtidos foram validados através de cálculos de *primeiros-princípios* dentro da DFT, onde o surgimentos das dispersões características das redes estudadas são encontradas em alótropos 2D estáveis do carbono ².

3.1 Introdução às redes de Arquimedes

Desde a síntese do grafeno [69], materiais bidimensionais (2D) têm se tornado uma grande objeto de estudo devido aos fenômenos emergentes em tal dimensão. Por exemplo o próprio cone de Dirac no grafeno [70], efeitos Hall quântico de *spin*, vale, anômalo e fracionário [26, 71, 72, 73, 74], mas também eletrônica baseada dos graus de liberdade de vale [75], camada [76] e cone [77]. Uma grande variedade de materiais 2D já foram sintetizados e/ou teoricamente preditos, e.g. dicalcogenetos de metal de transição [10], borofeno [78], galeneno [15], e muitos outros [79]. Em sinergia com experimentos, simulações computacionais, baseadas em métodos de *high throughput*³, dentro do formalismo da DFT, evidenciaram novas fases 2D [1, 80]. No entanto dentre esta classe de materiais os que possuem espessura monoatômica, como ao grafeno, ainda são raros. DEm tais sistemas, a dimensionalidade reduzida e a simetria de reflexão no plano formam um interessante “palco”

¹Jargão técnico. Palavra do inglês indicando “planar”, e neste caso se referindo à uma banda sem dispersão.

²Os resultados deste capítulo deu origem à publicação [68]

³termo técnico do inglês para um método altamente automatizado

bidimensional para formação de estado topológicos e proteção de fases semimetálicas. [81, 82].

O número de possíveis conformações periódicas de sítios em um plano é inconcebivelmente grande. Um dado ramo da matemática, denominado *tessellation* (ladrilhagem), estuda as possíveis formas de preencher uma superfície com formas geométricas e as classifica de acordo com alguns critérios. Por exemplo, se as mesmas possuem simetria translacional, e se são construídas por um conjunto de polígonos regulares, as mesmas são ditas ser uniforme [83]. Dentre as redes uniformes, é possível classificá-las em relação ao número de vértices não equivalentes na sua estrutura, sendo ditas k -uniforme, onde k indica o número de vértices não equivalentes. Satisfazendo a periodicidade e a construção por polígonos regulares, apenas 11 redes possuem apenas um vértice não equivalente ($k = 1$), ditas redes de Arquimedes, apresentadas na Figura 3.1. Podemos nomear as redes de acordo com a ordem dos polígonos em torno dos vértices, por exemplo na rede $(4, 8^2)$ (Figura 3.1) os vértices são dados pelo encontro de uma quadrado e dois octágonos. Veja que a rede do grafeno é exatamente a rede de Arquimedes (6^3) , Figura 3.1.

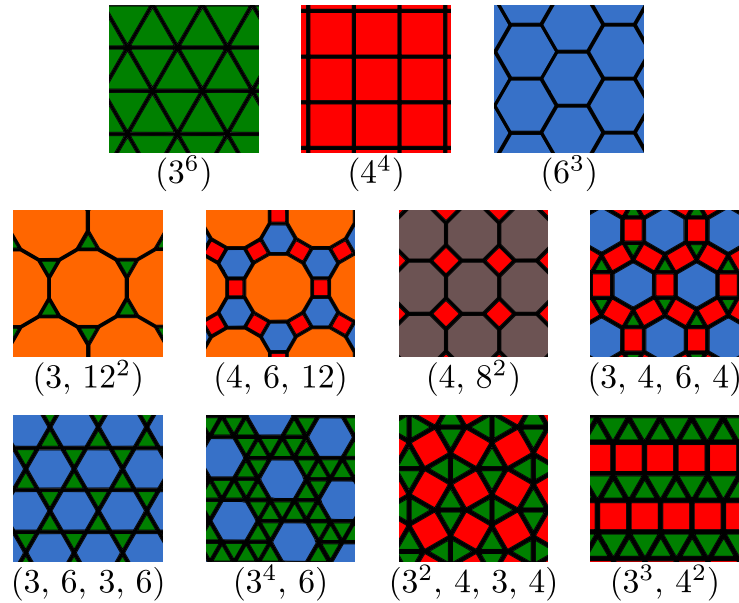


Figura 3.1: As 11 redes de Arquimedes.

Uma vez que as redes (3^6) , (4^4) e grafeno (6^3) são mais simples e muito exploradas [70], será dado um foco nas demais 8 redes de Arquimedes compostas por mais de um polígono regular. A Tabela 3.1 resume algumas características estruturais das redes de Arquimedes, e mais detalhes podem ser encontrados no Apêndice C. Dentre estas 8 redes, considerando um sítio em cada vértice, temos coordenação planar de ordem 3 $[(3, 12^2)$, $(4, 6, 12)$ e $(4, 8^2)]$, de ordem 4 $[(3, 4, 6, 4)$ and $(3, 6, 3, 6)]$ e de ordem 5 $[(3^4, 6)$, $(3^2, 4, 3, 4)$ e $(3^3, 4^2)]$. Tais

redes de Arquimedes são construídas por apenas uma posição de Wyckoff [84], dado pela equivalência de todos os vértices. As redes hexagonais $(3, 12^2)$, $(4, 6, 12)$, $(3, 4, 6, 4)$ e $(3, 6, 3, 6)$ se transformam de acordo com o grupo espacial $P6/mmm$ e dadas pela posição de Wyckoff ‘m’, ‘q’, ‘m’ e ‘g’ respectivamente. A rede hexagonal $(3^4, 6)$ se transforma através do grupo espacial $P6/m$ e posição de Wyckoff ‘k’. As redes quadradas $(4, 8^2)$ e $(3^2, 4, 3, 4)$ possuem respectivamente grupo espacial $P4/mmm$ e $P4/mbm$ e posição de Wyckoff ‘m’ e ‘h’. Por fim a rede oblíqua $(3^3, 4^2)$ se transforma de acordo com o grupo espacial $Cmmm$ e possui posição de Wyckoff ‘j’.

Tabela 3.1: Geometria das redes de Arquimedes.

sistema	rede	# polígonos	# sítios	grupo de simetria	Wyckoff
(3^6)	hexagonal	1	1	$P6/mmm$	b
(4^4)	quadrada	1	1	$P4/mmm$	b
(6^3)	hexagonal	1	2	$P6/mmm$	b
$(3, 12^2)$	hexagonal	2	6	$P6/mmm$	m
$(4, 6, 12)$	hexagonal	3	12	$P6/mmm$	q
$(4, 8^2)$	quadrada	2	4	$P4/mmm$	m
$(3, 4, 6, 4)$	hexagonal	3	6	$P6/mmm$	m
$(3, 6, 3, 6)$	hexagonal	2	3	$P6/mmm$	g
$(3^4, 6)$	hexagonal	2	6	$P6/m$	k
$(3^2, 4, 3, 4)$	quadrada	2	4	$P4/mbm$	h
$(3^3, 4^4)$	oblíqua	2	2	$Cmmm$	j

3.2 Estrutura eletrônica das redes de Arquimedes

Utilizando um modelo de ligação forte, com um único orbital em cada vértice das redes de Arquimedes, podemos explorar a sua estrutura eletrônica. Seja ainda que os orbitais possuam simetria circular no plano, por exemplo orbitais como o s , p_z e d_{z^2} . Desta forma é possível parametrizar o *hopping* entre diferentes sítios como dependente apenas da distância entre os mesmos,

$$t_{ij} = t \exp\{-\alpha (d_{ij} - d_{pv})\}, \quad (3.1)$$

onde o segundo termo da exponencial é um fator de normalização de tal forma que o *hopping* entre primeiros vizinhos seja t , com d_{pv} a distância entre primeiros vizinhos. Utilizando esta parametrização, e escrevendo a energia em unidades de $t = 1$, apenas um parâmetro controla o *hopping*. Desta forma podemos somar, de maneira eficiente e automatizada a contribuição de cada *hopping* para o Hamiltoniano, não apenas dos primeiros vizinhos mas até o vizinhos mais distantes, sabendo apenas as coordenadas dos

sítios da rede. Então, $\alpha/d_{pv} \gg 1$ indicará um decaimento rápido do valor do *hopping*, e apenas primeiros vizinhos contribuirão significativamente para o Hamiltoniano. Por outro lado tomando α/d_{pv} próximo de 1 a contribuição de vizinhos mais distantes passam a ser significantes⁴.

A estrutura eletrônica das redes de Arquimedes é bem rica onde podemos destacar algumas características, e.g. (i) presença de bandas *flat*, (ii) cones de Dirac e (iii) pontos de alta degenerescência, Figura 3.2.

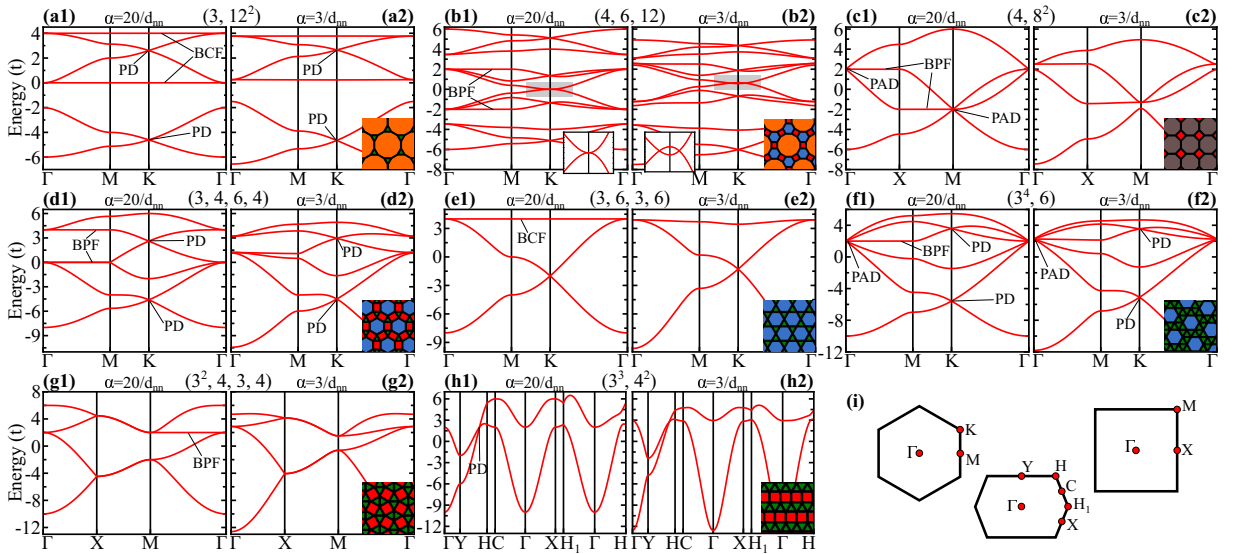


Figura 3.2: Estrutura de bandas para as redes de Arquimedes com $\alpha = 20d_{pv}$ (a1)-(h1) e $\alpha = 3d_{pv}$ (a2)-(h2). Indicado nos gráficos estão as bandas *flat* (BCF), parcialmente *flat* (BPF), pontos de Dirac (PD) e pontos de alta degenerescência (PAD).

Em particular estas bandas *flat* não advêm de um único orbital, como as derivadas de ligações pendentes, mas sim de uma interferência destrutiva das funções de onda dos elétrons na rede [85]. Algumas propriedades interessantes se originam nestas bandas, por exemplo fases de líquido de *spin* [86] e efeito Hall quântico fracionário [87, 88]. Curiosamente, podemos observar bandas completamente *flat* (BCF) ou bandas parcialmente *flat* dentre as redes de Arquimedes. Para a já conhecida rede de kagome (3, 6, 3, 6) [89], uma BCF é observada para *hopping* entre primeiros vizinhos [BCF na Figura 3.2(e1)], se tornando levemente dispersiva com a consideração de *hoppings* de mais vizinhos [Figura 3.2(e2)]. Um caso similar é observado na rede (3, 12²), onde duas BCF cercam bandas dispersivas como as do grafeno [BCF na Figura 3.2(a1)]. Para esta rede com o aumento do alcance dos *hoppings* as largura de bandas aumenta, no entanto se alterar a planaridade das BCF.

Além das bandas completamente *flat* em toda a zona de Brillouin, bandas parcial-

⁴mais detalhe do modelo de ligação forte pode ser encontrado na Seção 2.2.

mente *flat* (BPF) também são presentes nos sistemas estudados. Para a rede $(4, 6, 12)$ podemos observar BPF ao longo da direção $\Gamma - M$ para a quarta e nona banda [BPF na Figura 3.2(b1)], onde a consideração de *hoppings* de mais vizinhos as deixam dispersivas. Um caso similar ocorre para as rede $(4, 8^2)$ e $(3^4, 6)$, onde na primeira a segunda (terceira) banda é parcialmente *flat* na direção $X - M$ ($\Gamma - X$) [BPF na Figura 3.2(c1)], enquanto na segunda a banda é *flat* na direção $\Gamma - M$ [BPF na Figura 3.2(f1)]. Para estas duas redes o aumento do alcance dos *hoppings* não altera significativamente as bandas *flat*. Por outro lado nas redes $(3, 4, 6, 4)$ e $(3^2, 4, 3, 4)$, o efeito ao considerar acoplamento (*hopping*) entre vizinhos mais afastados é observado. Neste caso as bandas na direção $\Gamma - M$ [BPF na Figura 3.2(d1)] e $M - \Gamma$ [BPF na Figura 3.2(g1)] se tornam dispersivas [Figuras 3.2(d2) e (g2)].

Em geral a existência de dispersões lineares do tipo das de Dirac são de grande interesse para aplicações. As mesmas, por exemplo, são responsáveis pela alta mobilidade eletrônica no grafeno, e muitos outros fenômenos [70]. Dentre as redes de Arquimedes dispersões lineares, resultando em pontos de Dirac (PD), estão presentes em todas as estruturas. Por exemplo podemos observar dois cones de Dirac no ponto K das redes $(3, 12^2)$ [PD na Figura 3.2(a)], $(3, 4, 6, 4)$ [PD na Figura 3.2(d)] e $(3^4, 6)$ [PD na Figura 3.2(f)], os quais se mantêm presentes com a consideração de *hoppings* de mais vizinhos. Na rede $(4, 6, 12)$, uma análise de sua simetria no ponto K revela apenas 4 representações irredutíveis duplamente degeneradas e duas não degeneradas. No entanto, na estrutura de bandas considerando apenas primeiros vizinhos [Figura 3.2(b1)], encontra-se 5 pontos com bandas duplamente degeneradas, e portanto uma dessas é uma degenerescência accidental. Levando em consideração *hoppings* entre mais vizinhos observa a abertura do *gap* de energia no ponto K [sub-gráfico na Figura 3.2(b2)]. Por outro lado, estas duas bandas permanecem degeneradas próximas ao ponto K , formando uma linha nodal de Dirac.

Diferente do cone de Dirac simétrico, i.e. tipo-I, observado na rede de kagome $(3, 6, 3, 6)$ [Figuras 3.2(e1)-(e2)], na rede $(3^3, 4^2)$ verificamos um cruzamento linear assimétrico, i.e. ponto de Dirac tipo-II [PD na Figura 3.2(h1)-(h2)]. Esta característica, presente também no borofeno [90], e dicalcogenetos de metais de transição [91, 92], possuem uma fase de Berry não trivial [93]. Por fim, na rede $(3^2, 4, 3, 4)$, uma dispersão linear, mas não cônica, pode é observada ao longo da direção $X - M$. Tal característica forma uma linha nodal de Dirac nas bordas da zona de Brillouin com dispersão linear para vetores cruzando esta linha.

Pontos de alta degenerescência (PAD) na estrutura de bandas permitem a existência

de férmions exóticos [94, 95]. Por exemplo, um estado híbrido entre um férmion de Dirac de pseudospin 1 e pseudospin 1/2, também conhecido como férmion de Kane, foi observado em uma rede organometálica 2D [95]. A assinatura de tal férmion é a presença de uma banda *flat* formando um ponto de degenerescência tripla com um cone de Dirac. Podemos observar a existência desta característica, de férmion de Dirac com pseudospin 1, nos pontos Γ e M da rede $(4, 8^2)$ [PAD na Figura 3.2(c1)]. No entanto, ao considerar o aumento do alcance dos *hoppings* esta degenerescência é quebrada [Figura 3.2(c2)]. Um caso diferente aparece na rede $(3^4, 6)$, onde no ponto Γ observa-se dois cones de Dirac, com velocidades diferentes, degenerados com uma banda *flat*, formando uma dispersão de Dirac com pseudospin 2 [PAD na Figura 3.2(f1)-(f2)]. Neste caso a degenerescência é preservada com a consideração do *hoppings* de mais vizinhos.

Na próxima seção discutiremos o efeito *spin*-orbital na estrutura de bandas das redes de Arquimedes, e caracterizar o surgimento de uma fase Hall quântica de *spin*.

3.3 Efeito Hall quântico de *spin* em nanofitas.

Para caracterizar as possíveis fases Hall quânticas de *spin* (HQS), nas redes de Arquimedes, consideramos o efeito do acoplamento *spin*-órbita. Geralmente, a abertura de um *gap* de energia em bandas anteriormente degeneradas, devido ao efeito *spin*-órbita, é uma evidência do efeito HQS.

Ao considerar o termo de *spin*-órbita, para as bandas com *hoppings* de maior alcance das Figuras 3.2(a2)-(h2), observa-se a abertura de *gaps* de energia, como mostrado na Figura 3.3. Por exemplo, para todas as redes hexagonais, nos pontos de Dirac é observado a abertura de um *gap*. Da mesma forma nos pontos Γ na degenerescência de bandas *flat* e bandas de Dirac, e.g. o *gap* em $E = 4,0t$ na rede $(3, 6, 3, 6)$ [E_g na Figura 3.3(e1)]. Em particular, o ponto de degenerescência tripla no ponto Γ da rede $(3, 4, 6, 4)$, próximo à $E = 1,0t$, também é quebrada [E_g na Figura 3.3(d1)]. O mesmo ocorre para a degenerescência quádrupla no ponto Γ da rede $(3^4, 6)$ [E_g na Figura 3.3(f1)]. Para a rede quadrada $(4, 8^2)$ a degenerescência dos pontos Γ e M são quebradas, bem como no ponto Γ da rede não-simórfica $(3^3, 4, 3, 4)$ [E_g nas Figuras 3.3(c1) e (g1)]. Por outro lado, a degenerescência ao longo da direção $X - M$, surgindo devido ao não-simorfismo, é preservado. Por fim, a degenerescência do ponto de Dirac tipo-II da rede $(3^3, 4^2)$ também é quebrado com a inclusão do acoplamento *spin*-órbita.

Para caracterizar a existência da fase HQS, foi calculado a evolução dos centros de

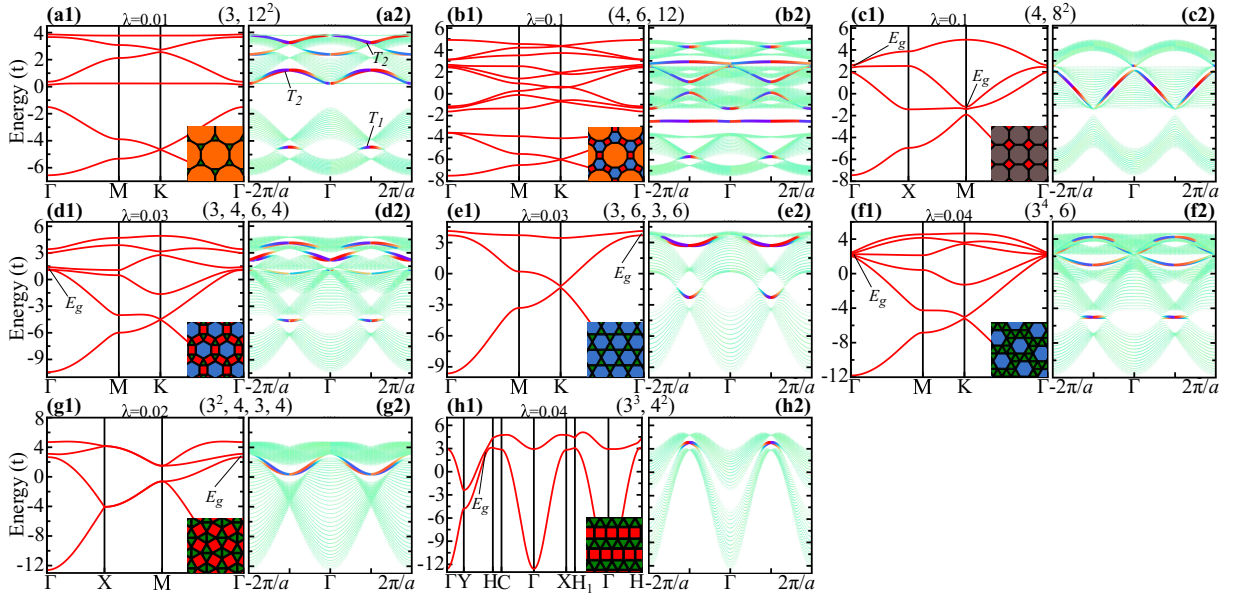


Figura 3.3: (a1)-(h1) Estrutura de banda para as redes de Arquimedes com consideração do acoplamento *spin*-órbita. Projeção dos estados de borda em uma nanofita, onde a cor azul (vermelho) indicam contribuição do valor médio de *spin* $\langle S_z \rangle$ positivo (negativo).

carga de *Wannier* [67, 96] a fim de determinar o invariante topológico \mathbb{Z}_2 . Um resumo dos resultados obtidos para cada rede é mostrado na Figura 3.4. Para todas as redes de Arquimedes, em ao menos uma ocupação particular, a fase HQS é presente. Por exemplo, como discutido, em todos os cones de Dirac, o efeito *spin*-orbital leva à fase HQS. Para evidenciar alguns casos, na rede $(3, 12^2)$ [círculos pretos na Figura 3.4] a fase $\mathbb{Z}_2 = 1$ é observado para a ocupação das primeiros bandas pares de Kramer (ocupação 1), i.e. o nível de Fermi ressonante com o ponto de Dirac de menor energia da Figura 3.3(a1). De fato, ao ser calculados os estados de borda de uma nanofita, podemos observar as bandas com textura de *spin* características da fase HQS, no intervalo de energia do *gap* em questão, T_1 na Figura 3.3(a2). Além dos pontos de Dirac, nos pontos de degenerescência entre bandas *flat* e bandas dispersivas também levam à fase HQS, e.g. quarta e sexta ocupação da rede $(3, 12^2)$ na Figura 3.3(a1) possui $\mathbb{Z}_2 = 1$ [Figura 3.4]. Levando então ao surgimento dos estados de borda protegidos contra retroespalhamento, indicados por T_2 na Figura 3.3(a2). Um caso particular ocorre na rede $(4, 6, 12)$, onde o efeito *spin*-órbita não quebra a degenerescência da linha nodal de Dirac entre o sexto e sétimo par de bandas [Figura 3.3(b1)], e desta forma não possuindo um invariante \mathbb{Z}_2 definido. O mesmo ocorre também para os estados degenerados devido ao não-simorfismo da rede $(3^2, 4, 3, 4)$ [Figura 3.3(g1)].

A aplicação dos resultados obtidos até este momento dependem da síntese de materiais que formam as redes de Arquimedes. Na próxima seção discutiremos as realizações

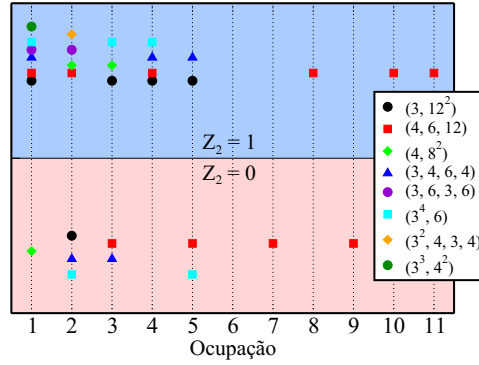


Figura 3.4: Invariante topológico \mathbb{Z}_2 para diferentes números de ocupação das bandas pares de Kramers. O número de ocupação define o número de pares de bandas ocupadas começando pelas de menor energia.

materiais destas redes, enquanto que, a fim de validar nossos resultados, mostraremos o surgimento das bandas características das redes de Arquimedes em alótropos de carbono. Adicionalmente nos próximos capítulos focaremos na rede de kagome $(3, 6, 3, 6)$ e rede de borofeno $(3^4, 6)$.

3.4 Realização das redes de Arquimedes

Materiais formando as redes de Arquimedes já foram teoricamente preditos e experimentalmente realizados. Grafeno, o material 2D mais estudado, é um exemplo da rede (6^3) . Muitos exemplos são encontrados também em arranjos auto-organizados de moléculas em superfícies, onde experimentalmente foram encontradas estruturas equivalentes às redes $(3, 4, 6, 4)$ [97], $(3^4, 6)$ [98], e $(3^2, 4, 3, 4)$ [99]. Por outro lado, utilizando cálculos de *primeiros-princípios*, foi mostrado a estabilidade do grafenileno, um alótropo 2D do carbono, formando a rede $(4, 6, 12)$ [100]. Adicionalmente uma estrutura 2D de boro forma a rede $(3^4, 6)$ [101], que será melhor discutida no Capítulo 5. Nesta seção, a fim de validar o modelo proposto, serão apresentadas três realizações de redes de Arquimedes e evidenciado a presença das dispersões de energia características de cada rede.

Através de cálculos de *primeiros-princípios* baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), focaremos em alótropos 2D do carbono. Utilizaremos o código computacional VASP [102]. As relaxações das posições atômicas serão feitas até que a força em cada átomo seja menor que $1 \text{ meV}/\text{\AA}$. Para tal, foi considerado o funcional PBE [61] para descrever o termo de troca e correlação, com o método PAW [103] para a interação elétron-íon. As funções de onda foram expandidas em uma base de ondas planas com critério de corte de 500 eV. Para a integração na zona de Brillouin, foi utilizada uma

Tabela 3.2: Parâmetro de rede a (Å), distância média entre primeiros vizinhos $\langle d_{cc} \rangle$ (Å), e seu desvio médio quadrático $\langle \delta d_{cc} \rangle = \sqrt{\langle d_{cc}^2 \rangle - \langle d_{cc} \rangle^2}$ (Å). Energia de formação $E_{\text{for}} = E_{\text{Arq}} - E_{\text{G}}$ (eV/átomo), onde E_{Arq} é a energia total por átomo da rede de Arquimedes enquanto E_{G} a do grafeno.

Sistema	estado	a	$\langle d_{cc} \rangle$	$\langle \delta d_{cc} \rangle$	E_{for}
$(3, 12^2)$	planar	5,143	1,401	0,033	0,969
$(4, 6, 12)$	planar	6,768	1,439	0,051	0,633
$(4, 8^2)$	planar	3,446	1,435	0,044	0,513

malha de $11 \times 11 \times 1$ pontos especiais [104]. Para os cálculos das constantes de força, foi considerada uma supercélula de dimensão 3×3 , com critério de convergência de energia de 10^{-8} eV.

Usualmente, os átomos de carbono tendem a formar a coordenação tripla planar dada pela hibridização sp^2 . Naturalmente, satisfazendo esta geometria, os átomos de carbono poderiam formar as redes $(3, 12^2)$, $(4, 6, 12)$ e $(4, 8^2)$. De fato, como mostrado na Tabela 3.2, estas redes de carbono possuem energia de formação próximas, e até menores, de outros alótropos 2D já sintetizados, por exemplo os grafynes ($\sim 0,7$ eV/átomo) [105, 106]. Para demonstrar a estabilidade destas redes de Arquimedes, foram calculados os espectros de fônons, mostrados na Figura 3.5(a1)-(c1), onde nenhuma frequência negativa foi encontrada, em acordo com estudos anteriores [107]. Ainda mais, as distâncias médias entre átomos de carbono primeiros vizinhos ($\langle d_{cc} \rangle$) se desviam de apenas 1% em relação à rede de grafeno ($d_{cc} = 1,42$ Å), como mostrado na Tabela 3.2. No entanto, flutuações dentre estas distância foram observadas para direções de ligação não equivalentes, como pode ser visto pelo mapa de densidade de carga nos painéis da Figura 3.5(a1)-(c1), sendo regiões em vermelho mais escuras indicando maior densidade de carga, correlacionado com menores d_{cc} . Apesar de tal flutuação nas distâncias, o grupo espacial das redes de Arquimedes ideais não são alterados.

A geometria planar destes alótropos de carbono leva a um desacoplamento dos orbitais p 's, nos pares (p_x/p_y) e ímpares (p_z) perante simetria de reflexão. Note ainda que os orbitais p_z possuem simetria azimutal, e portanto a interação com orbitais p_z 's vizinhos é dependente apenas da distância entre os mesmos. Veja que esta é exatamente a situação a qual foi o Hamiltoniano das redes de Arquimedes foi proposto, de tal forma que o mesmo capturará as bandas formadas pelos orbitais p_z . De fato, para a rede de carbono $(3, 12^2)$, os orbitais p_z , círculos laranja na Figura 3.5(a2), formam o cone de Dirac em baixa energia, e as bandas *flat* intercaladas por outra dispersão de Dirac observado na Figura 3.2(a1). Neste caso a banda *flat* está ressonante com o nível de Fermi. Para tal ocupação o sistema possui

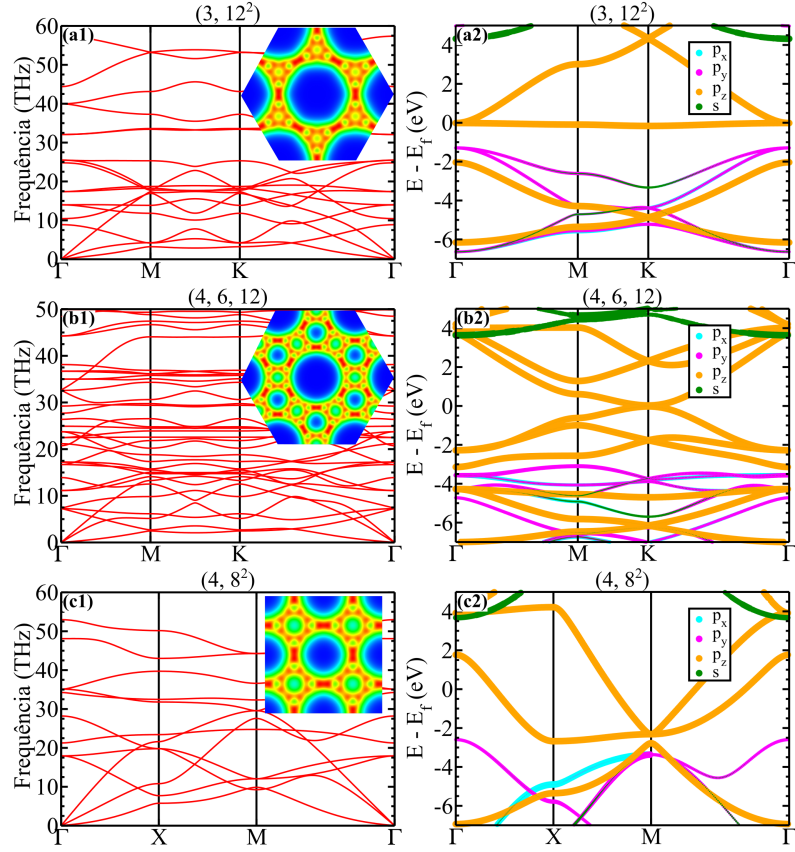


Figura 3.5: Dispersão de fônons (a1)-(c1) e orbitais projetados sob a estrutura de bandas (a2)-(c2) para as redes de carbono (a) $(3, 12^2)$, (b) $(4, 6, 12)$ e (c) $(4, 8^2)$. Nos painéis esquerdos também é mostrado o mapa da densidade de carga no plano, onde vermelho (azul) indicam regiões de alta (baixa) densidade.

fase topológica ($\mathbb{Z}_2 = 1$) com a inclusão do acoplamento *spin*-orbital. Para a rede $(4, 6, 12)$, Figura 3.5(b2), o nível de Fermi está localizado no ponto de degenerescência acidental, evidenciado na Figura 3.2(b1). No entanto, devido à maior variação do comprimento de ligação desta rede ($\langle \delta d_{cc} \rangle$), esta degenerescência acidental é quebrada resultando em um *gap* de energia de 50 meV. No entanto, os cruzamentos de Dirac 2,3 eV ($-1,8$ eV) acima (abaixo) do nível de Fermi são preservados. Por fim, na rede mais estável $(4, 8^2)$, os orbitais p_z mostram a quebra da degenerescência tripla no ponto M , Figura 3.5(c2). Tal comportamento indica a relevância das interações entre segundos vizinhos, compare por exemplo a Figura 3.2(c1) e (c2). Note ainda que perturbações externas permitem um controle das bandas de Arquimedes. Por exemplo, realizando tensão isotrópica nos sistemas permite o controle da contribuição de segundos vizinhos em relação à primeiros vizinhos, enquanto efeitos de proximidade podem induzir acoplamento *spin*-orbital e portanto levar ao efeito Hall quântico de *spin* [108].

4 Rede de kagome em estruturas organometálicas

A busca de uma melhor eficiência dos dispositivos requer, em geral, requer novos materiais e novas arquiteturas em seu funcionamento. Seguindo este requerimento, o design controlado de novos materiais tornou-se uma grande área de estudo dentro da ciência dos materiais. Um importante exemplo de tal design é dado pelo conjunto de estruturas organometálicas (MOFs¹), onde a combinação de diferentes moléculas orgânicas e centros metálicos permite a formação de inúmeras estruturas baseadas em MOFs [19, 20, 21]. Neste capítulo discutiremos a realização material de redes de kagome, formadas pelas estruturas organometálicas. Dentro destes materiais exploraremos o surgimento dos efeitos Hall quântico anômalo e de *spin*, bem como o seu controle ².

4.1 Efeito Hall quântico anômalo

A rede de kagome, discutida no capítulo anterior [rede (3,6,3,6) da Figura 3.1], apresenta duas interessantes características em sua estrutura de bandas, (i) uma banda *flat* degenerada com duas bandas dispersivas que formam (ii) um cone de Dirac, onde mostramos que a adição do acoplamento *spin*-orbital deu origem a uma fase Hall quântica de *spin*. Recentemente, estruturas organometálicas de níquel- e paládio-bis(dithiolenos) foram sintetizadas com sucesso na forma de redes de kagome [111, 112]. Tal material de fórmula química (MC₄S₄)₃, com M sendo o metal de transição, possui a estrutura atômica mostrada na Figura 4.1(a). Note que os centros metálicos formam uma rede de kagome, com os sítios conectados pelas moléculas C₆S₆, Figura 4.1(b) e (c). Estudos subsequentes evidenciaram que este MOF, para M=Ni, é um sistema que comporta o efeito Hall quântico de *spin* [113]. Inspirado por este recente trabalho, demos início ao estudo do MOFs (MC₄S₄)₃, na geometria de redes de kagome, porém, considerando-se metais com

¹acrônimo do inglês, *metal-organic frameworks*

²Os resultados deste capítulo deram origem às publicações [109, 110, 76]

momento magnético não nulo. Desta forma permitindo a existência o efeito Hall quântico anômalo (EHQA) [114, 115]. Para tal estudo consideramos os metais de transição $3d$ de valência 5 (Mn), 6 (Fe) e 7 (Co), uma vez que os mesmos apresentam estados de oxidação +2, assim como os sintetizados Ni e Pd. Considerou-se também os metais $4d$ de mesma valência (com exceção do Tc³), que apresentam um acoplamento *spin*-órbita maior.

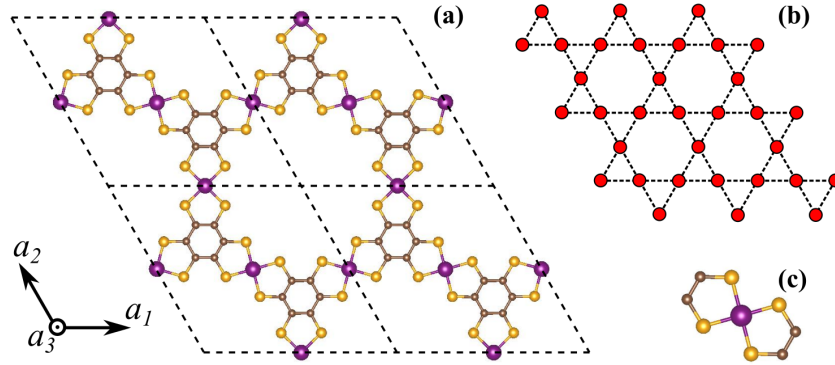


Figura 4.1: (a) Estrutura atômica do organometálico $(MC_4S_4)_3$, com o átomo do metal em roxo, carbono em marrom, enxofre em laranja. (b) Centros metálicos formam uma rede de kagome, com os sítios ocupados pela molécula mostrada em (c).

Dentro da teoria do funcional da densidade (DFT), apresentada na Seção 2.1, foram calculadas as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos organometálicos. Os resultados obtidos para o parâmetro de rede (a) a magnetização (m), energia de anisotropia magnética (E_{MAE}) e função trabalho (Φ) estão resumidos na Tabela 4.1. Para todas as estruturas as distâncias de ligação, C-C e C-S, permanecem as mesmas $\sim 1,4 \text{ \AA}$ e $\sim 1,7 \text{ \AA}$ respectivamente, de tal forma que a mudança do parâmetro de rede é devido à variação do raio covalente dos metais. Desta forma a distância entre os primeiros vizinhos da rede de kagome formada é $a/2 \approx 7,5 \text{ \AA}$.

Comparando a função trabalho dos MOFs, $\sim 5,5 \text{ eV}$, com a do grafeno, $\sim 4,5 \text{ eV}$ [70], nos permite concluir que ao formar uma interface entre os dois materiais haverá uma transferência de elétrons do organometálico para o grafeno (dopagem tipo p). Veja que isto permitirá um controle da ocupação dos estados da rede de kagome, i.e. sintonizar o nível de Fermi em um dos *gap* topológicos.

Por outro lado estudos recentes mostraram que em sistemas planares, como o caso do organometálicos estudados, o EHQA se dará apenas para magnetização com direção perpendicular ao plano da folha [116]. Desta forma para os sistemas $(MC_4S_4)_3$, $M=\text{Co}$ e Rh , tal fenômeno será ausente. Ainda mais, o valor absoluto da energia de anisotropia magnética nos dá uma escala de temperatura para a estabilidade do EHQA, sendo para

³Não estudou-se o Tc uma vez da sua escassez e instabilidade.

Tabela 4.1: Parâmetro de rede a (Å); magnetização m (μ_B /MT); energia de anisotropia magnética $E_{MAE} = E_{\parallel} - E_{\perp}$ (Kelvin/MT) negativo (positivo) indica magnetização paralela (perpendicular) ao plano da folha; e função trabalho Φ (eV).

MOF	a	m	E_{MAE}	Φ
(MnC ₄ S ₄) ₃	15,00	3,12	7,2	5,53
(FeC ₄ S ₄) ₃	14,81	2,15	3,6	5,60
(CoC ₄ S ₄) ₃	14,67	1,79	-21,4	5,75
(RuC ₄ S ₄) ₃	15,19	1,86	23,0	5,46
(RhC ₄ S ₄) ₃	15,07	0,86	-23,9	5,60

(RuC₄S₄)₃ 23 K. Na próxima seção discutiremos a origem desta alta energia de anisotropia magnética, focando nos materiais cujo EHQA será presente, (MC₄S₄)₃ com M=Mn, Fe e Ru.

4.1.1 Análise qualitativa da anisotropia magnética

O sistema (MC₄S₄)₃ possui grupo pontual de simetria D_{6h} , dando origem a estados duplamente degenerados no ponto Γ , e_{2g} (composto dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy}), e e_{1g} (orbitais d_{xz} e d_{yz}), e um estado não degenerado a_{1g} (orbital d_{z^2}). A densidade de estados projetada nos respectivos orbitais d , calculado sem SOC, são mostrados na Figura 4.2.

O momento magnético do sistema advém majoritariamente dos orbitais d do metal, enquanto que os orbitais $2p$ do carbono e $3p$ do enxofre apresentam uma magnetização oposta. Tal magnetização oposta é maior no sistema (MnC₄S₄)₃ e menor no (RuC₄S₄)₃, como mostra a densidade de *spin* na Figura 4.2(a4)-(b4). De qualquer forma, podemos concluir que o acoplamento entre os metais é ferromagnético (FM)⁴, dado por processo de troca indireta mediado pela molécula orgânica C₆S₆.

Ainda mais, podemos seguir um método perturbativo para analisar qualitativamente a energia e anisotropia magnética [117]. Nesta aproximação a E_{MAE} é definida pelos elementos de matriz do momento angular orbital, $\langle u_{\sigma} | L_z | o_{\sigma'} \rangle$ e $\langle u_{\sigma} | L_x | o_{\sigma'} \rangle$, onde $|u_{\sigma}\rangle$ ($|o_{\sigma}\rangle$) se referem aos estados desocupados (ocupados) com *spin* $\sigma = \pm$, calculados sem acoplamento *spin*-órbita. Sendo a mesma escrita como $E_{MAE} = \Delta E_d + \Delta E_{nd}$, com as componentes diagonal (ΔE_d) e não diagonal (ΔE_{nd}) dadas por:

$$\Delta E_d = \xi^2 \sum_{\sigma, o, u} \frac{|\langle u_{\sigma} | L_z | o_{\sigma} \rangle|^2 - |\langle u_{\sigma} | L_x | o_{\sigma} \rangle|^2}{\varepsilon_{u, \sigma} - \varepsilon_{o, \sigma}}, \quad (4.1)$$

⁴Outras configurações magnéticas foram testadas, no entanto devido à frustração existente em redes triangulares, como a de kagome, observamos a fase FM como mais estável.

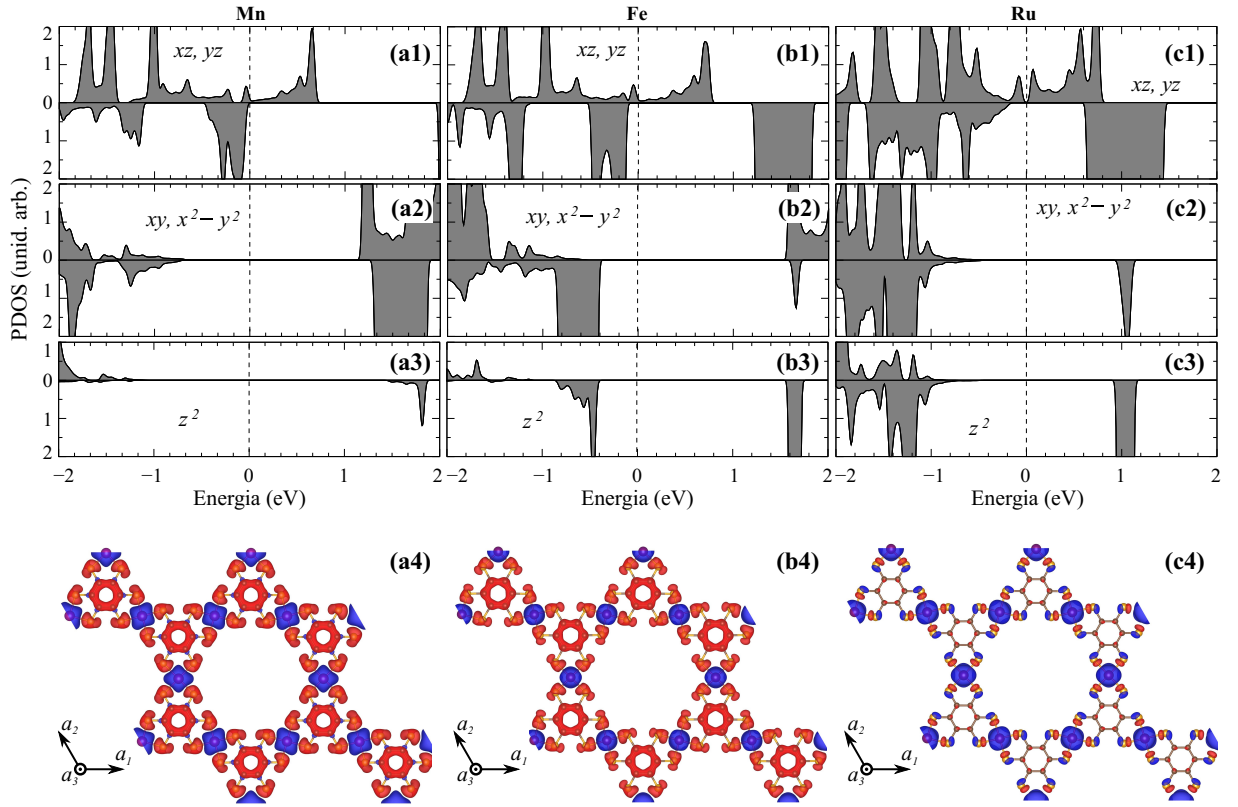


Figura 4.2: Densidade de estados projetada dos orbitais $d_{xz} + d_{yz}$ (a1)-(c1), $d_{xy} + d_{x^2-y^2}$ (a2)-(c2) e d_{z^2} (a3)-(c3) onde valores positivos (negativos) são para $spin |+\rangle$ ($|-\rangle$); densidade de magnetização $m(\vec{r}) = \rho_+(\vec{r}) - \rho_-(\vec{r})$ plotado para densidade de $0,002 \text{ \AA}^{-3}$ (a4)-(c4), para os metais Mn, Fe e Ru, respectivamente.

$$\Delta E_{nd} = \xi^2 \sum_{\sigma, o, u} \frac{|\langle u_{\sigma} | L_x | o_{\bar{\sigma}} \rangle|^2 - |\langle u_{\sigma} | L_z | o_{\bar{\sigma}} \rangle|^2}{\varepsilon_{u, \sigma} - \varepsilon_{o, \bar{\sigma}}}, \quad (4.2)$$

sendo ξ o valor do acoplamento *spin*-órbita. Note que ambas energias são divididas pela diferença em energia entre estados ocupados e desocupados, de tal forma que as contribuições relevantes serão as próximas ao nível de Fermi. Desta forma, pode-se concluir que os estados e_{2g} e a_g não contribuirão significativamente para a E_{MAE} , veja Figura 4.2(a2)-(c2) e (a3)-(c3).

Podemos então, focar nossa atenção nos estados e_{1g} da Figura 4.2(a1)-(c1). Veja que (i) os estados desocupados próximo ao nível de Fermi são todos de *spin* $|+\rangle$ e (ii) as regras de seleção de teoria de grupos nos dizem que os elementos de matriz de L_x para o estados e_{1g} são nulos. Por fim a contribuição majoritária para a E_{MAE} será $|\langle u_+ | L_z | o_+ \rangle|^2 - |\langle u_+ | L_z | o_- \rangle|^2$. Veja que o sinal da E_{MAE} advém da competição entre os elementos de mesmo *spin*, e de *spin* trocado da matriz L_z . Note da Figura 4.2(c1) que para o $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ próximo ao nível de Fermi temos apenas estados de *spin* $+$, levando a uma energia de anisotropia magnética alta. Por outro lado para $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$,

uma contribuição dos estados ocupados de $spin \mid - \rangle$ leva a uma diminuição desta energia. Portanto, temos um quadro, mesmo que qualitativo, dos nossos resultados da anisotropia magnética.

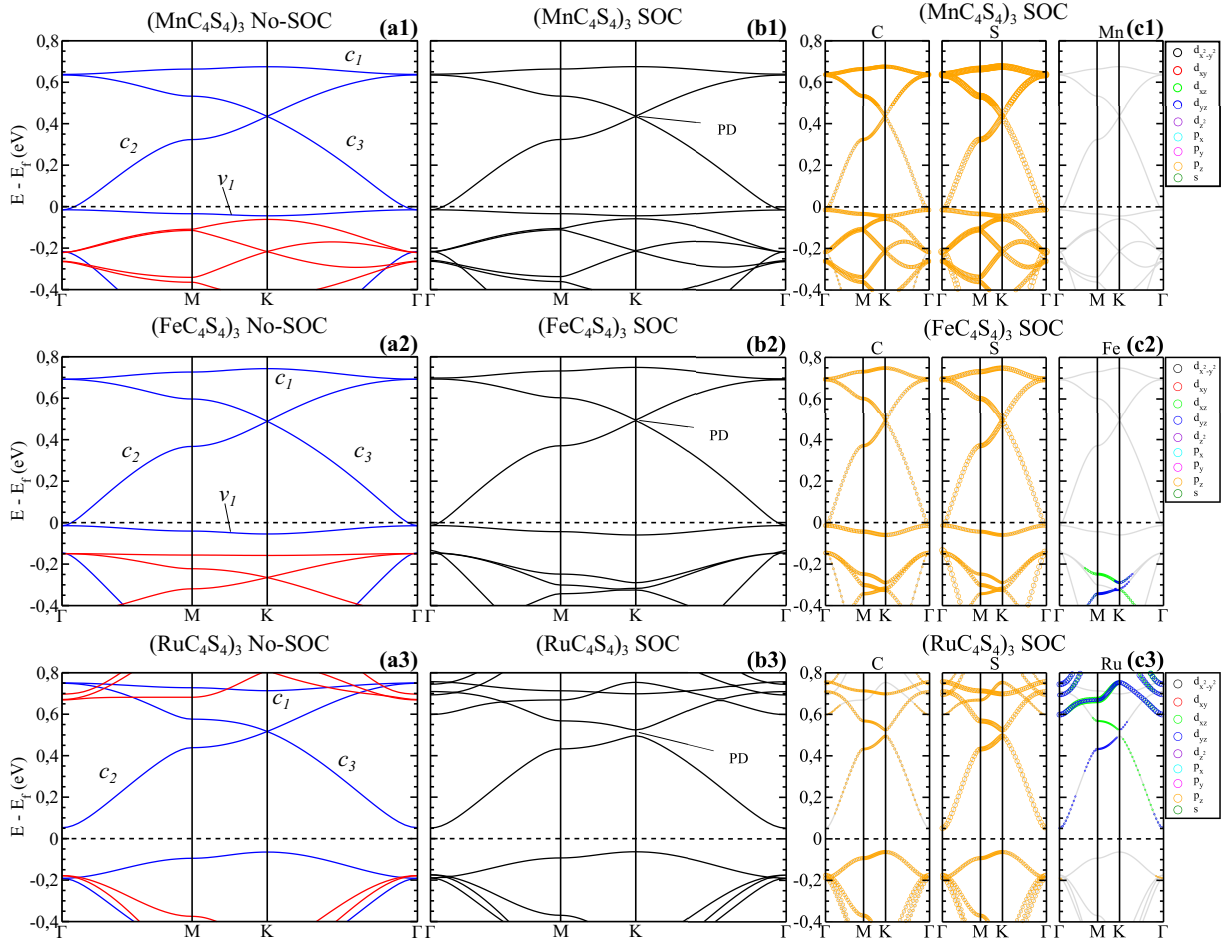


Figura 4.3: (a1)-(a3) Estrutura de bandas sem $spin$ -órbita, azul (vermelho) representam $spin \mid + \rangle$ ($\mid - \rangle$); (b1)-(b3) estrutura de bandas com $spin$ -órbita; e (c1)-(c3) projeção dos orbitais atômicos na estrutura de bandas para $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$, $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$, respectivamente.

4.1.2 Estrutura eletrônica

A magnetização do sistema leva à polarização dos estados eletrônicos. Considerando inicialmente o caso sem acoplamento $spin$ -órbita, como mostra a Figura 4.3(a1)-(a3), onde azul (vermelho) indicam elétrons de $spin \mid + \rangle$ ($\mid - \rangle$). Podemos ver, acima do nível de Fermi, $\sim 0,5$ eV, uma estrutura de cone de Dirac polarizada com $spin \mid + \rangle$ para todos os metais, cruzamento das bandas c_2 e c_3 na Figura 4.3(a1)-(a3). Enquanto que, para $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$, observa-se duas bandas parcialmente *flat*, uma no nível de Fermi (v_1) e outra em $\sim 0,6$ eV (c_1). No entanto para o $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ apenas uma banda *flat* com componente

de $spin \mid + \rangle$ em energia $\sim 0,7 \text{ eV}$ (c_1) se faz presente. Desta forma $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ apresenta um caráter semicondutor, enquanto $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$ apresentam comportamento *half-metal*, e.g. caráter metálicos para elétrons de $spin \mid + \rangle$, enquanto caráter semicondutor para elétrons de $spin \mid - \rangle$.

Levando em consideração o acoplamento *spin*-órbita, Figura 4.3(b1)-(b3), vemos a abertura de um *gap* Δ_{PD} no ponto de Dirac. Como vimos no capítulo anterior, a abertura de tal *gap* em dispersões do tipo cone de Dirac dá origem a estados topológicos. Neste caso vemos um *gap* de energia de $\Delta_{PD} = 2$ e 3 meV para $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$, respectivamente. Este valor de *gap* pequeno pode ser entendido ao olharmos para a projeção dos orbitais na estrutura de bandas, Figura 4.3(c1) e (c2) para $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$ respectivamente. Podemos observar que as bandas próximas do nível de Fermi possuem contribuição apenas dos orbitais p_z do carbono e enxofre, cujo efeito *spin*-órbita é pequeno. Por outro lado para o $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ observamos um *gap* de $\Delta_{DP} = 28 \text{ meV}$, Figura 4.3(b3). Olhando para a projeção dos orbitais na Figura 4.3(c3), vemos que os orbitais d_{xz} e d_{yz} do Ru contribuem para as bandas assim como os orbitais p_z do carbono e enxofre. Desta forma a o efeito *spin*-orbital maior dos átomos de Ru leva a um *gap* de energia maior.

4.1.3 Caracterização do EHQA

A abertura do *gap* no ponto de Dirac devido à interação *spin*-órbita, juntamente com a quebra da simetria de reversão temporal devido à fase magnética dos metais, satisfazem os requisitos para a existência do EHQA [115]. No entanto para corroborar tal efeito podemos calcular o número de Chern para $(\text{MC}_4\text{S}_4)_3$, bem como a formação dos estados topológicos de borda em nanofitas do organometálico. O número de átomos na célula unitária do $(\text{MC}_4\text{S}_4)_3$ torna computacionalmente inviável o cálculo de sua nanofita através da DFT. Desta forma propomos um modelo *tigh-binding* (TB) com um orbital por sítio para reproduzir tal sistema. Baseado nos dados DFT, vimos que são quatro bandas de interesse para $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$ compostas dos orbitais p_z do carbono e enxofre. Enquanto que para o $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ temos três bandas com dispersão característica de uma rede de kagome. Portanto para descrever os sistemas $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$ considerou-se um modelo TB com um sítio em cada átomo de C e S, Figura 4.4(a1), enquanto que para descrever o $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ considerou uma rede de kagome em cada sítio de Ru, Figura 4.4(b1). O Hamiltoniano TB pode ser escrito como

$$H_{TB} = H_0 + H_{SO} + H_Z, \quad (4.3)$$

onde H_0 descreve as energias *on-site* e os *hoppings*, H_{SO} o Hamiltoniano *spin*-órbita do modelo de *Kane-Mele* [26], e H_Z um campo de troca do tipo Zeeman para capturar a magnetização no sistema. Mais detalhes sobre cada termo pode ser encontrado na Seção 2.2. A parametrização de cada termo seguiu àquela já definida na seção 2.2. Na Figura 4.4(a2) e (b2) apresentamos as bandas de energia para as redes C-S, representando $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$, e a rede de kagome para o $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$. Observa-se que as principais características dos resultados DFT da Figura 4.3, são capturados pelo modelo TB.

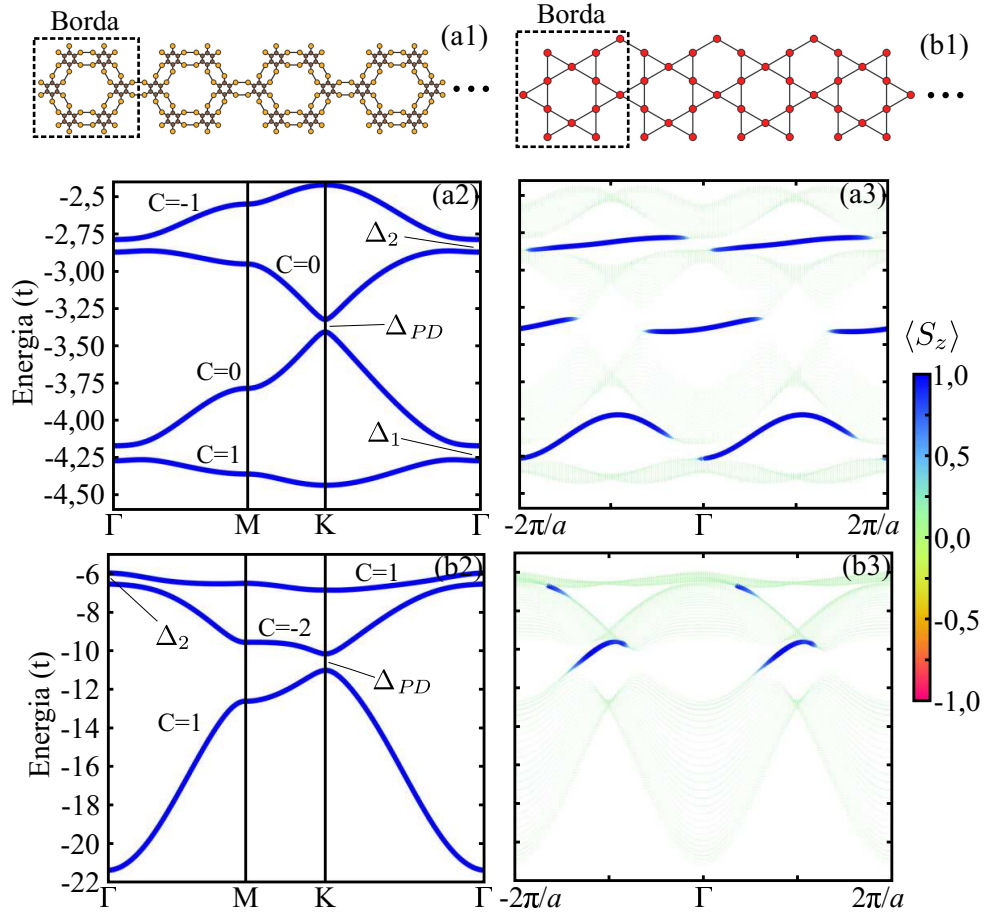


Figura 4.4: Sítios para o modelo TB das rede C-S (a1) e kagome (b1), indicando as respectivas bordas da nanofita. Estrutura de bandas para as rede C-S (a2) e kagome (b2). Estrutura de bandas projetado nos sítios da borda para as nanofitas, onde a largura das linhas indica a contribuição da borda. Nas figuras a escala de cor indica a polariza de *spin* $\langle S_z \rangle$.

Uma vez satisfeito o modelo TB, podemos confirmar o EHQA calculando o número de Chern (C) para cada ocupação. Primeiramente para a rede C-S, como indicado na Figura 4.4(a2), para ocupação no *gap* Δ_1 temos um número de Chern $C = 1$ o que caracteriza a fase Hall quântica anômala. Ao mudar a ocupação para o *gap* Δ_{PD} , ocupa-se uma banda com número de Chern nulo, sendo o número de Chern resultante $= 1$, e portanto também permite o EHQA. O mesmo vale para o *gap* Δ_2 , cujo número de Chern

resultante também é $= 1$. Por outro lado, baseado no modelo da banda de kagome, temos um número de Chern $C = 1$ para a ocupação até o *gap* Δ_{DP} , indicado na Figura 4.4(b2). Por outro, lado alterando a ocupação para o estado Δ_2 resulta em um número de Chern $= -1$. Veja que como a condutância Hall anômala é dada por $\sigma_{xy} = (e^2/h)C$, podemos prever que haverá apenas um canal condutor em cada borda para uma dada posição de energia dentro do *gap* topológico.

Considerando-se nanofitas com 30 células unitárias de largura (~ 44 nm) podemos caracterizar os estados de borda dos sistemas. Veja na Figura 4.4(a3) os estados projetados nos sítios da borda da fita como mostrado na Figura 4.4(a1). Note que, considerando o nível de Fermi dentro do *gap* topológico Δ_1 [Figura 4.4(a2)], existe apenas um estado de borda cuja velocidade, $v(\vec{k}) = \nabla \varepsilon(\vec{k})/\hbar$, é positiva [Figura 4.4(a3)]. Da mesma forma para os *gaps* Δ_{DP} e Δ_2 , as velocidades dos estados de borda também são positivas. Ou seja todos os *gaps* topológicos da rede C-S dão origem à apenas um estado de borda de mesma velocidade, consistente com os respectivos números de Chern iguais $C = 1$. Por outro lado, para a rede de kagome do $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ temos dois números de Chern opostos, $C = 1$ e $C = -1$, para os *gaps* Δ_{DP} e Δ_2 , respectivamente. Portanto os estados de borda da Figura 4.4(b3), possuem velocidades opostas para ocupação em cada *gap* topológico.

4.1.4 Interface $(\text{MC}_4\text{S}_4)_3$ /grafeno e o controle do nível de Fermi

Vimos que, para os MOF $(\text{MC}_4\text{S}_4)_3$, com $M=\text{Mn}$, Fe e Ru a fase HQA depende de uma dopagem do sistema, uma vez que os *gaps* topológicos não estão no nível de Fermi. Por exemplo, sintonizar o nível de Fermi no *gap* Δ_{DP} , indicado na Figura 4.3, requer uma dopagem de $5 \times 10^{13} \text{ e/cm}^2$. Note que, ao realizar a dopagem, a ocupação dos estados do metal serão alterados o que leva à um incremento da magnetização do sistema de $0,2 \mu_B$ para todos os MOFs. A energia de anisotropia magnética do $(\text{FeC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{MnC}_4\text{S}_4)_3$ não se altera, enquanto que para o $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ $E_{MAE} = 2,0 \rightarrow 2,8 \text{ meV}$ por átomo de rutênio. Desta forma, a dopagem requerida para alcançar o efeito HQA no $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ também irá aumentar a robustez desta fase em relação à perturbações térmicas.

Uma dopagem tipo- n pode ser obtida através da adsorção física do $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ sobre uma superfície metálica de menor função trabalho. Note que a função trabalho (Φ) dos MOFs estudados [Tabela 4.1] são $\sim 1 \text{ eV}$ maior comparada com a do grafeno [70]. Desta forma iremos focar na heteroestrutura MOF/grafeno, especificamente $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3/\text{G}$. A energia de ligação⁵ entre $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ e grafeno é de $8,5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, o que mostra uma interação

⁵Diferença de energia entre o sistema final $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3/\text{G}$ e a soma dos sistemas isolados.

entre MOF e grafeno maior que para uma bicamada de grafeno cuja energia de ligação é de $2,2 \text{ meV}/\text{\AA}^2$. Apesar da maior interação, a distância média de ligação entre $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ e grafeno é de $4,36 \text{ \AA}$, veja Figura 4.5(a), não apresentando ligação covalente na interface.

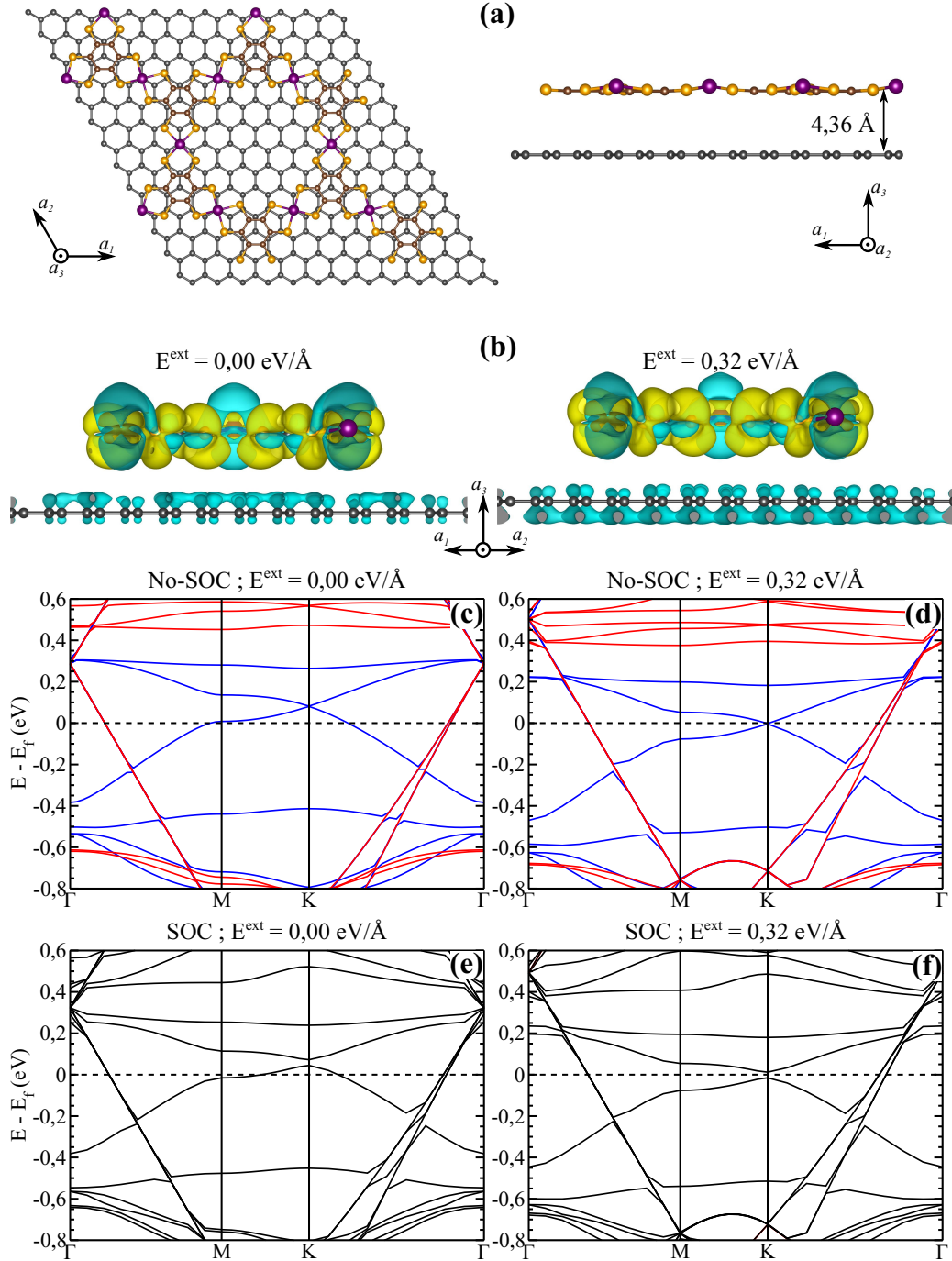


Figura 4.5: (a) Arranjo atômico da interface $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3/\text{G}$, (b) redistribuição da densidade de carga na formação da interface $\Delta\rho = \rho_{\text{MOF/G}} - \rho_{\text{MOF}} - \rho_{\text{G}}$, onde amarelo (azul) representam regiões que ganharam (perderam) elétrons com e sem campo elétrico externo. Estrutura de bandas sem *spin*-órbita para $E^{\text{ext}} = 0,0$ (c) e $= 0,32 \text{ eV/\AA}$ (d); e com *spin*-órbita para $E^{\text{ext}} = 0,0$ (e) e $= 0,32 \text{ eV/\AA}$ (f).

Na Figura 4.5(b) é mostrado um mapa da transferência de carga entre MOF e grafeno,

onde regiões em amarelo (azul) indicam um ganho (perda) de elétrons. De fato, ao olharmos para a estrutura de bandas do sistema, Figura 4.5(c), nota-se a dopagem das bandas do MOF, onde seu cone de Dirac encontra-se agora em $\sim 0,1$ eV sob o nível de Fermi. Em contrapartida o cone de Dirac do grafeno é dopado tipo-*p* e permanece em $\sim 0,3$ eV a cima do nível de Fermi. Ao considerar o acoplamento *spin*-órbita em tal interface, Figura 4.5(e), o *gap* topológico do MOF (Δ_{DP}) não se altera em relação ao MOF isolado, onde o nível de Fermi se aproxima mas não fica no *gap* topológico. O controle da posição do nível de Fermi em relação ao *gap* Δ_{DP} pode ser feito através de um campo elétrico externo (E^{ext}) perpendicular ao plano da interface de forma a controlar as transferências de cargas entre $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3$ e grafeno. Considerando um campo elétrico de $E^{\text{ext}} = 0,32 \text{ eV}/\text{\AA}$, a dopagem tipo-*n* do MOF aumenta, fazendo com que o nível de Fermi se torne ressonante com o cone de Dirac, Figura 4.5(d); enquanto que a interação *spin*-órbita leva à abertura do *gap* topológico de $\Delta_{DP} = 0,27 \text{ meV}$, Figura 4.5(f). Veja que este campo externo permite o controle da existência das correntes de borda, topologicamente protegidas, na interface $(\text{RuC}_4\text{S}_4)_3/\text{G}$. Este controle dos estados topológicos permite a aplicação em dispositivos baseados em camadas de MOF [109, 118].

4.2 Efeito Hall quântico de *spin*

Como mostrado na primeira seção do capítulo, a rede de kagome com a inclusão de acoplamento *spin*-orbital leva a uma fase Hall quântica de *spin*. Em particular, o mesmo também é verdade para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ [113]. Para tal material os centros metálicos formam uma rede de kagome. A hibridização dos orbitais d_{xz} e d_{yz} do Ni com os orbitais p_z do carbono e enxofre, Figura 4.6(a3), levam a uma dispersão característica desta rede. Veja por exemplo as três bandas acima do nível de Fermi na Figura 4.6(a1). A interação de *spin*-órbita leva à quebra a degenerescência no cone de Dirac no ponto *K* resultando-se em um *gap* de energia de 14 meV, Figura 4.6(a2). Por outro lado, no ponto Γ é aberto um *gap* global de 4 meV entre a banda *flat* e as bandas dispersivas. Um cenário similar é observado no $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$, onde as bandas de kagome também encontram-se acima do nível de Fermi, e sendo compostas pela mesma hibridização de orbitais, Figura 4.6(b1) e (b3). No entanto o efeito do *spin*-órbita do átomo de Pt é maior, o que leva a uma abertura de *gap* de 60 meV no ponto *K*. Por outro lado no ponto Γ não se observa um *gap* global, como no caso do $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$, já que o maior alcance dos orbitais da Pt leva a uma interação de segundos vizinhos, sendo a banda de maior energia dispersiva. Note que ao confinar o sistema em nanofitas os estados característicos de borda do efeito Hall quântico de *spin*

surtem, Figura 4.6(a4) e (b4).

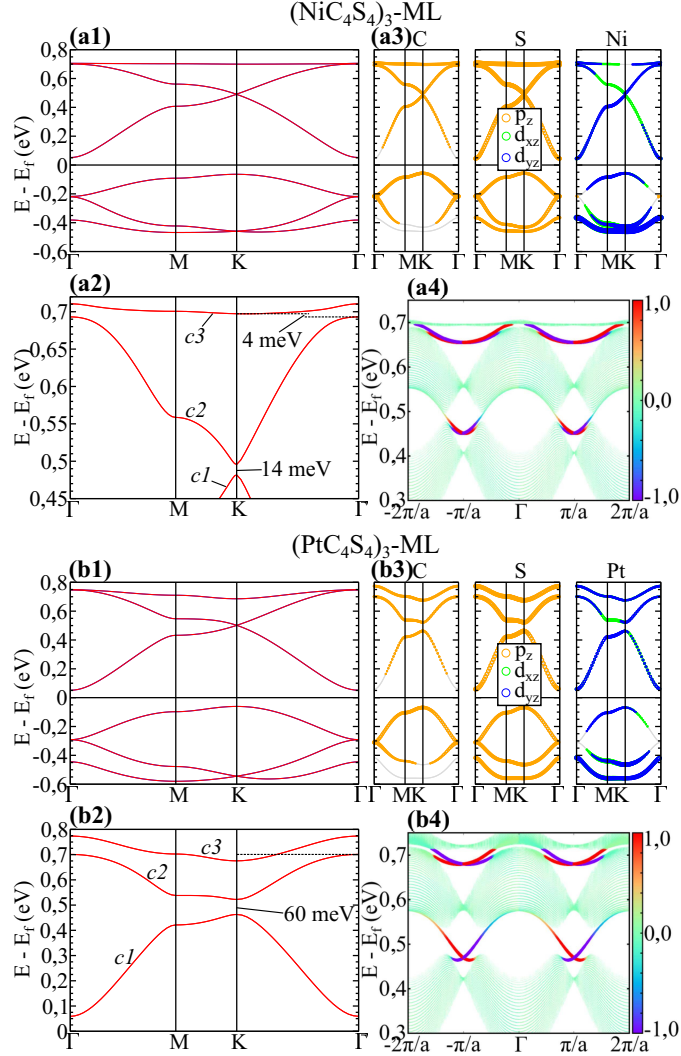


Figura 4.6: Estrutura de banda para a monocamada de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ (a1) e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$ (b1), com *gap* topológico indicados em (a2) e (b2) respectivamente. Projeção da contribuição dos orbitais na estrutura de bandas para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ (a3) e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$ (b3), onde o tamanho dos círculos é proporcional à contribuição do orbital ϕ para os estados, i.e. $|\langle\phi|n, k\rangle|^2$. Estados de borda para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ (a4) e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$ (b4), onde a cor indica o valor médio $\langle S_z \rangle$.

Para os MOFs estudados os estados de borda estão acima do nível de Fermi, desta forma a observação das propriedades de transporte dos estados de borda requerem uma dopagem no sistema. Assim como discutido na seção anterior, a interface dos MOFs com outras estruturas permite o controle da posição do nível de Fermi. Levando em consideração tal fato, nas próximas seções discutiremos como o empilhamento de tais estruturas levam a novos graus de liberdade no design de dispositivos.

4.3 Controle dos estados topológicos em multicamadas

Primeiramente introduziremos o caso para bicamadas onde surge uma interpretação dos estados como solução de um sistema de dois níveis interagentes. Em seguida iremos generalizar para um sistema de multicamadas permitindo uma liberdade maior no controle dos estados em cada camada.

4.3.1 Bicamadas

Baseado em cálculos de *primeiros-princípios*, investigamos a estabilidade energética e propriedades eletrônicas de bicamadas dos MOF, $(\text{MC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$. Considerando diferentes geometrias de empilhamento, sendo XY o alinhamento do sítio X de uma camada com o Y da outra, para X, Y = A, B, G, H, indicado na Figura 4.7(a). Na Tabela 4.2 encontra-se a distância de equilíbrio (d_0), desvio quadrático médio ($\langle \delta z \rangle$) das posições atômicas perpendicular ao plano, e energia de ligação das bicamadas (E^b). O empilhamento mais estável encontrado foi para a configuração AA em ambos os sistemas $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$ sendo de $E^b = 9,99$ e $= 8,46 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, respectivamente. Como a soma dos raios covalentes dos metais $\sim 2,4 \text{ \AA}$ são menores do que a distância entre camadas $\sim 3,4 \text{ \AA}$, podemos concluir que a ligação das bicamadas advém da interação de vdW entre camadas. Note que a energia de ligação das bicamadas de $(\text{MC}_4\text{S}_4)_3$ são maiores do que outras bicamadas de materiais 2D, e.g. grafeno [119, 120] e nitreto de boro [121, 122]. Dado esta configuração mais estável, a corrugação das camadas é pequena $0,01 \text{ \AA}$, o que indica que as mesmas continuam planas na formação da bicamada. Como veremos esta planaridade preserva a simetria de reflexão no sistema o que leva a consequências na estrutura eletrônica.

Tabela 4.2: Energia de ligação da bicamada $E^b = 2E^{(ML)} - E^{(BL)}$ ($\text{meV}/\text{\AA}^2$), distância média entre camadas d_0 (\AA), e corrugação, i.e. desvio médio quadrático de cada camada $\langle \delta z \rangle = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$ (\AA).

Ordenamento	$(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$			$(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$		
	E^b	d_0	$\langle \delta z \rangle$	E^b	d_0	$\langle \delta z \rangle$
AA	9,99	3,64	0,01	8,46	3,66	0,01
AB	8,51	3,37	0,22	6,92	3,37	0,23
GH	8,56	3,35	0,11	6,92	3,37	0,13

A estrutura de bandas para os sistemas de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$, na ausência

⁶ $E^b = 2E^{(ML)} - E^{(BL)}$, sendo $E^{(ML)}$ a energia total de uma monocamada isolada e $E^{(BL)}$ a energia total da bicamada para um dado empilhamento

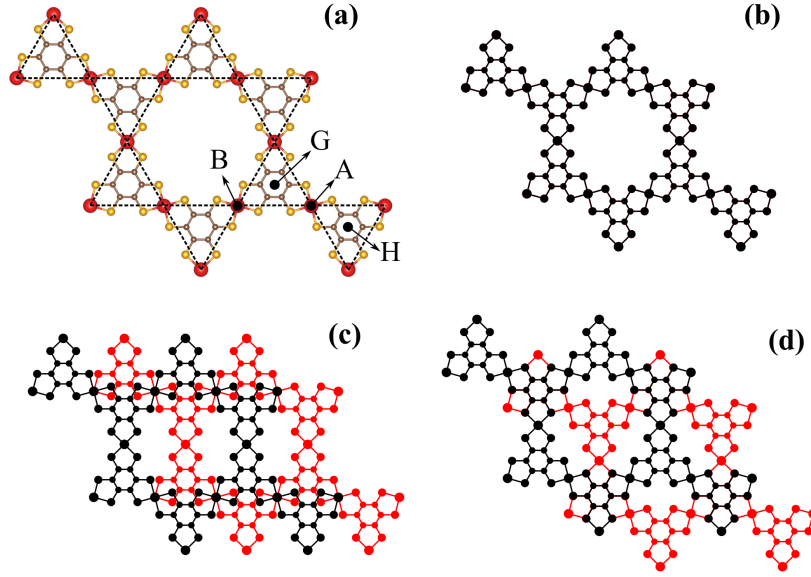


Figura 4.7: (a) sítios de empilhamento das camadas, (b) empilhamento AA, (b) AB, e (c) GH.

do acoplamento *spin*-órbita, são mostrados na Figura 4.8(a1) e (b1), respectivamente. Podemos observar a formação de dois conjuntos de bandas kagome (CBK), com a mesma dispersão da monocamada de kagome, sendo uma antiligante (CBK^+) e outra ligante (CBK^-), como indicado pelas linhas nas cores laranja e verde. A separação energética (Δ) entre cada um dos CBK é a mesma para todos os pontos da zona de Brillouin, dando origem a um cone de Dirac no nível de Fermi (E_f) e outro em energia $\sim E_f + 0,6 \text{ eV}$. Ainda mais a contribuição dos orbitais para cada CBK segue o da monocamada, como mostrado a Figura 4.8(a2) e (b2), isto é, hibridização dos orbitais d_{xz}/d_{yz} do metal com os p_z dos átomos de C e S. A inclusão do acoplamento *spin*-órbita leva à abertura do *gap* no cone de Dirac (E_g^{D-}) e nas bandas *flat* ($E_{\Gamma\pm}$), Figura 4.8(a3) e (b3).

Uma melhor interpretação dos resultados DFT podem ser obtidas através de um modelo simples. Com a existência da simetria de reflexão entre as camadas (empilhamento AA), podemos propor o Hamiltoniano

$$H_s = h_{3 \times 3} \otimes \tau_0 + \frac{\Delta}{2} \mathbb{I}_{3 \times 3} \otimes \tau_x, \quad (4.4)$$

onde $h_{3 \times 3}$ representa o Hamiltoniano de cada monocamada com as dispersões de kagome, diagonal na base $\{|\#L; n, \mathbf{k}\rangle\}$ ($n = 1, 2, 3$ bandas, $\# = 1, 2$ camadas); τ_j ($j = 0, x, y, z$) são as matrizes de Pauli no espaço das camadas, e $\Delta/2$ o acoplamento entre as camadas. Note que a simetria de reflexão no plano entre as camadas assume justamente a forma $M_z = \tau_x$ que comuta com o Hamiltoniano, isto justifica a escolha na nomenclatura, ligante e antiligante apresentada anteriormente. De fato podemos resolver tal Hamiltoniano

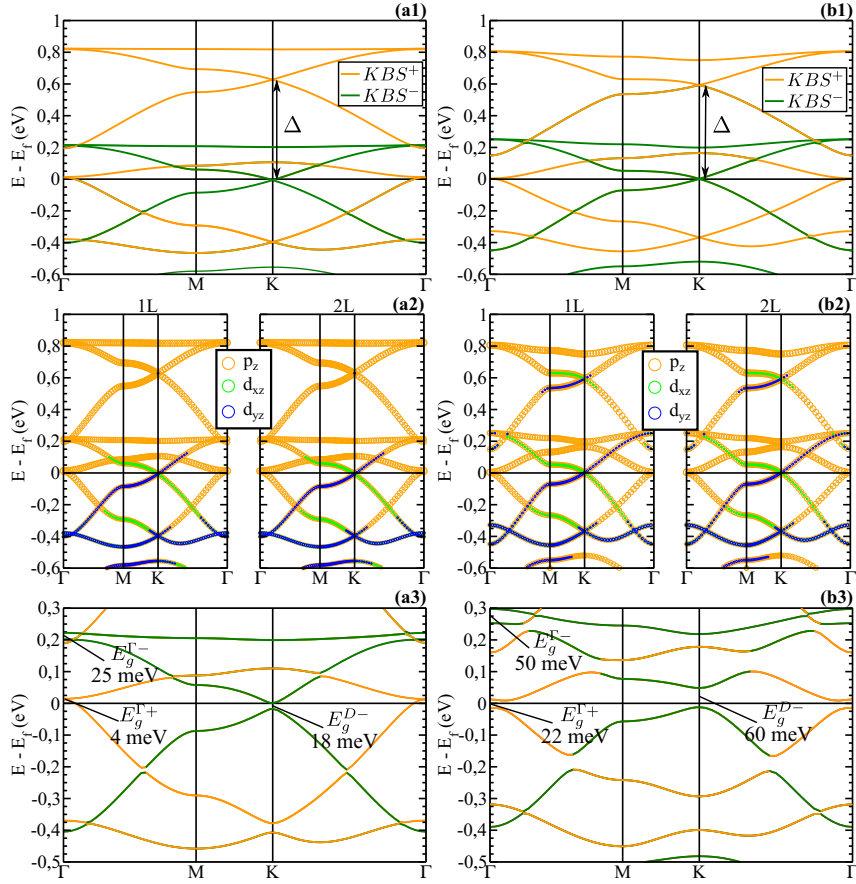


Figura 4.8: Estrutura de bandas na ausência do acoplamento *spin*-órbita para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ (a1) e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ (b1); estrutura de bandas projetada nos orbitais de cada uma das camadas do $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ (a2) e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ (b2). Estrutura de bandas considerando acoplamento *spin*-órbita (a3) e (b3) para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$, respectivamente.

exatamente, cujo autovalores e autovetores são dados respectivamente por

$$E_{\pm}^{(n)} = h^{(n)}(\mathbf{k}) \pm \left| \frac{\Delta}{2} \right| \quad (4.5)$$

e

$$|\pm; n, \mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1L; n, \mathbf{k}\rangle \pm |2L; n, \mathbf{k}\rangle), \quad (4.6)$$

com $h^{(n)}(\mathbf{k})$ os autovalores de cada banda da monocamada. Podemos notar que a simetria de reflexão impõe que $|\langle \#L, n, \mathbf{k} | \pm; n, \mathbf{k} \rangle|^2 = 1/2$, para $\# = 1, 2$.

Por outro lado podemos suprimir a simetria de reflexão com interação do $(\text{MC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ com um substrato, ou através da presença de um campo elétrico externo perpendicular ao plano das camadas. De fato podemos incluir o último no modelo adicionando uma diferença de potencial entre as camadas em H_s ,

$$H = H_s - \varepsilon \mathbb{I}_{3 \times 3} \otimes \tau_z. \quad (4.7)$$

Se na presença deste campo externo não houver redistribuição de carga entre as camadas, a diferença de potencial entre as mesmas será $V = d_0 E^{\text{ext}}$ (para E^{ext} em eV/Å), e então definindo $\varepsilon = \sigma E^{\text{ext}}$, teremos $\sigma = d_0/2$. Por outro lado, se na presença do campo externo as camadas apresentarem redistribuição de carga entre si, a energia potencial entre elas será enfraquecida devido ao campo local induzido $E^{\text{loc}} = -\alpha E^{\text{ext}}$, portanto neste caso $V = d_0(1 - \alpha)E^{\text{ext}}$, e então para $\varepsilon = \sigma E^{\text{ext}} \rightarrow \sigma = d_0(1 - \alpha)/2$. Veja que podemos obter os autovalores e autovetores exatamente sendo respectivamente

$$E_{\pm}^{(n)} = h^{(n)}(\mathbf{k}) \pm \sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{\Delta}{2}\right)^2} \quad (4.8)$$

e

$$|\pm; n, \mathbf{k}\rangle = A_{\pm} \{|1L; n, \mathbf{k}\rangle \pm B_{\pm} |2L; n, \mathbf{k}\rangle\}, \quad (4.9)$$

com

$$A_{\pm} = \left\{1 + B_{\pm}^2\right\}^{-1/2}, \quad (4.10)$$

e

$$B_{\pm} = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + (\Delta/2)^2} \pm \varepsilon}{(\Delta/2)} \right]. \quad (4.11)$$

Portanto a separação entre cada CBK será dada por $E_+ - E_- = 2\sqrt{\varepsilon^2 + (\Delta/2)^2}$, e a contribuição de cada camada para um dado estado dependerá do campo elétrico externo.

Podemos obter o efeito do campo elétrico externo através dos cálculos de *primeiros-princípios*, e comparar com o modelo proposto. Na Figura 4.9(a1) e (b1), apresentamos a estrutura eletrônica das bicamadas de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$ projetada em cada camada para $E^{\text{ext}} = 0$. Observe a contribuição igualitária de cada camada como requerido pela simetria de reflexão, onde o tamanho dos círculos é proporcional à contribuição de cada camada para um dado estado, $|\langle \#L | n, \mathbf{k} \rangle|^2$. Por outro lado, considerando um campo elétrico externo ($E^{\text{ext}} \neq 0$), existe um desbalanço entre distribuição da densidade de carga entre as monocamadas, Figura 4.9(a2) e (b2), seguida por um incremento da energia de separação entre as bandas de kagome, $\Delta = 0,63 \rightarrow 0,94$ eV enquanto o campo aumenta de $0,0 \rightarrow 0,2$ eV/Å em $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ -BL. Em contrapartida, tal aumento de Δ , como função do campo externo, é desprezível em $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3$ -BL. Sendo que, para o campo aumentando de $0,0 \rightarrow 0,5$ eV/Å a separação entre as bandas de kagome aumenta menos que 0,03 eV ($\Delta = 0,59 \rightarrow 0,61$ eV).

A dependência de Δ com o campo externo pode ser entendido através da análise da mudança de densidade e carga $\Delta\rho$ como função de E^{ext} e a distância entre as camadas d .

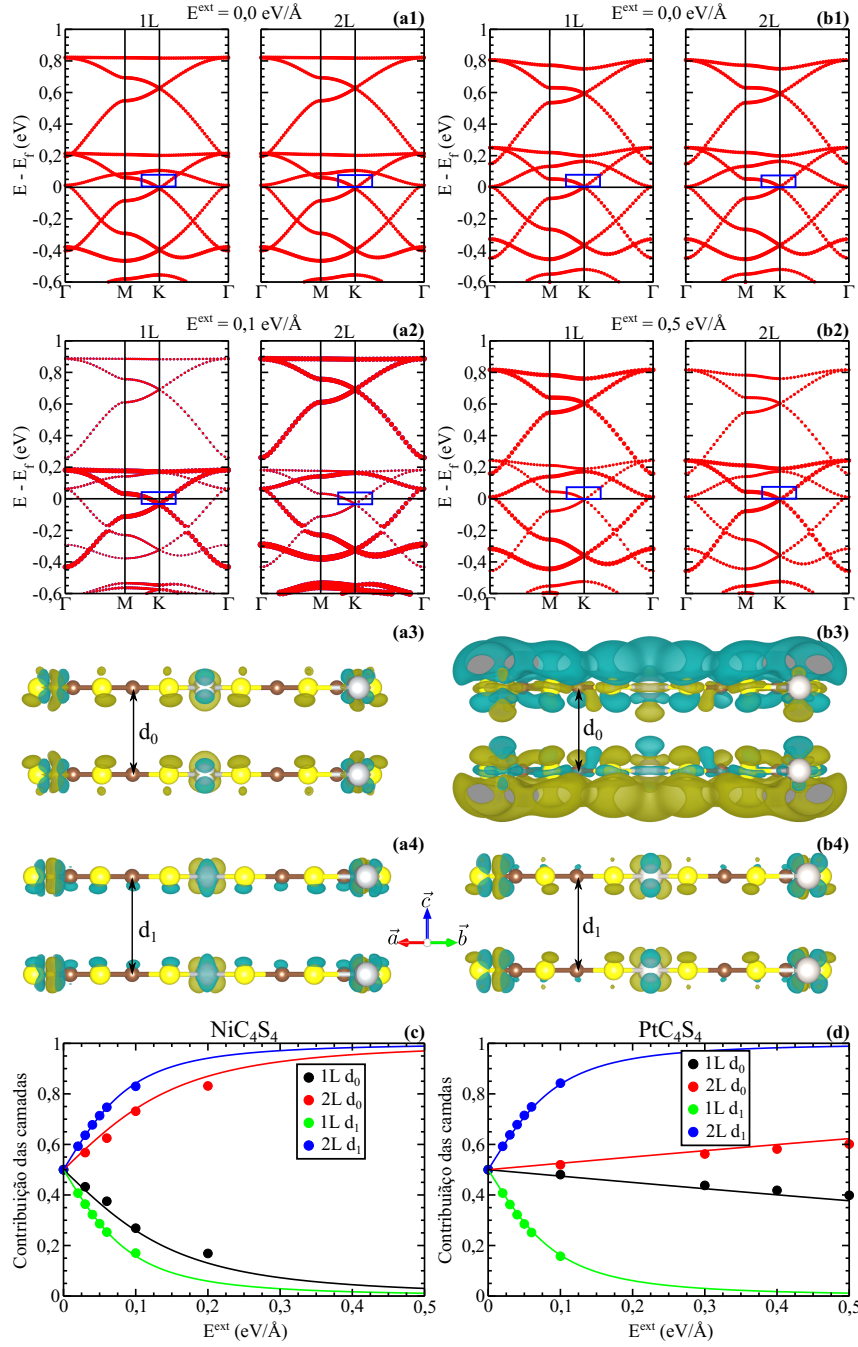


Figura 4.9: Estrutura de banda projetada em cada camada para $E^{\text{ext}} = 0,0$ (a1) e (b1) e $E^{\text{ext}} = 0,1$ (a2) e $E^{\text{ext}} = 0,5$ eV/Å (b2), para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ e $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$, respectivamente. Mapa da transferência de carga para $E^{\text{ext}} \neq 0$ e distância de equilíbrio $d_0 = 3,6$ Å (a3) e (b3) e para maior distância entre camadas $d_1 = 3,9$ Å (a4) e (b4). As superfícies em (a3)-(a4) e (b3)-(b4) possuem 2×10^6 e/Å³, sendo azul (amarelo) regiões com perda (ganho) de elétrons. Em (c) e (d) mostra-se a contribuição das camadas em cada CBK $|\langle 1L|-\rangle|^2$ (preto e verde) e $|\langle 2L|+\rangle|^2$ (azul e vermelho), para d_0 e d_1 ; os resultados obtidos através do DFT (modelo) é indicado pelos círculos (linhas sólidas).

Para um dado valor de d , podemos definir $\Delta\rho$ como,

$$\Delta\rho = \rho(E^{\text{ext}}) - \rho(0), \quad (4.12)$$

sendo $\rho(E^{\text{ext}})$ e $\rho(0)$ as densidade de carga das bicamadas para $E^{\text{ext}} \neq 0$ e $= 0$ respectivamente. Note primeiramente que para $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ na sua distância de equilíbrio, $d_0 = 3,6 \text{ \AA}$, não é observada uma transferência de carga efetiva entre as camadas, Figura 4.9(a3). Por outro lado para $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ na distância de equilíbrio observa-se uma transferência de carga significativa entre as camadas, Figura 4.9(b3). Tal transferência de carga da origem a um campo local entre as camadas que é contrário ao campo externo $E^{\text{loc}} = -\alpha E^{\text{ext}}$, reduzindo efetivamente a diferença de potencial entre as camadas, e levando a uma menor separação energética entre os CBK, Δ . Aumentando a distância entre as camadas, $d_0 \rightarrow d_1 = 3,9 \text{ \AA}$, a transferência de carga é suprimida [Figura 4.9(a4) e (b4)], no entanto a interação entre as camadas Δ também é reduzida.

Como mostrado na Figura 4.9(a2) e (b2), a contribuição de cada camada para os CBK é alterado com o campo elétrico, permitindo o seu controle. Para o cálculo da DFT considerou-se os estados próximos ao ponto de Dirac, indicado pelos retângulos azuis nas Figuras 4.9(a1)-(a2) e (b1)-(b2). A contribuição de cada camada para tais estados, dentro dos retângulos, $|\langle 1L|- \rangle|^2$ e $|\langle 2L|- \rangle|^2$, é mostrado nas Figuras 4.9(c) e (d) em função de E^{ext} de 0 à $0,5 \text{ eV/\AA}$. Os resultados do cálculo de *primeiros-princípios* são mostrados pelos círculos enquanto que para o modelo efetivo proposto pelas linhas contínuas. Note que o modelo captura corretamente o comportamento dos resultados obtidos pela DFT. Para campo $E^{\text{ext}} = 0$ temos $|\langle 1L|- \rangle|^2 = |\langle 2L|- \rangle|^2 = 0,5$, i.e. as duas camadas apresentam a mesma contribuição devido à simetria de reflexão ser satisfeita. Para pequenos valores do campo externo E^{ext} , especificamente tomando $\varepsilon \ll \Delta/2$ na Equação (4.9), a contribuição de cada camada segue um comportamento linear, com coeficiente dado por σ/Δ ,

$$|\langle 1L|- \rangle|^2 \approx \frac{1}{2} \pm \frac{\sigma}{\Delta} E^{\text{ext}}; \quad (4.13)$$

$$|\langle 2L|- \rangle|^2 \approx \frac{1}{2} \mp \frac{\sigma}{\Delta} E^{\text{ext}}. \quad (4.14)$$

Ainda mais, a separação da contribuição entre as camadas é incrementada para maiores distâncias entre as camadas. Por exemplo, para um campo externo $E^{\text{ext}} = 0,1 \text{ eV/\AA}$ e $d_0 = 3,6 \text{ \AA}$, tem-se contribuição de 27% da camada 1L enquanto 73% advindo da segunda camada, no $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$. Aumentando a distância para $d_1 = 3,9 \text{ \AA}$, obtêm-se contribuição de 17% e 83% da primeira e segunda camada, respectivamente. Por outro lado, para $(\text{PtC}_4\text{S}_4)_3\text{-BL}$ na distância de $d_0 = 3,6 \text{ \AA}$, a redução do efeito do campo externo devido à redistribuição de carga leva à uma separação de apenas 40% e 60% entre as camadas para $E^{\text{ext}} = 0,5 \text{ eV/\AA}$. No entanto, aumento a distância entre camadas para $d_1 = 3,9 \text{ \AA}$ a transferência de carga é suprimida e encontra-se separação dos estados de 16% e 84% para

a primeira e segunda camada, respectivamente.

Note que invertendo a direção do campo elétrico, a localização dos estados nas camadas também inverte ($|\langle 1L|- \rangle|^2 \leftrightarrow |\langle 2L|- \rangle|^2$). Este efeito de localização dos estados em uma camada específica traz um novo grau de liberdade no design de futuros dispositivos. Na próxima seção será apresentado o caso geral de N -camadas empilhadas e as consequências da localização para os estados topológicos de borda.

4.3.2 Generalização para múltiplas camadas

Para o estudo das multicamadas focou-se no estudo do MOF $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$. Na seção anterior utilizando a correção não local vdW-DF2 para a descrição da interação de vdW, encontrou-se o empilhamento AA como mais estável. De fato tal empilhamento também foi verificado por outros estudos utilizando abordagens diferentes para a descrição da interação de vdW [123, 124]. Em contrapartida, um estudo subsequente encontrou uma preferência pela configuração de empilhamento 2ML-GH utilizando a correção vdW-D3 [125]. Desta forma, para esclarecer este ponto, um estudo mais detalhado foi realizado. Considerando-se as geometrias de empilhamento da seção anterior, calculamos as energias de ligação para um sistema de n camadas, nomeada $n\text{ML}$ e para o *bulk* (empilhamento infinito de camadas), como apresentado na Tabela 4.3 para diferentes funcionais.

Primeiramente para o caso das bicamadas (2ML), os resultados para funcional PBE mostra uma maior distância entre camadas d e menor energia de ligação E^b comparado com os outros funcionais, indicando portanto que a interação de vdW é importante para a estabilidade energética e geometria de equilíbrio nas multicamadas de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$. Ao considerar a correção de vdW, encontra-se que o empilhamento 2L-AA é mais estável que 2ML-GH⁷, com diferença de E^b por $\sim 0,15$ eV/camada. O empilhamento 2ML-AA apresenta $E^b = 0,80$ (0,86) eV/camada e distância entre camadas $d = 3,64$ (3,54) Å, utilizando-se o funcional vdW-DF2 (vdW-D3). Em geral, as distâncias entre camadas obtidas considerando correção vdW-DF2 são maiores que para vdW-D3. No entanto, ambos funcionais descrevem o aumento da corrugação devido à diminuição da distância entre camadas. A preferência energética dentro da aproximação LDA pelo empilhamento 2ML-AA também foi observado. No entanto, comparado com os resultados considerando interação vdW, a diferença de E^b entre os empilhamentos 2ML-AA e 2ML-AB é maior (0,62 eV/camada), e com menor distância entre camadas para 2ML-AA (2,96 Å), levando

⁷considerou neste estudo uma maior base, maior malha de pontos k e critérios de convergência mais rigorosos que o estudo [125]. Mesmo considerando exatamente os mesmos parâmetros dos respectivos autores o empilhamento AA mostrou-se mais estável.

a uma maior corrugação, $\delta z = 0,08 \text{ \AA}$.

Tabela 4.3: Parâmetro de rede a (\AA), distância média entre camadas d (\AA), corrugação $\delta z = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$ (\AA), e energia de ligação E^b (eV/camada) para o *bulk* e empilhamento finito de camadas.

Sistema	PBE				LDA			
	a	d	δz	E^b	a	d	δz	E^b
1ML	14,62	-	0,00	0,000	14,37	-	0,00	0,000
2ML-GH	14,63	4,23	0,01	0,037	14,42	2,96	0,11	0,468
2ML-AB	14,62	3,99	0,05	0,033	14,36	3,16	0,06	0,429
2ML-AA	14,62	4,69	0,01	0,022	14,44	2,96	0,08	1,051
3ML-AA	14,64	3,95	0,00	0,004	14,43	3,11	0,04	1,138
<i>Bulk</i> -GH	14,63	3,79	0,00	0,055	14,39	3,13	0,00	0,985
<i>Bulk</i> -AB	14,63	3,73	0,00	0,002	14,40	3,29	0,00	0,888
<i>Bulk</i> -AA	14,63	3,93	0,00	0,009	14,45	3,12	0,00	1,800
Sistema	vdW-D3				vdW-DF2			
	a	d	δz	E^b	a	d	δz	E^b
1ML	14,62	-	0,00	0,000	14,83	-	0,00	0,000
2ML-GH	14,61	3,26	0,11	0,679	14,83	3,33	0,11	0,645
2ML-AB	14,60	3,34	0,15	0,661	14,82	3,34	0,21	0,602
2ML-AA	14,64	3,54	0,01	0,860	14,86	3,64	0,01	0,803
3ML-AA	14,64	3,57	0,00	1,206	14,85	3,65	0,00	1,107
<i>Bulk</i> -GH	14,62	3,31	0,00	1,501	14,84	3,46	0,00	1,360
<i>Bulk</i> -AB	14,60	3,46	0,00	1,404	14,82	3,56	0,00	1,267
<i>Bulk</i> -AA	14,65	3,35	0,00	1,968	14,87	3,56	0,00	1,744

Para as tricamadas e o sistema de empilhamento infinito (*bulk*), os nossos resultados de energia de ligação, apresentadas na Tabela 4.3, também indicam a preferência para o empilhamento AA. Comparado com o empilhamento 2ML-AA, a energia de ligação para o *bulk*-AA aumenta de $\sim 1 \text{ eV/camada}$, seguido por uma redução na distância entre camadas de 0,08 e 0,19 \AA para os funcionais vdW-DF2 e vdW-D3 respectivamente. Para a aproximação LDA também encontra-se o empilhamento *bulk*-AA como mais estável, no entanto, em contraste com os resultados considerando vdW, a distância entre camadas aumenta de 0,16 \AA comparado ao caso 2ML-AA. Desta forma, as abordagens vdW e LDA apresentam qualitativamente os mesmos resultados em relação à estabilidade energética dos empilhamentos. No entanto a aproximação LDA falha na descrição da distância entre camadas. Por outro lado, o funcional PBE falha na descrição da interação entre as camadas, superestimando a distância de ligação e subestimando as energias de ligação. Desta forma, seguiremos o estudo das propriedades eletrônicas considerando as geometrias mais estáveis, i.e. empilhamento AA, obtidos dentro da interação vdW-DF2.

Como apresentado nas seções anteriores para a monocamada (1ML) de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$

observa-se as bandas de kagome (BK) indicadas pelas linhas vermelhas na Figura 4.10(a1), duas bandas [$E^1(\mathbf{k})$ e $E^2(\mathbf{k})$] com uma dispersão linear próxima ao ponto K, formando um cone de Dirac, e degeneradas com uma banda *flat* [$E^3(\mathbf{k})$] no ponto Γ . A projeção sobre os orbitais atômicos, mostrados na Figura 4.10(b1), mostra que tais bandas são formadas pela hibridização dos orbitais p_z do carbono e enxofre com os orbitais d_{xz}/d_{yz} do níquel. Para o caso da bicamada, como apresentado anteriormente, a existência de dois conjuntos de BK se faz presente devido à simetria de reflexão, sendo um conjunto parcialmente ocupado e outro completamente desocupado, Figura 4.10(a2). Tal caráter metálico também é encontrado para o empilhamento 3ML, onde apresenta três conjuntos de BK, Figura 4.10(a3). A projeção dos orbitais nas Figuras 4.10(b2) e (b3) mostra que, apesar das BK apresentarem a mesma dispersão que da monocamada, a contribuição dos orbitais p_z (círculos verdes) são maiores em maiores energias, enquanto os orbitais d_{xz}/d_{yz} (círculos azuis) contribuem mais para os estados ocupados em energia menor. Por fim no *bulk*, Figura 4.10(a4) e (b4), um contínuo de BK é encontrado para diferentes valores de momento k_z ao longo da linha $\Gamma - A$ [Veja a zona de Brillouin na Figura 4.10(a4)].

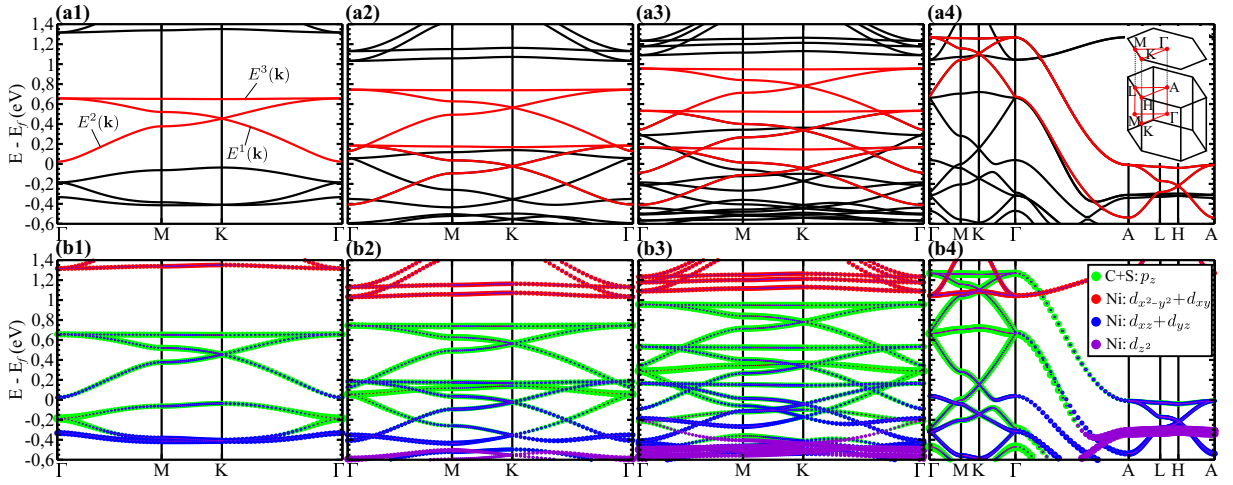


Figura 4.10: Estrutura de bandas (a) e projeção dos orbitais atômicos sobre a estrutura de bandas (b). Sendo (a1)-(b1) para 1ML, (a2)-(b2) 2ML, (a3)-(b3) 3ML e (a4)-(b4) para o *Bulk*, todos com o empilhamento AA.

Podemos ter um melhor entendimento da formação dos conjuntos de BK, para um número arbitrário de camadas empilhadas, propondo um modelo como o da seção anterior. Veja que para o empilhamento AA, o acoplamento entre as camadas é dado principalmente pela interação de vdW entre os sítios de kagome alinhados ao longo da direção de empilhamento z . Dado este cenário, para um empilhamento de N camadas, considerando

acoplamento entre as camadas respectivamente acima ou abaixo, temos o Hamiltoniano

$$H_N = h_3(\mathbf{k}) \otimes \mathbb{I}_N + \Delta \mathbb{I}_3 \otimes \sum_{j=1}^{N-1} |j+1\rangle \langle j| + c.c., \quad (4.15)$$

onde $|j\rangle$ indica o subespaço de cada camada j , \mathbb{I}_N é uma matriz identidade $N \times N$ dentro deste subespaço, e $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ o momento no plano das camadas. Este Hamiltoniano para N -camadas, H_N , é escrito em termos do Hamiltoniano 3×3 de uma monocamada, $h_3(\mathbf{k})$, que dá origem às bandas de kagome. A interação vdW entre as camadas é dada por Δ , sendo este segundo termo de H_N uma matriz tridiagonal de Toeplitz [126], cuja autovalores podem ser obtidos analiticamente,

$$\lambda_\nu^n = E^n(\mathbf{k}) - 2|\Delta| \cos\left(\frac{\nu\pi}{N+1}\right), \quad (4.16)$$

sendo $E^n(\mathbf{k})$ as dispersões de uma monocamada com $n = 1, 2, 3$ o índice de banda [veja Figura 4.10(a1)]. Os autovetores são dados por $|n, \mathbf{k}\rangle \otimes |\nu\rangle$, sendo o primeiro um autoestado de $h_3(\mathbf{k})$. O segundo termo, $|\nu\rangle$, pode ser melhor entendido notando que a forma tridiagonal de Toeplitz é equivalente a um Hamiltoniano de uma cadeia de N -sítios, i.e. a um poço quântico quadrado discreto. Ou seja, $|\nu\rangle = \Omega [\phi_{1,\nu}, \dots, \phi_{j,\nu}, \dots, \phi_{N,\nu}]$, com $\Omega = \sqrt{2/(N+1)}$ um fator de normalização e

$$\phi_{j,\nu} = \sin\left(\frac{j\nu\pi}{N+1}\right) \equiv \sin(k_\nu Z_j) \quad (4.17)$$

sendo a contribuição do estado ν para a j -ésima camada. Uma analogia com um poço quântico quadrado nos auxiliará na interpretação dos resultados. Como definido na segunda parte da equação acima, temos $k_\nu = \nu\pi/L_N$ como o momento quantizado na direção de quantização $z_j = jd$, sendo d a distância entre camadas enquanto $L_N = (N+1)d$ o tamanho efetivo do poço.

Comparando-se os cálculos de *primeiros-princípios* com os autovalores $\lambda_\nu^n(\mathbf{k})$ do modelo, encontra-se uma estimativa para Δ . Note que a dispersão das bandas de kagome para os empilhamentos 2ML e 3ML [Figura 4.10] são separadas por um deslocamento rígido em energia. De fato este resultado é capturado pelo modelo proposto, onde $\lambda_{\nu+1}^n(\mathbf{k}) - \lambda_n^n(\mathbf{k})$ é independente de \mathbf{k} . Para o empilhamento 2ML [Figura 4.10(a2)], os dois conjuntos de BK ($\nu = 1$ e 2) são separados por $\lambda_2^n(\mathbf{k}) - \lambda_1^n(\mathbf{k}) = 2|\Delta| \approx 0,56$ eV, e portanto $|\Delta| = 0,28$ eV. Consistentemente, para o empilhamento de três camadas (3ML) também encontra-se $|\Delta| = 0,28$ eV.

Tomando o limite de um *bulk* de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$, i.e. $N \rightarrow \infty$, podemos explorar a analogia

com o poço quântico e expressar $\lambda_\nu^n(\mathbf{k}) \rightarrow \lambda_\nu^n(\mathbf{k}, k_z) = E^n(\mathbf{k}) - 2|\Delta| \cos(k_z d)$, sendo k_z uma variável contínua neste limite. Tal dispersão $\cos(k_z d)$ é claramente observada na Figura 4.10(a4) conectando as BK de maior e menor energia ao longo do caminho Γ -A na zona de Brillouin, $\parallel k_z$. Comparando tal dispersão com o modelo obtém-se $|\Delta| = 0,31$ eV. Podemos entender tal aumento em Δ uma vez que a distância entre camadas diminuí $d = 3,64 \rightarrow 3,56$ Å ao ir do empilhamento finito para o *bulk*. Isto é, uma menor distância entre camadas leva a uma maior interação, i.e. um aumento de Δ .

Através de cálculos de *primeiros-princípios*, podemos explorar a mudança de $|\Delta|$ em função da distância entre as camadas d no $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ *bulk*, Figura 4.11(a). Note que tal distância pode ser controlada através de uma pressão externa, atuando como uma tensão uniaxial, e então permitindo o controle de Δ . Como o acoplamento Δ reflete o hibridização entre camadas vizinhas, a redução de d leva a um incremento de Δ . Estimando Δ em relação à largura em energia da dispersão na direção Γ -A, temos para a distância de equilíbrio $d = 3,56$ Å, $\Delta = 0,31$ eV, veja Figura 4.11(b). Por outro lado para distância de $d = 3,63$ (3,49) Å, tal dispersão diminui (aumenta) [Figura 4.11(c) e (d)] sendo $\Delta = 0,28$ (0,36) eV. Ou seja, uma mudança de 2% na distância entre camadas leva a 10% de alteração em seu acoplamento.

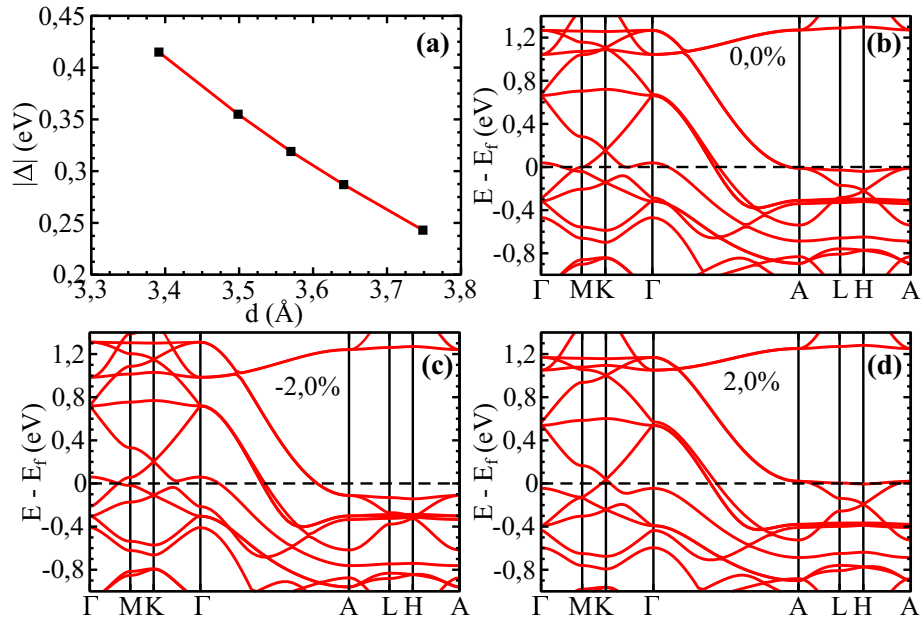


Figura 4.11: (a) dependência de Δ em relação à distância entre camadas d . Estrutura de bandas para o *bulk* de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ em sua distância de equilíbrio d (b), com um aumento de 2% em d (c), e decréscimo de 2% (d).

Localização dos estados

Primeiramente, para validar o modelo proposto foi realizado cálculos de *primeiros-princípios* para um empilhamento de cinco monocamadas, 5ML. A Figura 4.12(a) mostra a estrutura de bandas projetada em cada uma das $j = L1, \dots, L5$ camadas, enquanto $\nu = 1, \dots, 5$ indica cada um dos conjuntos de BK, mostrados em diferente cores. Note que (i) os conjuntos de BK de maior e menor energia ($\nu = 1$, e 5) são localizados principalmente nas camadas internas L2, L3 e L4; (ii) a camada L3 não contribui para os estados de $\nu = 2$ e 4, os quais se localizam principalmente nas camadas externas; e (iii) o conjunto de BK $\nu = 3$ contribui significativamente apenas para as camadas L1, L3 e L5. Tal distribuição das contribuições é apresentada na Figura 4.12(b), onde é possível comparar as projeções $|\phi_{j,\nu}|^2$ extraída dos resultados DFT [Figura 4.12(a)], com as soluções do modelo analítico. Note que o modelo proposto captura corretamente o comportamento obtido pelos resultados DFT.

Incluindo o campo elétrico externo (E^{ext}) perpendicular às camadas, as projeções $|\phi_{j,\nu}|^2$ se deslocam para as camadas externas. Como mostrado na Figura 4.12(b) e (c), para um empilhamento de 5ML e 10ML, onde se compara a distribuição dos autoestados $\phi_{j,\nu}$ nas camadas na ausência (painéis da esquerda) e presença (painéis da direita) de E^{ext} . No caso $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ 5ML os resultados DFT são obtidos considerando um campo elétrico externo de $E^{\text{ext}} = 0,5 \text{ eV}/\text{\AA}$. No entanto devido à uma redistribuição de carga entre as camadas, o campo elétrico efetivo é inhomogêneo ao longo da direção de empilhamento. Apesar de tal efeito, os resultados DFT estão qualitativamente de acordo com o previsto pelo Hamiltoniano modelo considerando $E^{\text{ext}} = 0,2 \Delta/d \approx 0,02 \text{ eV}/\text{\AA}$. Desta forma, a localização de cada estado segue a mudança na energia potencial de cada camada devido à E^{ext} , e.g., os conjuntos de BK de menor energia se deslocam em direção à camada 1L.

Este mesmo resultado é encontrado para empilhamento de mais camadas, por exemplo 10ML, como mostrado na Figura 4.12(c). Portanto, o campo externo permite o controle da localização dos estados das BK nas camadas. A combinação deste efeito com o controle do nível de Fermi (e.g., por dopagem), permite uma engenharia da localização em camadas dos estados topológicos, como veremos a seguir.

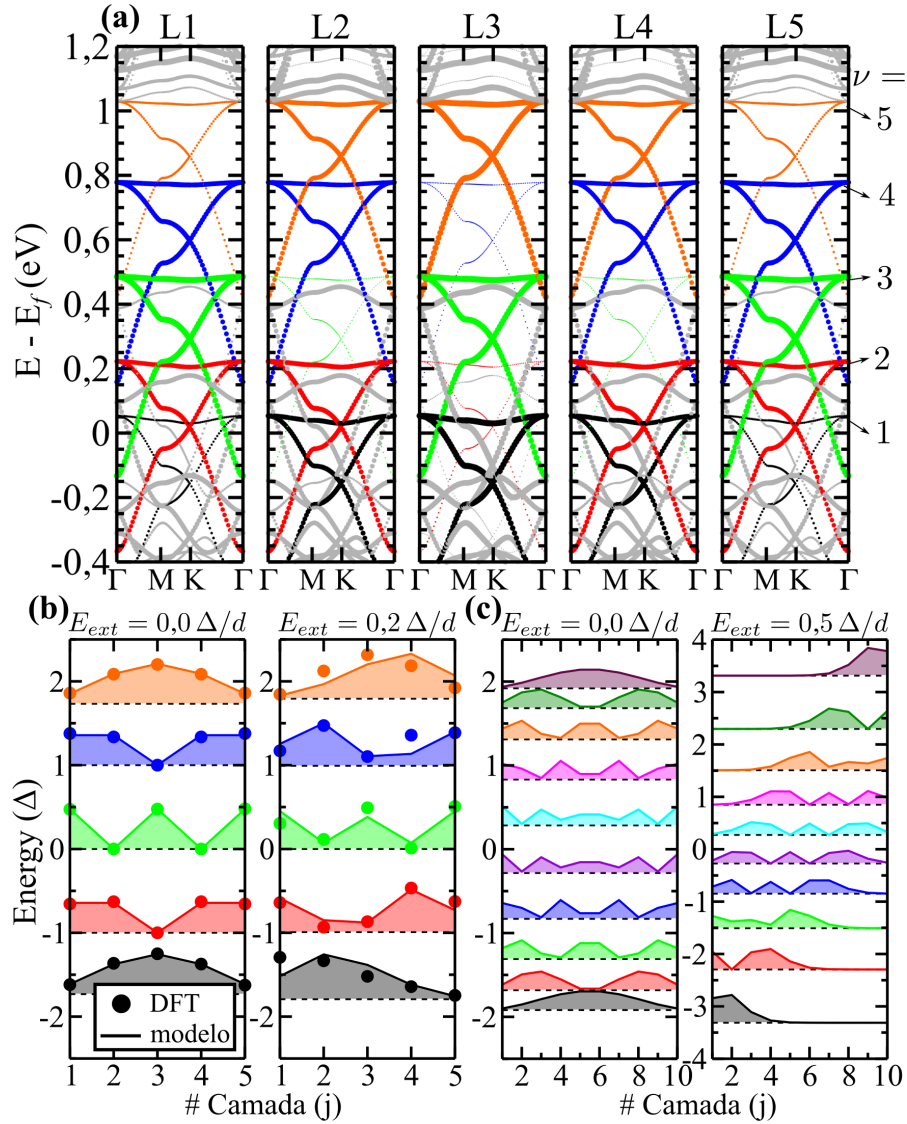


Figura 4.12: (a) Estrutura de bandas do cálculo de *primeiros princípios* para o empilhamento de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ 5ML. (b) Contribuição para a localização nas camadas de cada estado $(|\phi_{j,\nu}|^2)$ extraídos do DFT e modelo analítico na presença (ausência) de campo elétrico externo no painel esquerdo (direito). (c) Contribuição para a localização $(|\phi_{j,\nu}|^2)$ para modelo analítico para empilhamento $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ 10ML na presença (ausência) de campo elétrico externo no painel esquerdo (direito).

4.3.3 Obtenção do modelo TB para descrever os estados de borda

Como vimos no capítulo anterior, o acoplamento *spin*-órbita leva a uma abertura de *gap* nos pontos de degenerescência (Γ e K) dos conjuntos de BK, o que leva a uma fase HQS [26]. Por outro lado, o acoplamento fraco entre as camadas, devido à interação de vdW, leva a uma série de estados de borda quase independentes em cada camada. Para modelar esta fase HQS em um sistema de várias camadas, construímos um modelo *tight-binding*

com a inclusão do acoplamento *spin*-órbita. Tal abordagem se faz necessária uma vez que a nanofita de multicamadas de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ possui uma grande quantidade de átomos ($\sim N \times 500$ átomos para empilhamento de N camadas), tornando seu cálculo por *primeiros-princípios* inviável. No entanto o modelo TB é construído de tal forma que a escolha dos parâmetros, definidos na Seção 2.2, *on-site* (ε_0), *hopping* (t), fator de decaimento (α), acoplamento *spin*-órbita (λ) e acoplamento entre camadas (Δ) reproduza os resultados DFT. De fato utilizando os parâmetros mostrados na Tabela 4.4, é possível descrever os resultados DFT para as BK, na monocamada, 2ML, 3ML e *bulk*, como mostrado na Figura 4.13(a), (b), (d) e (d) respectivamente. Note que o parâmetro Δ encontrado, para descrever corretamente o modelo TB, é consistente com o obtido anteriormente no modelo analítico.

Tabela 4.4: Parâmetros do modelo TB para reproduzir os resultados DFT da Figura 4.13.

Sistema	ε_0	t	$\alpha = \alpha_z$	Δ
1ML	0,50	-0,08	3,0	-
2ML	0,33	-0,08	3,0	-0,29
3ML	0,42	-0,08	3,0	-0,29
<i>Bulk</i>	0,44	-0,08	3,0	-0,32

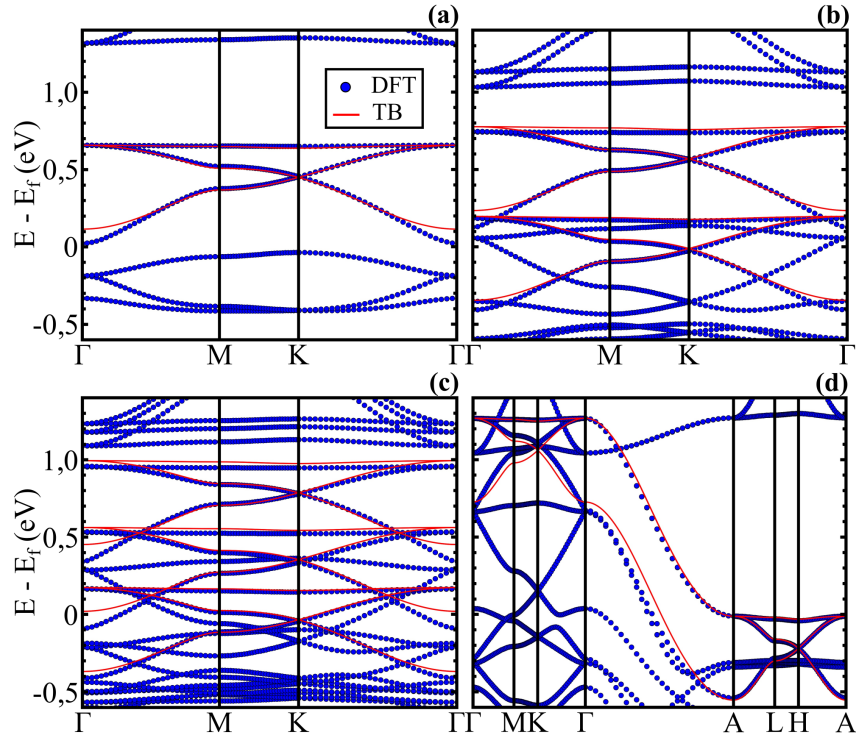


Figura 4.13: Comparação das bandas obtidas no modelo TB otimizado com os resultados DFT para o $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ monocamada (a), 2ML (b), 3ML (c) e *bulk* (d).

4.3.4 Estados de borda para empilhamento finito

Nesta seção, será estudado uma nanofita de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ -10ML, no entanto os resultados obtidos podem ser aplicados para qualquer empilhamento finito. Primeiramente, na ausência de campo elétrico, foram calculados os estados de borda *spin* polarizados e suas respectivas projeções nas camadas superior (L10), central (L5) e inferior (L1), como mostra a Figura 4.14(b1)-(b3). Estas projeções estão de acordo com o encontrado na seção anterior para as BK. Por exemplo, o estado de $\nu = 1$ (de menor energia) é localizado predominantemente na camada no meio do empilhamento. O mesmo ocorre para o estado $\nu = 10$ (maior energia), uma vez que suas projeções das BK $\phi_{j,\nu}$, são similares; veja painel esquerdo da Figura 4.12(c). Por outro lado, estados de $2 \leq \nu \leq 9$ estão distribuídos em muitas camadas, como ilustrado na Figura 4.14(a). Tais resultados indicam que o fraco acoplamento vdW entre as camadas se reflete nos estados de borda da fase HQS sendo também fracamente acoplados. Tal distribuição dos estados de borda permitem um controle, até então inexplorado, das correntes de borda. Por exemplo, sintonizando o nível de Fermi no estado de $\nu = 1$, a corrente topológica passará predominantemente pela camada no meio do empilhamento, enquanto que para $\nu = 2$, a mesma é distribuída nas extremidades; veja o painel superior da Figura 4.14(a).

Por outro lado na presença de E^{ext} , a localização dos estado de borda também seguirão os das BK, como mostrado no painel direito da Figura 4.12(c). Desta forma permitindo um maior controle da contribuição próxima do nível de Fermi. Veja na Figura 4.14(c1)-(c3) a dispersão para os estados de borda sob um campo externo $E^{\text{ext}} = 0,5 \Delta/d \approx 0,05 \text{ eV}/\text{\AA}$. Podemos observar o estado de borda de menor (maior) energia começando a se localizar na camada inferior (superior). Incrementando o campo externo, $E^{\text{ext}} = 0,5 \rightarrow 1,0 \Delta/d$, o efeito da localização se torna maior, compare as Figuras 4.14(c3) e (d3). Isto é, o campo elétrico altera o potencial em cada camada, levando o estado $\nu = 1$ à camada inferior, como ilustrado na Figura 4.14(a). Consequentemente, os estados próximos do nível de Fermi [região sombreada nas Figuras 4.14(b)-(d)] ficam localizados majoritariamente na camada inferior. Por outro lado, se a direção do campo for invertida, $E^{\text{ext}} = -E^{\text{ext}}$, os estados próximo ao nível de Fermi alteram sua localização para a camada superior. Tal ajuste dos estados de borda, pelo E^{ext} e/ou alterando o nível de Fermi, permite um grau de liberdade adicional para o design de dispositivos eletrônicos baseados em correntes de borda topologicamente protegidas.

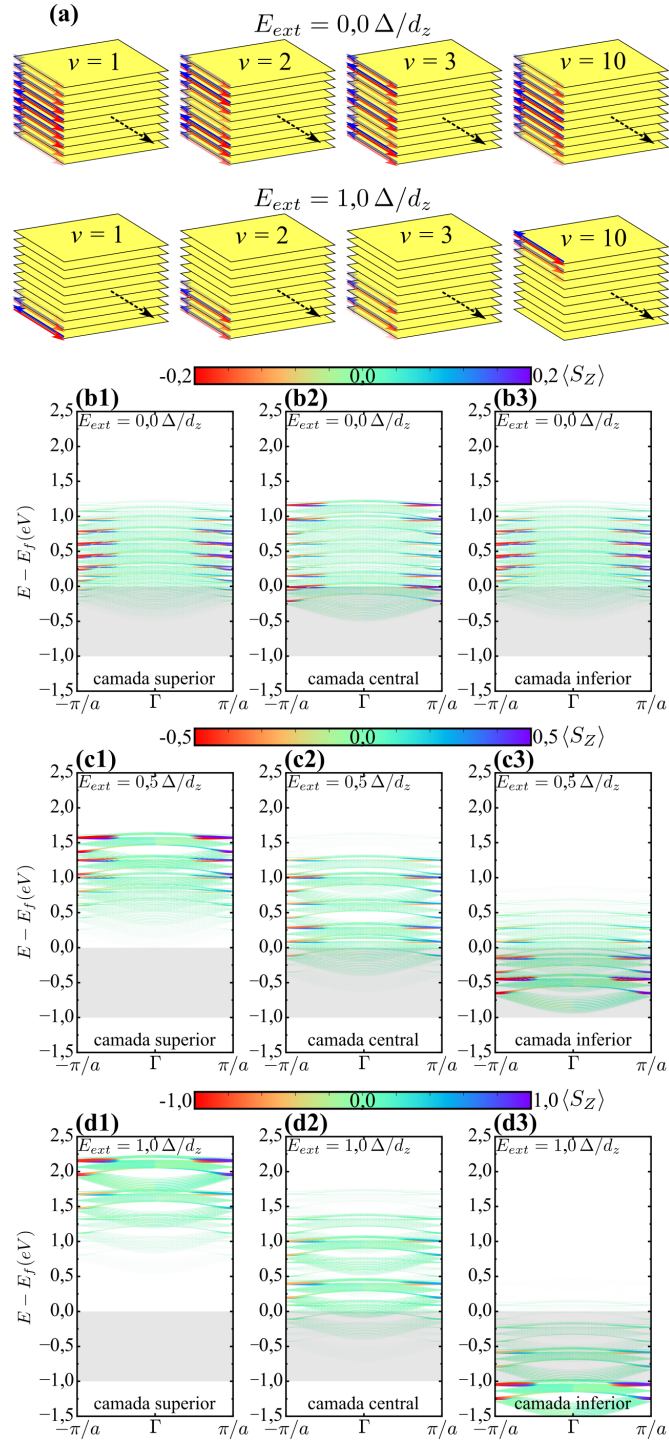


Figura 4.14: Nanofita de multicamada de $(\text{NiC}_4\text{S}_4)_3$ com campo elétrico externo obtido através do modelo TB. (a) Distribuição dos estados de borda para alguns autovalores (ν) sem (com) E^{ext} nos painéis superiores (inferiores). Estados de borda projetados sobre as camadas para $E^{\text{ext}} = 0,0$ (b), $= 0,5$ (c), e $1,0 \Delta/d$ (d). Onde, (b1)-(d1) é a estrutura de banda projetada na camada inferior 1L, (b2)-(d2) na camada central 5L, e (b3)-(d3) na camada superior 10L. A barra de cores indica o valor de $\langle S_z \rangle$, e o tamanho da linha é proporcional à contribuição da camada.

4.3.5 Estados de borda no empilhamento infinito

O efeito de confinamento, presente no empilhamento finito de camadas, não acontece no limite do *bulk* (empilhamento infinito). Sendo os estados de borda espalhados igualmente ao longo da superfície lateral do *bulk*, como mostrado esquematicamente na Figura 4.15(a1). No entanto estes carregam as mesmas características dos estados de borda da fase HQS das monocamadas.

Como discutido nas seções anteriores, a superposição de infinitas BK dá origem a uma dispersão de energia contínua $\propto \cos(k_z d)$, sendo k_z o vetor de onda paralelo à direção do empilhamento $\Gamma - A$. Esta dispersão do *bulk* é projetada na zona de Brillouin 2D da superfície lateral [Figura 4.15(a2) e (b)], dando origem a um contínuo de cruzamentos lineares na borda da zona de Brillouin ($X - M \parallel k_z$), como mostrado na Figura 4.15(c).

Esta dispersão peculiar dos estado de borda com formato de uma calha em V [Figura 4.15(c)], possui grande anisotropia. Um modelo efetivo capturando a polarização de *spin* de tal estados pode ser construído como estados topológicos de borda de um isolante topológico 2D acoplados em uma direção perpendicular

$$H_{XM}(k_x, k_z) = \hbar v_F \sigma_z k_x - 2|\Delta| \sigma_0 \cos(k_z d), \quad (4.18)$$

onde σ_0 é a matriz identidade 2×2 , σ_z a terceira matriz de Pauli no espaço dos *spins*, v_F a velocidade dos estados de borda ao longo de k_x , e Δ o mesmo acoplamento entre as camadas do modelo do *bulk*. Ao longo de k_x , os estados são *spin* polarizados com módulo da velocidade constante $v_x = \pm v_F$ e direções opostas para *spin up* e *down*, enquanto que ao longo de k_z , a velocidade é independente do *spin* e se altera com k_z e o nível de Fermi, $v_z = (|\Delta|d/\hbar) \sin(k_z d)$. Esta anisotropia é consequência do acoplamento fraco (vdW) entre as camadas. Desta forma, como mostrado na Figura 4.11, a dinâmica ao longo de z pode ser controlada também alterando Δ através de uma tensão uniaxial.

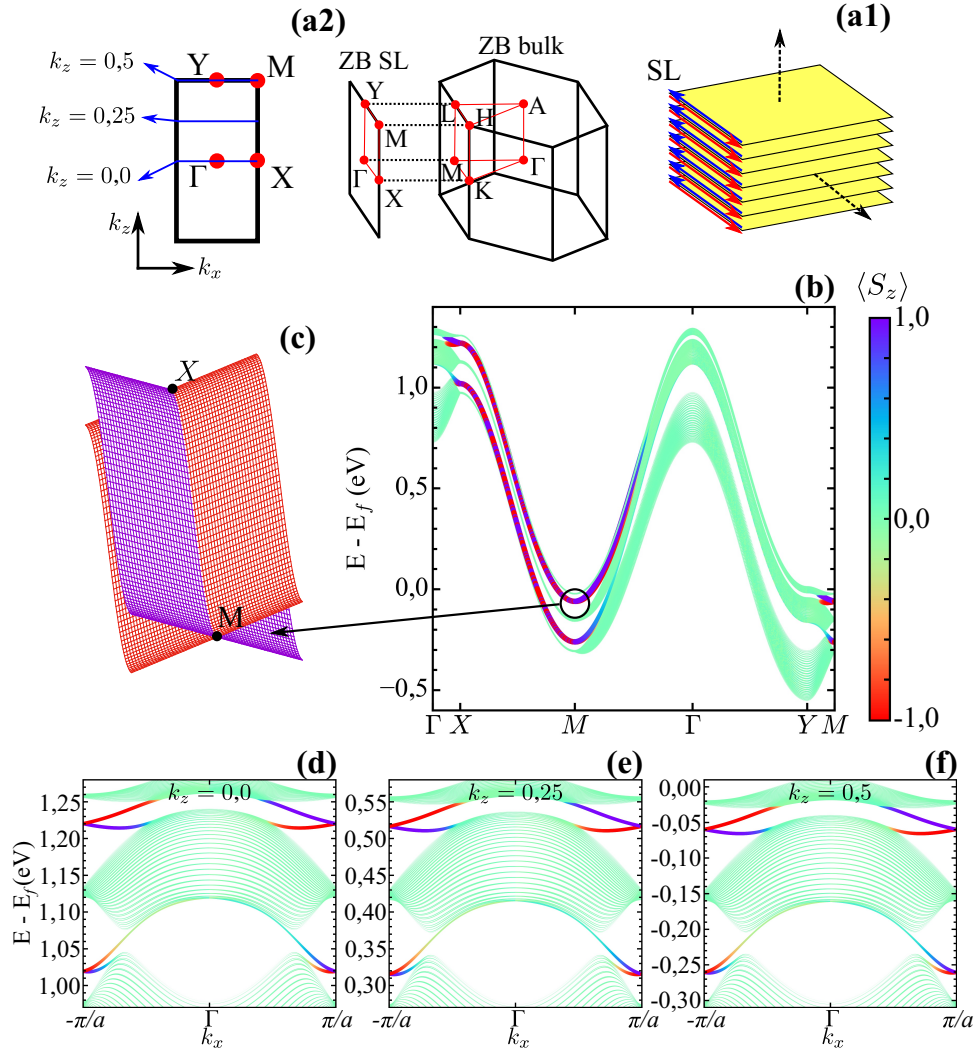


Figura 4.15: Distribuição dos estados da superfície lateral (SL) (a1), onde a seta tracejada indica as direções periódicas. Zona de Brillouin para o *bulk* e SL (a2). Projeção dos estados de borda *spin* polarizados (b). Zoom mostrando a dispersão das bandas como função de (k_x, k_z) para os estados topológicos próximos da linha X-M (c). Em (d), (e) e (f), são destacados os estados de borda para k_z fixo e variando k_x , como indicado em azul em (a2). Para os gráficos de bandas, o tamanho das linhas é proporcional à contribuição dos sítios da superfície lateral $|\langle SL|n, \mathbf{k}\rangle|^2$, enquanto a escala de cor indica o valor de $\langle S_z \rangle$.

5 *Borofeno quiral*

Recentemente os estudos em isolante topológicos evidenciaram uma maior complexidade nos estados de superfície, onde em combinação com a textura de *spin*, uma textura dos orbitais é acompanhada devido à interação *spin*-orbital [127, 128]. Tal textura orbital também é presente em sistemas com *spin*-orbital do tipo Rashba, sempre acompanhados de uma textura de *spin* [129]. Ao longo deste capítulo evidenciaremos a existência de uma textura orbital em monocamadas de borofeno em sua fase quiral χ -h₀. Tal textura orbital se origina em uma banda de dispersão linear degeneradas nos pontos K/K' da zona de Brillouin, i.e. dispersão tipo Dirac. Em uma combinação de cálculos de *primeiros princípios* e Hamiltonianos efetivos mostra-se que existe um vínculo da textura orbital e o momento do elétron, analogamente aos estados de superfície de isolantes topológicos. No entanto, neste caso os estados se originam na ausência de acoplamento *spin*-orbital ¹.

5.1 Revisão

A síntese do grafeno [69] alavancou o interesse em sistemas bidimensionais (2D). Concomitantemente os estados 2D na superfície de isolantes topológicos apresentam aplicações tecnológicas proeminentes, como por exemplo no desenvolvimento de novas memórias magnéticas [49]. A textura de *spin* presente nos estados de superfície de isolantes topológicos dão origem a um acúmulo de *spin* devido à um campo elétrico externo através do efeito Rashba-Edelstein [50, 131, 132]. Tal acúmulo de *spin* se acopla a um ferromagneto trocando a direção de sua magnetização.

Juntamente com a textura de *spin* dos estados topológicos, devido ao acoplamento *spin*-orbital, existe uma textura dos orbitais atômicos que formam tal estado [127, 128]. Tal textura orbital é presente também em sistemas com acoplamento *spin*-orbital do tipo Rashba [133, 134]. Apesar de muitos fenômenos emergirem devido à esta característica, a textura orbital é pouco explorada na literatura quando comparado à textura de *spin*. Para

¹Os resultados deste capítulo deram origem à publicação [130]

citar alguns fenômenos, temos (i) o efeito Hall orbital [135, 136], onde um campo elétrico dá origem a uma corrente orbital polarizada em uma direção transversa ao campo; (ii) eletrônica baseada no grau de liberdade orbital [137, 129, 138] e (iii) efeito Rashba-Edelstein orbital [139]. Note que, devido à variedade de tipos de orbitais e acoplamentos, o grau de liberdade orbital possui uma estrutura interna com maior controle quando comparado ao análogo do *spin*. Recentemente, uma textura orbital pura (i.e. sem contribuição do *spin*) foi reportada em bandas parabólicas em BiAg₂ [129].

Por outro lado, o análogo ao grafeno, borofeno, i.e. camadas monoatômicas formadas por átomos de boro, foram sintetizadas recentemente [140, 141, 142]. O átomo de boro apresenta diferentes coordenações planares, sendo experimentalmente sintetizadas e teoricamente previstas um variado conjunto de redes 2D [143, 101, 144]. Em particular foi prevista a estabilidade do boro formando a rede de Arquimedes² ($3^4, 6$), fase χ -h₀ [101, 83]. Tal rede 2D apresenta duas variantes quirais enantiomórficas, veja Figura 5.1(a). Recentes estudos evidenciam novas fases topológicas surgindo devido às características quirais de redes 3D [145, 146].

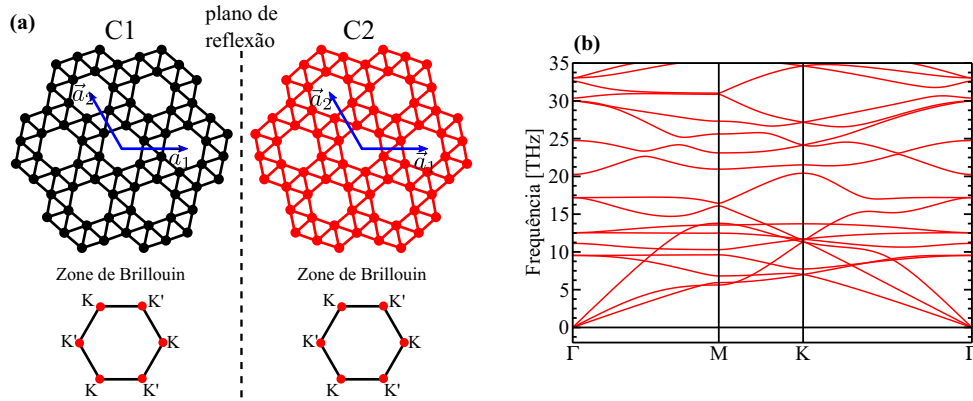


Figura 5.1: (a) Variantes quirais do boro na rede de Arquimedes ($3^4, 6$), C1 e C2 enantiomórficas. (b) Espectro de fônons para a rede C1.

Nas próximas seções serão discutidas a estrutura eletrônica de monocamadas da fase χ -h₀ do borofeno, e sua textura orbital emergente. Na sequência, exploraremos os efeitos de um campo elétrico externo em sistemas de bicamadas com (i) mesma quiralidade, e (ii) com quiralidade opostas. Para isto adotamos uma combinação de cálculos de *primeiros princípios* e Hamiltonianos efetivos. No primeiro os cálculos foram realizados dentro do formalismo da DFT implementado no código VASP [102]. O termo de troca e correlação foi descrito utilizando o funcional proposto por *Perdew, Burke e Ernzerhof* [61]. Os orbitais de *Kohn-Sham* foram expandidos em uma base de ondas planas com energia de corte de

²Veja a Seção 3.1 para mais detalhes.

450 eV. Para a integração na zona de Brillouin foi considerado o método de Monkhorst-Pack [104] para geração dos pontos especiais com uma malha de $7 \times 7 \times 1$. As interações entre elétrons e íons foram descritas através do método PAW [103]. Todas as geometrias foram relaxadas até que as forças em cada átomos fossem menores que 0,01 eV/Å.

5.2 Monocamadas

Considerando inicialmente monocamadas de borofeno, devido ao enantiomorfismo entre as configurações C1 e C2, mostrado na Figura 5.1(a), encontra-se o mesmo parâmetro de rede $a = 4,48 \text{ Å}$ e distância de primeiros vizinhos de $d = 1,69 \text{ Å}$. Tais redes permanecem planas, sem corrugação dos átomos de boro, no seu estado fundamental. A estabilidade estrutural foi verificada através do cálculo do espectro de fônons do sistema, onde não foi encontrado estados com frequência negativa, como mostrado na Figura 5.1(b). Apesar de existir uma variação no comprimento de ligação entre primeiros vizinhos $\langle d \rangle = \sqrt{\langle d^2 \rangle - \langle d \rangle^2} = 0,015 \text{ Å}$, as redes se transformam de acordo com o grupo de simetria $P6/m$, o mesmo da rede de Arquimedes $(3^4, 6)$.

Na estrutura eletrônica, as bandas compostas dos orbitais p_z se comportam como o descrito na Seção 3.2 para a rede de Arquimedes $(3^4, 6)$. No entanto, note que os orbitais p_x e p_y formam uma estrutura de cone de Dirac próximo ao nível de Fermi, com seu cruzamento nos pontos K e K'. A velocidade encontrada para estes estados de Dirac é $v_d = 1,12 \times 10^6 \text{ m/s}$, comparável com a encontrada no grafeno de $\sim 10^6 \text{ m/s}$ [70]. Ainda mais, podemos identificar na densidade de estados, Figura 5.2(b), que os estados do cone advêm de uma hibridização dos orbitais p_x/p_y com os orbitais s . Note no entanto que próximo ao cruzamento do cone, Figura 5.2(c), a contribuição dos orbitais p_x/p_y são dominantes, o que nos permite desprezar a contribuição dos orbitais s na construção de Hamiltonianos efetivos.

Focando no subespaço dos orbitais p 's, a simetria de reflexão no plano da folha (M_z) garante a ortogonalidade entre os orbitais p_z , ímpares por reflexão, e os orbitais p_x/p_y , pares por reflexão. Note ainda que os orbitais p_x/p_y são uma combinação real dos estados com autovalores do momento angular total $l = 1$ e sua projeção no eixo z $m = \pm 1$. Desta forma, para analisar o cruzamento de Dirac e sua helicidade, vamos definir um pseudospin orbital na base $l = 1$ e $m = \pm$, i.e. $|\pm\rangle = (|p_x\rangle \pm i|p_y\rangle)/\sqrt{2}$. Nesta base as matrizes de

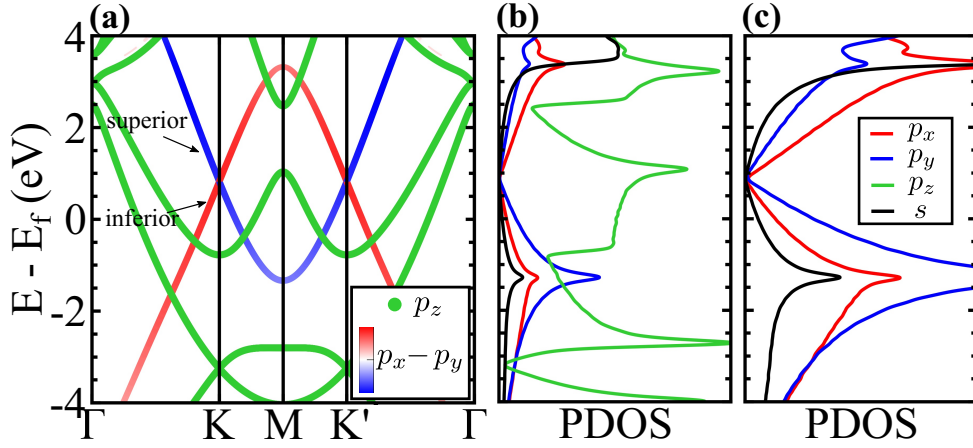


Figura 5.2: (a) Estrutura de bandas para o borofeno-C1, (b) densidade de estados projetada sob os orbitais atômicos, (c) densidade de estados em uma escala diferente.

Pauli, associadas a este pseudospin, podem ser escritas como

$$\sigma_0 = |+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-| \equiv |p_x\rangle\langle p_x| + |p_y\rangle\langle p_y|, \quad (5.1)$$

$$\sigma_x = |+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+| \equiv |p_x\rangle\langle p_x| - |p_y\rangle\langle p_y|, \quad (5.2)$$

$$\sigma_y = -i|+\rangle\langle-| + i|-\rangle\langle+| \equiv |p_x\rangle\langle p_y| + |p_y\rangle\langle p_x|, \quad (5.3)$$

$$\sigma_z = |+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-| \equiv -i|p_x\rangle\langle p_y| + i|p_y\rangle\langle p_x|. \quad (5.4)$$

Onde escrevemos a representação nos orbitais p_x/p_y de tal base, uma vez que está é mais conveniente para obter os autovalores de σ_i dentro dos cálculos de *primeiros-princípios*, onde

$$\langle\sigma_x\rangle = |\langle p_x|n, k\rangle|^2 - |\langle p_y|n, k\rangle|^2, \quad (5.5)$$

e

$$\langle\sigma_y\rangle = 2[\text{Re}\{\langle p_x|n, k\rangle\}\text{Re}\{\langle p_y|n, k\rangle\} + \text{Im}\{\langle p_x|n, k\rangle\}\text{Im}\{\langle p_y|n, k\rangle\}], \quad (5.6)$$

sendo $|n, k\rangle$ os autoestados do sistema para a n -ésima banda e ponto k na zona de Brillouin. A partir destas expressões, na Figura 5.3 são mostrados, em um gráfico de campo vetorial, a textura do pseudospin orbital ($\langle\sigma_x\rangle, \langle\sigma_y\rangle$) ao longo da zona de Brillouin. Tal textura orbital em cada cone (ponto K ou K') se assemelha à textura de *spin* ocorrente nos cones de Dirac dos estados de superfície de isolantes topológicos [128]. Porém, os nossos resultados mostram um vínculo entre a helicidade da textura orbital e (i) os pontos da zona de Brillouin, e (ii) a quiralidade do borofeno. Isto é, em (i) as helicidades são opostas nos pontos K e K', e em (ii) a helicidade no ponto K do do borofeno com quiralidade C1 é oposta àquela no ponto K do borofeno com quiralidade C2 [compare a Figura 5.3(a) e (b)]. O mesmo ocorre para o ponto K'.

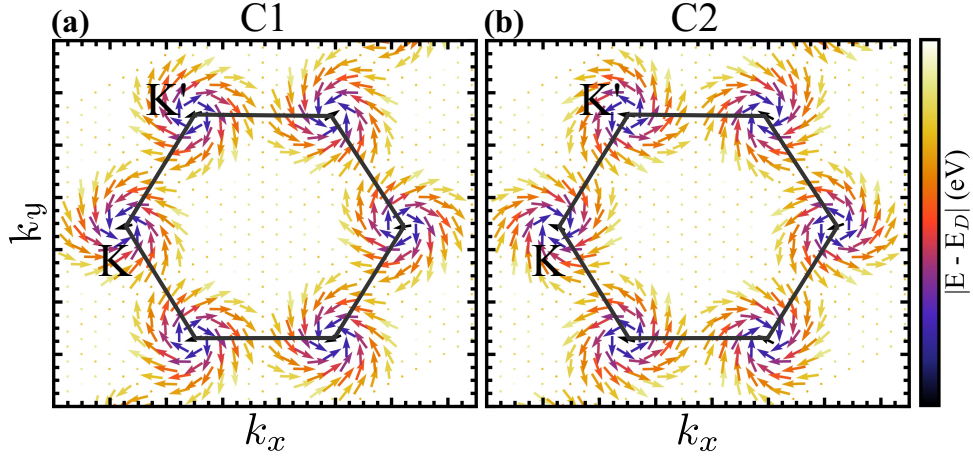


Figura 5.3: Textura de pseudospin orbital, obtida através de cálculos de *primeiros-princípios*, para a parte superior do cone de Dirac da Figura 5.2, na estrutura (a) borofeno-C1 e (b) borofeno-C2. Os vetores indicam $\vec{t}(\mathbf{k}) = (\langle\sigma_x\rangle, \langle\sigma_y\rangle)$ e o map de cores a distância em relação ao ponto do cruzamento do cone.

Podemos capturar o comportamento do sistema para energias próximas ao ponto de Dirac através de um modelo efetivo. Para a quiralidade C1, podemos escrever o Hamiltoniano no ponto K como

$$h_K^{(1)} = +h = \hbar v_D (q_x \sigma_y - q_y \sigma_x), \quad (5.7)$$

onde v_D é a velocidade de Dirac, (q_x, q_y) são as componentes do vetor momento medido em relação ao ponto K , e σ_i as matrizes de Pauli para o pseudospin orbital. Este Hamiltoniano 2×2 pode ser facilmente diagonalizado, sendo seus autovalores

$$e_\lambda = \lambda v_D |\vec{q}|, \quad (5.8)$$

com $\lambda = \pm 1$ para cada uma das duas bandas que formam o cone de Dirac, e respectivos autovetores

$$|\lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|+\rangle + \frac{\lambda(-q_y + iq_x)}{|\vec{q}|} |-\rangle \right). \quad (5.9)$$

Uma vez obtido os autovalores, podemos calcular a textura orbital para cada ponto \vec{q} da zona de Brillouin

$$(\langle\sigma_x\rangle_\lambda, \langle\sigma_y\rangle_\lambda) = \frac{\lambda}{|\vec{q}|} (-q_y, q_x), \quad (5.10)$$

onde uma textura com rotação anti-horária é encontrada para a banda superior do cone ($\lambda = 1$), em acordo com os resultados DFT, veja ponto K na Figura 5.3(a). Para obter a textura orbital no ponto K' , note que a simetria de inversão leva $\vec{K} \rightarrow -\vec{K} \equiv \vec{K}'$, e ainda $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$. Como $\vec{q} = \vec{K} - \vec{k}$, a simetria de inversão leva $\vec{q} \rightarrow -\vec{q}$. Note também que a simetria de inversão atuando nos orbitais da base, trocam o seu sinal de tal forma que

a inversão é escrita como $I = -\sigma_0$. Finalmente o Hamiltoniano no ponto K' é obtido $h_{K'}^{(1)} = Ih_K^{(1)}(\vec{q})I^{-1} = h_K^{(1)}(-\vec{q}) = -h$. A mudança de sinal no Hamiltoniano, em comparação com o ponto K, leva à rotação da textura orbital em direção contrária, Figura 5.3(a).

Para a quiralidade C2, podemos obter o Hamiltoniano facilmente através do Hamiltoniano do C1. Note que, como C1 e C2 são enantiomórficos, existe uma operação de reflexão conectando as duas redes, Figura 5.1(a). Tal operação de reflexão, conecta também os pontos K e K' de diferentes redes. Desta forma, $h_K^{(2)} = -h$ e $h_{K'}^{(2)} = +h$, o que está de acordo com a textura orbital obtida pelos cálculos de DFT da Figura 5.3(b).

Recentemente a observação de texturas orbitais foi realizada experimentalmente através da técnica SARPES³, onde uma luz polarizada permite separar a contribuição dos orbitais p_x/p_y dos orbitais p_z [147]. No entanto a manipulação de tal textura não é trivialmente alcançada. Por esta razão na próxima seção será considerado, em adição ao pseudospin orbital, um pseudospin de camadas através do empilhamento de bicamadas de borofeno em suas quiralidades C1 e C2. A adição deste novo grau de liberdade permite um controle das texturas orbitais através da geometria do empilhamento e campo elétrico externo perpendicular ao plano das folhas.

5.3 Bicamadas

Como mostrado na seção anterior as monocamadas C1 e C2 possuem textura orbitais inversas. Nesta seção passaremos para o estudo de bicamadas com mesma quiralidade (C1-C1 ou C2-C2) e com quiralidades opostas (C1-C2). Em ambos os casos foi considerado o empilhamento mais simétrico, quando o hexágono vacante de uma camada está exatamente sobre o da outra. Iremos estender o Hamiltoniano efetivo para as bicamadas e em seguida comparar os resultados com cálculos de DFT.

Primeiramente para o empilhamento C1-C1, considerando-se acoplamento entre estados de mesma helicidade das duas camadas, e a presença de campo elétrico externo perpendicular ao plano das camadas, o Hamiltoniano no ponto K pode ser escrito como

$$H_K^{(11)} = h' \otimes \tau_0 + \Delta \mathbb{I} \otimes \tau_x + \nu \mathbb{I} \otimes \tau_z. \quad (5.11)$$

Nesta equação, h' é o Hamiltoniano da monocamada em sua base diagonal $\{|\lambda\rangle\}$, \mathbb{I} é a matriz identidade 2×2 , τ_i ($i = 0, x, y, z$) são as matrizes de Pauli no subespaço das camadas, Δ é o acoplamento entre as camadas, e 2ν a diferença de potencial entre as duas

³acrônimo do inglês, *spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy*

camadas devido à o campo elétrico. Os autovalores do Hamiltoniano são

$$E_{m,\lambda}^{(11)} = e_\lambda + m\sqrt{\Delta^2 + \nu^2}, \quad (5.12)$$

sendo e_λ a dispersão das monocamadas [Eq. (5.8)], e λ e $m = \pm 1$. Veja que λ define a helicidade do estado enquanto que o número quântico m está relacionado à simetria de reflexão entre as camadas definindo os autovetores

$$|m, \lambda\rangle = \frac{|\lambda\rangle \otimes (|i\rangle + g_m |s\rangle)}{\sqrt{1 + g_m^2}}. \quad (5.13)$$

Aqui, o fator $g_m = \Delta / (\nu + m\sqrt{\Delta^2 + \nu^2})$, e os *kets* $|i\rangle$ e $|s\rangle$ representam os estados da camada inferior e superior, respectivamente. Veja que neste caso as monocamadas são idênticas e portanto possuem o mesmo Hamiltoniano h' . Por esta razão, se $\nu = 0$ o Hamiltoniano comuta com a operação de reflexão $M_z \equiv \tau_x$, sendo os seus autoestados reduzidos ao casos simétrico e antissimétrico $g_m = \pm 1$. Ainda mais, mesmo para $\nu \neq 0$, o Hamiltoniano continua comutando com uma generalização da simetria de reflexão $\tilde{M}_z = (\Delta\tau_x + \nu\tau_z) / \sqrt{\Delta^2 + \nu^2}$. Tal simetria define o número quântico m . Por outro lado, do ponto de vista da dispersão de energia, os parâmetros Δ e ν possuem o mesmo efeito. Estes separam os cones de Dirac (D_1 e D_2) por uma energia $\delta D = 2\sqrt{\Delta^2 + \nu^2}$, veja a Figura 5.4(a1) para $\nu = 0$ e (c1) para $\nu \neq 0$.

Tal modelo efetivo captura o comportamento dos resultados DFT, veja que neste último incluindo o campo elétrico externo de $E^{\text{ext}} = 0,02 \text{ eV}/\text{\AA}$ [Figura 5.4(c2)] observa-se o aumento na separação dos cones de Dirac (δD), $0,111 \rightarrow 0,132 \text{ eV}$, quando comparado com o caso sem campo elétrico externo ($E^{\text{ext}} = 0 \text{ eV}/\text{\AA}$) da Figura 5.4(a2). Esta separação dos cones de Dirac dão origem a uma linha nodal de Dirac, como mostrado na Figura 5.4(g), onde os cruzamentos se originam de bandas com autovalores do operador de reflexão opostos [D_3 e D_4 na Figura 5.4(a1) e (c1)]. Note ainda que a textura orbital depende apenas da componente do autoestados no espaço dos orbitais $|\lambda\rangle$, onde este último é desacoplado das componentes no espaço das camadas [Eq. (5.13)]. Desta maneira, a textura orbital neste empilhamento se torna independentes do valor de m ,

$$\langle m, \lambda | \sigma_j | m, \lambda \rangle = \langle \sigma_j \rangle_\lambda, \quad j = x, y. \quad (5.14)$$

Portanto, cada um dos cones de Dirac separados em energia (D_1 e D_2) mantém a textura orbital equivalente ao caso da monocamada. Neste empilhamento C1-C1, o campo elétrico possui efeito dentro do grau de liberdade das camadas. Veja que para campo nulo ($\nu = 0$), as bandas se resumem à uma combinação simétrica e antissimétrica de cada camada, i.e.

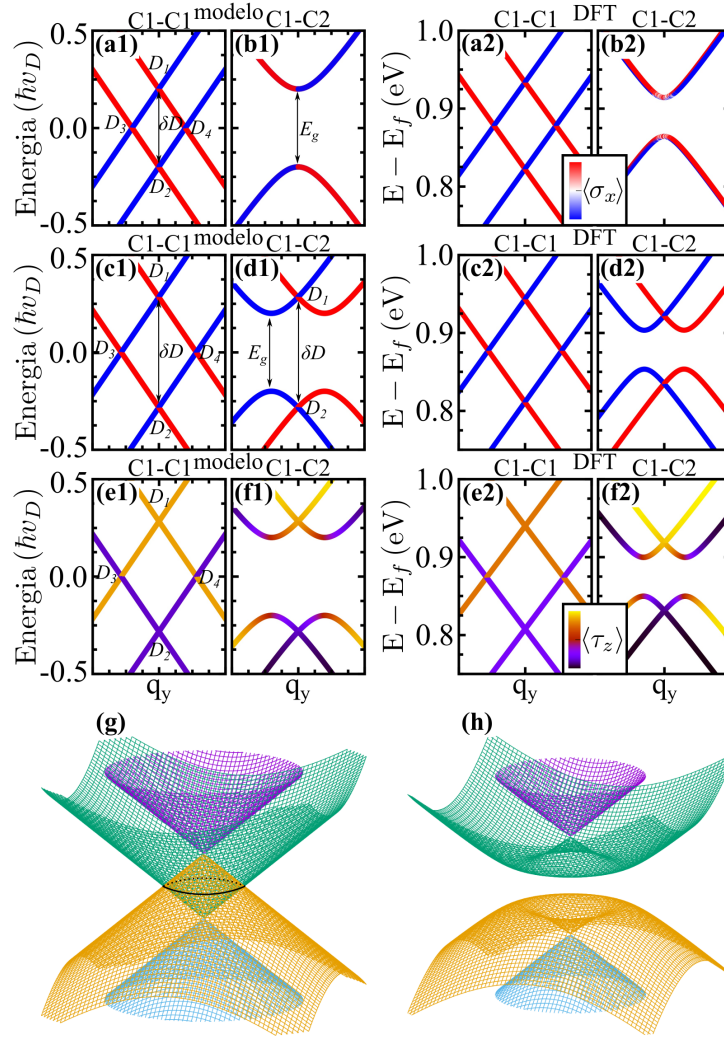


Figura 5.4: Estrutura de bandas das bicamadas próximo ao ponto K ao longo de $\vec{q} = (0, q_y)$ sendo obtido pelo modelo (a1)-(f1) e DFT (a2)-(f2). Na ausência (a)/(b) e presença (c)/(d) de campo elétrico para C1-C1/C1-C2 respectivamente. Nos painéis (e)/(f) mostramos os mesmos estados que (c)/(d) no entanto projetado sobre a localização nas camadas.

$|\langle i|m \rangle|^2 = |\langle s|m \rangle|^2 = 1/2$. Por outro lado, a inclusão do campo elétrico possui o efeito discutido no capítulo anterior, onde os estados se localizam em uma camada ou na outra, veja por exemplo a escala de cores na Figura 5.4(e1) e (e2). Ainda mais o desacoplamento dos graus de liberdade dos orbital e das camadas [Eq. (5.13)], permite um controle dos cruzamentos D_3 e D_4 . Nestes, a textura orbital é robusta sob mudanças do campo elétrico, no entanto o pseudospin das camadas se alteram de uma condição dos cruzamento sem polarização ($\langle \tau_z \rangle = 0$), para um cruzamento de estados localizados em diferentes camadas ($\langle \tau_z \rangle \neq 0$), como mostrado na Figura 5.4(e1).

Uma situação diferente surge no empilhamento de camadas com quiralidades opostas, C1-C2. Neste caso o Hamiltoniano é construído alterando a camada superior por uma de quiralidade oposta, sendo neste caso o Hamiltoniano da monocamada com sinal oposto.

Portanto o Hamiltoniano é escrito da mesma forma que no caso de mesma quiralidade, Eq. (5.11), no entanto substituindo τ_0 por τ_z no primeiro termo

$$H_K^{(11)} = h' \otimes \tau_z + \Delta \mathbb{I} \otimes \tau_x + \nu \mathbb{I} \otimes \tau_z. \quad (5.15)$$

Os autovalores são dados por

$$E_{m,\lambda}^{(12)} = m\sqrt{(e_\lambda + \nu)^2 + \Delta^2}, \quad (5.16)$$

sendo e_λ a dispersão da monocamada, $m, \lambda = \pm 1$. Os autovetores correspondentes são

$$|m, \lambda\rangle = \frac{|\lambda \otimes (|i\rangle + f_{m,\lambda}|s\rangle)\rangle}{\sqrt{1 + f_{m,\lambda}^2}}, \quad (5.17)$$

onde o fator $f_{m,\lambda}$ é dado por

$$f_{m,\lambda} = \frac{\Delta}{(e_\lambda + \nu) + m\sqrt{(e_\lambda + \nu)^2 + \Delta^2}}. \quad (5.18)$$

Note que para o empilhamento C1-C2 o vínculo de ortogonalidade existente em C1-C1 não é mais presente, uma vez que o Hamiltoniano não comuta com os operadores de reflexão M_z e pseudo-reflexão \tilde{M}_z . Neste caso uma dispersão parabólica é observada no ponto K para $\nu = 0$, Figura 5.4(b1), com *gap* de energia de $E_g = 2\Delta$. Na presença do campo elétrico, $\nu \neq 0$, os cruzamentos de Dirac D_1 e D_2 são restaurados, veja Figura 5.4(d1), com separação energética entre os mesmo sendo igual ao do caso C1-C1 $\delta D = 2\sqrt{\Delta^2 + \nu^2}$. O mesmo comportamento é observado no resultados DFT, tanto na presença e ausência de campo elétrico externo, Figura 5.4(b2) e (d2). Para este empilhamento C1-C2, a separação dos graus de liberdade orbital e de camadas nos autoestados leva à mesma expressão para a textura orbital mostrada na Eq. (5.14). Tal textura é de fato corroborada pelos cálculos de *primeiros-princípios*, Figura 5.4(d1) e (d2). Neste caso, nos cruzamentos D_1 e D_2 , a helicidade das textura orbital é preservada, no entanto com cruzamentos opostos. Em adição à textura orbital, o campo elétrico possui efeito sobre a contribuição das camadas para cada estado, sendo os cones D_1 e D_2 se localizando nas camadas inferior e superior respectivamente, veja Figura 5.4(f1) e (f2). Apesar da preservação dos cruzamentos D_1 e D_2 na presença do campo elétrico, ao ser alterado o empilhamento de camadas com mesma para opostas quiralidades, a linha nodal de Dirac é quebrada abrindo um *gap*, compare Figura 5.4(g) e (h).

Ainda mais, uma analogia com os estados de superfície de isolantes topológicos 3D pode ser realizado no empilhamento C1-C2. Note que cada camada (inferior e superior)

possui textura orbital oposta, assim como a textura de *spin* oposta em cada superfície dos isolantes topológicos. O confinamento surgindo em um filme fino de um isolante topológico 3D e a presença do campo elétrico leva à um acoplamento e assimetria entre os estados de superfícies opostas. A combinação destes dois fenômenos leva à uma localização dos estados topológicos nas superfícies em uma maneira similar à localização observada nas texturas orbitais [148].

6 *Pontos de alta degenerescência*

No capítulo 3, onde discutimos as redes de Arquimedes, algumas redes apresentavam degenerescências em sua estrutura de bandas, os quais não podem ser preditos pelo grupo espacial da respectiva rede. Estes foram os casos das redes $(4, 8^2)$ e $(3^4, 6)$. Nestas pontos de degenerescência de ordem 3 e 5 são encontrados. No entanto, dentre todos os 230 grupos espaciais simples ¹ possíveis, os mesmos predizem ao máximo pontos de dupla e tripla degenerescência ². Em geral, quanto tais pontos ocorriam na literatura, os mesmos eram ditos pontos de degenerescência accidental. Como veremos neste capítulo, indo além das simetrias do grupo espacial, considerando as simetrias de permutação, será possível entender a origem de tais degenerescências. Além disso, tomando vantagem da estrutura de tais simetrias, mostraremos que é possível prever e então realizar o design de redes 2D e 3D com alta degenerescência. Dentre as redes preditas, mostraremos sua realização na superfície do carbeto de silício, através da encapsulação de metais em sílica ³.

6.1 Simetria de permutação

Consideremos uma rede arbitrária com N sítios interagindo esfericamente entre si. Definimos uma operação de permutação de pares $P^{(ij)}$, a qual troca os i -ésimo e j -ésimo sítios [151]. Em uma representação matricial, com base nos estados localizados nos sítios, todos os termos são nulos exceto $P_{kk}^{(ij)} = 1$ para $k \neq i, j$ e $P_{ij}^{(ij)} = P_{ji}^{(ij)} = 1$. Portanto, tais operadores são reais e unitários, $P^{(ij)} = P^{(ji)} = [P^{(ij)}]^{-1}$. Note ainda que para um sistema com N sítios existem $(N-1)N/2$ possíveis permutações de pares. No entanto, todas estas operações de simetria podem ser decompostas em $N-1$ operações geradoras, como por exemplo, as simetrias $P^{(kj)}$ com k fixo e $j \neq k$, sendo todas as outras operações construídas através destas, $P^{(ij)} = P^{(ki)} P^{(kj)} P^{(ki)}$.

¹Desconsiderando os grupos duplos.

²Aqui desprezando os graus de liberdade do spin do elétron.

³Os resultados deste capítulo deram origem às publicações [149, 150]

Note que em sistemas os quais as interações são dependentes apenas da distância entre sítios, isto é orbitais azimutalmente simétricos (s , p_z , d_{z^2} etc) em sistemas 2D e esfericamente simétricos (s) em sistemas 3D, todas as operações do grupo pontual (GP) no ponto Γ podem ser decompostos como uma combinação de operações de permutação de sítios (PS) [152]. Além disto, as operações de permutação não compostas dentro do grupo pontual, podem introduzir degenerescências extras nos sistemas. O objetivo é encontrar Hamiltonianos (H_N) que comutem com todas estas $N - 1$ operações de permutação. Naturalmente, se H_N é uma soma destas operações,

$$H_N \propto \sum_{i>j}^N P^{(ij)}, \quad (6.1)$$

este comuta com todas as $P^{(ij)}$, uma vez que $[P^{(ij)}, P^{(ik)}] = -[P^{(ij)}, P^{(kj)}]$, e $[P^{(ij)}, P^{(kl)}] = 0$, para $i, j \neq k, l$. Em uma forma mais evidente, tal Hamiltoniano, para N sítios, pode ser expresso como

$$H_N = t\mathbb{J}_N - (t+m)\mathbb{I}_N = \begin{pmatrix} m & t & \cdots & t \\ t & m & \cdots & t \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t & t & \cdots & m \end{pmatrix}, \quad (6.2)$$

sendo t e m números reais, \mathbb{J}_N uma matriz $N \times N$ com todos os elementos 1, e \mathbb{I}_N a matriz identidade de ordem N . O papel das constantes t e m serão interpretados melhor a seguir, note por hora que m apenas adiciona uma constantes nos autovalores de H_N . As simetrias de permutação atuam trocando linhas e respectivas colunas ($i \rightleftharpoons j$) da matriz Hamiltoniana, de tal forma que a Eq. (6.2) é a única forma para que o Hamiltoniano seja invariante perante todas as operações de permutação, *i.e.* $P^{(ij)}H_N P^{(ij)} = H_N$. Este Hamiltoniano geral possui apenas dois autovalores (λ) para qualquer dimensão N [153], sendo $\lambda = -t + m$ com degenerescência $N - 1$, e um não degenerado, $\lambda = t(N - 1) + m$. Portanto, para redes obedecendo este Hamiltoniano, em algum determinado ponto k , um surgirá um ponto de degenerescência $N - 1$.

6.2 Construção de redes

Tomando o Hamiltoniano de uma rede arbitrária e focando no ponto Γ , onde a diferença entre fases de Bloch de diferentes células é nula, surgem condições simples para a que o Hamiltoniano da Eq. (6.2) seja satisfeito. Primeiramente, note que todos os termos fora da diagonal do Hamiltoniano são idênticos, indicando que cada sítio deve se acoplar da

mesma forma com todos os outros sítios. Considerando apenas interações entre primeiros vizinhos (1V), esta condição se reflete na coordenação de cada sítio ser a mesma ⁴. De fato, esta coordenação (c_1) é vinculada à $c_1 = n_1(N - 1) + m_1$, onde n_1 indica o número de vezes que um determinado sítio se acopla com outro sítio específico, e m_1 o número de vezes que um sítio se acopla com sua imagem periódica em células vizinhas. Esta condição pode ser estendida para interação entre p-ésimos vizinhos (pV), onde cada sítio deve obedecer a mesma coordenação $c_p = n_p(N - 1) + m_p$. Abaixo mostraremos como construir redes satisfazendo c_1 , onde dentre os sistemas encontrados, algumas redes que satisfazem c_p (interação de longo alcance) são identificadas.

A fim de encontrar tais redes, primeiramente note que o Hamiltoniano H_N [Eq. (6.2)] possui a forma de uma matriz adjacente definida dentro da teoria de grafos, o que nos dá uma representação direta do Hamiltoniano no espaço real. Tal matriz quadrada identifica univocamente um grafo, com seus termos fora da diagonal definindo se dois sítios são adjacentes, ou seja, se existem linhas conectando tais sítios [154]. Por outro lado, os termos diagonais indicam se um sítio se conecta com si mesmo, e são representados por um *laço*. Na Figura 6.1 alguns exemplos de matrizes adjacentes e seus respectivos grafos são ilustrados. Uma vez tendo os grafos construídos, é possível desemaranhar tal grafo em uma rede periódica ⁵. Por exemplo, uma matriz adjacente de três sítios (H_N , com $m = 0$ e $t = 1$) é representada por um grafo triangular que pode ser desemaranhado em uma rede 1D, Figura 6.1(i). Ainda dentro de sistemas com três sítios, considerando agora $t = 2$, temos um grafo triangular, porém, com cada sítio duplamente conectado. Neste caso, encontrou-se dois possíveis desemaranhamentos do grafo, dando origem às redes triangular-retangular e kagome mostradas na Figura 6.1(ii) e (iii), respectivamente. Como último exemplo, considerando um sistema de quatro sítios com $t = 1$, podemos representar tal matriz por um grafo quadrado com linhas arestas e diagonais, o qual pode ser desemaranhado em uma rede de Arquimedes, $(4, 8^2)$, e uma ladrilhagem (*tessellation*) quadrada dita de vértices não adjacentes (*non edge-to-edge*), Figura 6.1(iv) e (v), respectivamente.

Seguindo esta abordagem, foi possível encontrar redes satisfazendo c_1 e portanto, por construção obedecendo H_N . Na Figura 6.2, ilustra-se oito redes com $N = 3, 4, 5$ e 6, onde degenerescências de duplas à quádruplas foram encontradas. Dentre todas as redes encontradas temos $m_1 = 0$, sendo estas (i) as redes bidimensionais de kagome [Figura 6.2(a)] e triangular-retangular [Figura 6.2(b)], ambas com $N = 3$ e $n_1 = 2$, e as

⁴Lembrando que estamos considerando orbitais esféricos/azimutais para sistemas 3D/2D.

⁵Um algoritmo sistemático para este desemaranhamento ainda não foi desenvolvido, no entanto aqui foi possível obtê-lo de forma intuitiva.

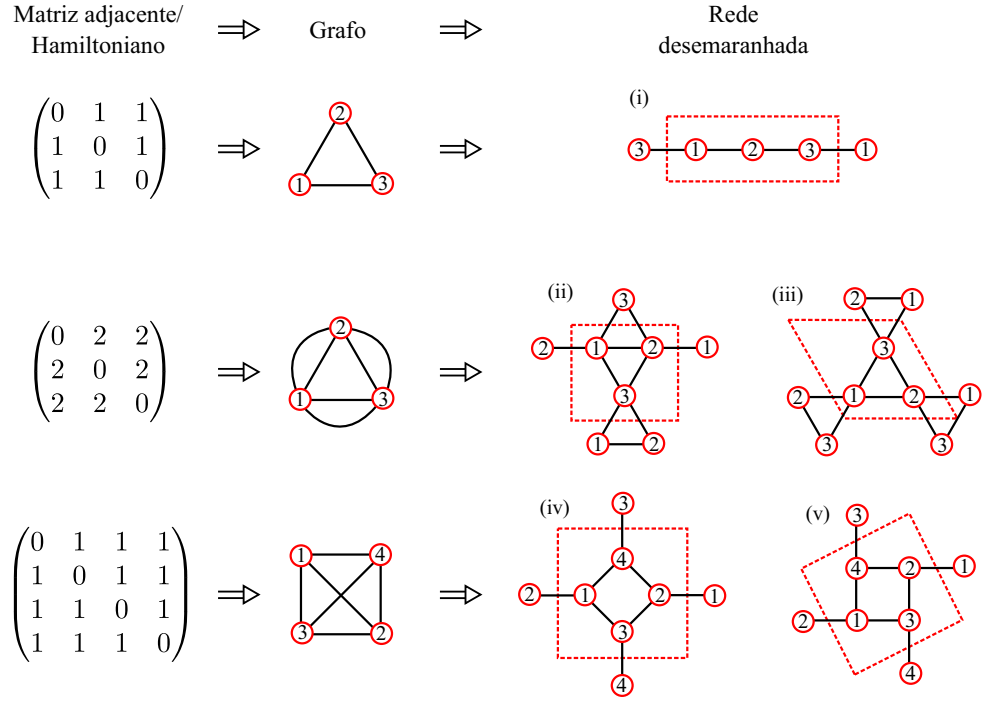


Figura 6.1: Relação entre o Hamiltoniano H_N [Eq. (6.2)], sua representação em um grafo, e o desemaranhamento do grafo em redes periódicas.

redes quadrada-octogonal⁶, piramidal e snub-hexagonal⁷ [Figura 6.2(c)-(e)] com $N = 4, 5$ e 6 , respectivamente, acoplando apenas uma vez com seus vizinhos não equivalentes ($n_1 = 1$); e (ii) as redes tridimensionais tetragonal-cruzada, pirocloro e octaedral [Figura 6.2(f)-(h)], com $N = 4, 4$ e 6 , e acoplamentos $n_1 = 2, 2$ e 1 , respectivamente. A rede do grafeno de orbitais p_z satisfaz o Hamiltoniano H_2 para interação de primeiros vizinhos com $c_1 = 3$ e $m_1 = 0$, no entanto pela trivialidade do seu espaço de Hilbert ($N = 2$) no ponto Γ , penas estados não degenerados são preditos, excluindo a degenerescência de *spin*.

6.3 Estrutura de bandas e pontos de alta degenerescência

Até o momento discutimos de forma geral a construção de Hamiltoniano com pontos de alta-degenerescência, com sua representação no espaço real. Tal generalidade permite a obtenção de tais sistemas em diferentes sistemas de quasipartículas, por exemplo em redes fotônicas, átomos frios e meta-estruturas vibro-acústicas. Aqui, tomando o caso eletrônico como exemplo, considerou-se o modelo TB já apresentado no Capítulo 2, com o decaimento do acoplamento entre sítios dado por α . Na Figura 6.3 encontra-se a estrutura

⁶Rede de Arquimedes $(4, 8^2)$

⁷Rede de Arquimedes $(3^4, 6)$

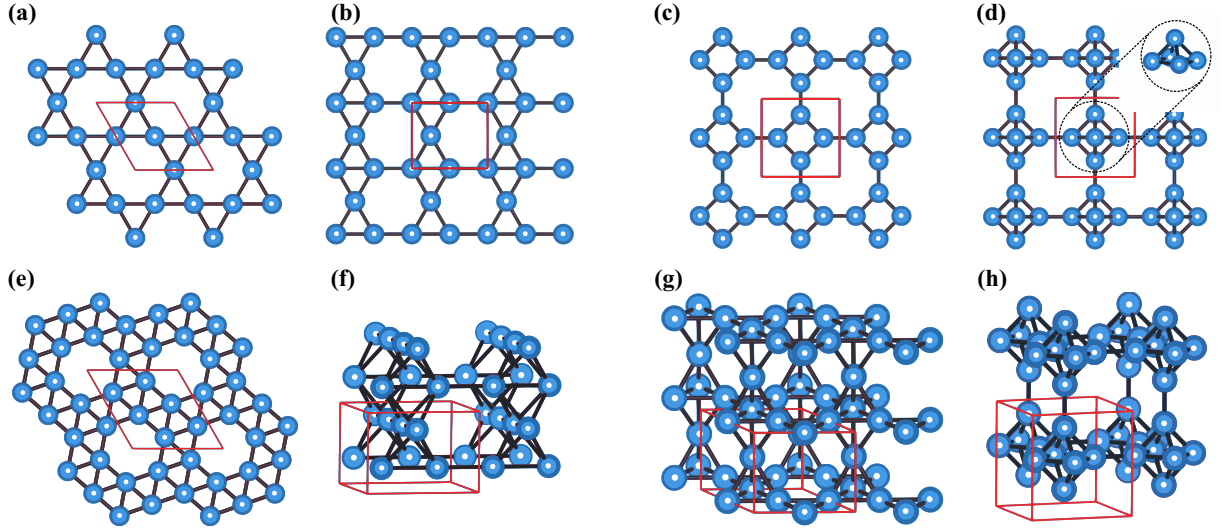


Figura 6.2: Redes satisfazendo o critério c_1 , (a) kagome, (b) triangular-retangular, (c) quadrada-octogonal, (d) piramidal, (e) snub-hexagonal, (f) tetragonal-cruzada, (g) pirocloro, e (h) octaedral. Os círculos azuis indicam a posição de cada sítio com as linhas pretas a conexão entre primeiros vizinhos, os limites da célula unitária em mostrada em linhas vermelhas.

de bandas para as redes da Figura 6.2 com interação apenas entre primeiros vizinhos. Podemos observar a existência de pontos de alta degenerescência presentes no ponto Γ das redes, os quais são preditos pelas simetrias de permutação. Para evidenciar tais pontos na Tabela 6.1 indicamos o grupo espacial de cada rede, a degenerescência máxima predita por este grupo (para o ponto Γ) e a degenerescência observada. Podemos observar que, com exceção da rede de kagome, todas as redes apresentam degenerescência superior à predita pelo grupo espacial. No caso particular da rede de kagome, dado os orbitais azimutalmente simétricos, todas as operações de permutações estão contidas dentro do grupo espacial, sendo dadas pelas reflexões $\sigma_v \equiv P^{(ij)}$.

Tabela 6.1: Número de sítios (N), grupo espacial (GE), degenerescência máxima no ponto Γ predita pelo grupo espacial (D_{GE}^{max}) e a degenerescência real observada (D^{real}).

Sistema	N	GE	D_{GE}^{max}	D^{real}
kagome	3	$P6/mmm$	2	2
triangular-retangular	3	$Pmmm$	1	2
quadrada-octogonal	4	$P4/mmm$	2	3
piramidal	5	$P4/m$	2	4
snub-hexagonal	6	$P6/m$	2	5
tetragonal-cruzada	4	$P4_2/mmc$	2	3
pirocloro	4	$P\bar{6}m2$	2	3
octaedral	6	$Pm\bar{3}m$	3	5

Estes pontos de alta-degenerescência dão origem a novas quasipartículas. Por exemplo,

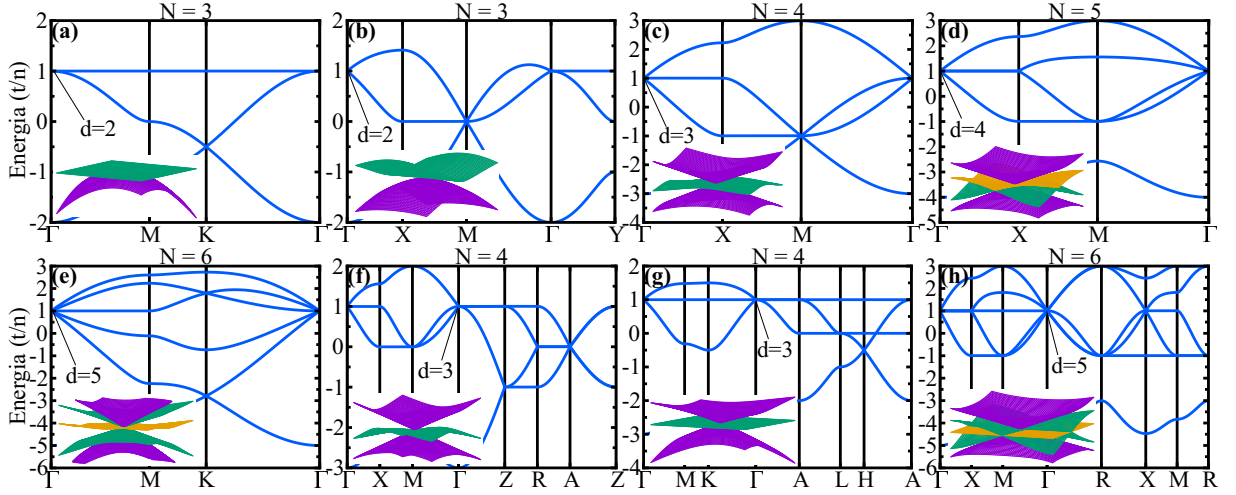


Figura 6.3: Estrutura de bandas para as redes satisfazendo o critério c_1 e interação entre primeiros vizinhos ($\alpha = 30/d_{1V}$). (a) Kagome, (b) triangular-retangular, (c) quadrada-octogonal, (d) piramidal, (e) snub-hexagonal, (f) tetragonal-cruzada, (g) pirocloro, e (h) octaedral. A escala de energia é t/n_1 , onde $t = -1$ é a intensidade da interação entre 1V, e n_1 o número de 1V equivalentes.

férmions de Dirac de pseudospin-1 e 2 são observados nas redes quadrada-octogonal e snub-hexagonal [Figura 6.3(c) e (e)]. Além destas, dispersões anisotrópicas podem ser observadas, para a rede triangular-rectangular, Figura 6.3(b), duas bandas linearmente dispersivas são observadas ao longo da direção $\Gamma - X$, enquanto que uma banda *flat* e outra quadraticamente dispersiva ao longo da direção $\Gamma - Y$. Na rede piramidal [Figura 6.3(d)] uma dispersão do tipo Dirac de pseudospin-1, porém com uma degenerescência extra na banda *flat*, é observada ao longo de $\Gamma - X$, enquanto que ao longo de $\Gamma - M$ uma dispersão do tipo Dirac de pseudospin-3/2. Ainda mais, para a rede tetragonal cruzada, uma banda quadrática e duas linear mente dispersiva (*flat*) são observadas ao longo da direção $\Gamma - M$ ($\Gamma - Z$), enquanto dispersão do tipo Dirac de pseudospin-1 é observada ao longo de $\Gamma - X$. Para a rede do pirocloro, Figura 6.3(g), um férmion de Dirac de pseudospin-1 é observado para vetores de onda planares $k_z = 0$. Grande anisotropia também é observada na rede octaedral [Figura 6.3(h)], onde dispersões do tipo Dirac de pseudospin-1 e 2 são observados ao longo de $\Gamma - X$ e $\Gamma - M$, no entanto na primeira com degenerescência tripla na banda *flat*.

Note ainda que as redes triangular-retangular e tetragonal-cruzada apresentam um ponto com degenerescência máxima, 3 e 4 vezes degenerados, nos pontos M e A respectivamente, Figura 6.3(b) e (f). Tais pontos não são previstos e nem estabilizados pelas simetrias de permutação. Neste caso é possível atribuir a existência de tais pontos à uma interferência destrutiva entre os *hoppings* das partículas entre sítios dentro e fora da

célula unitária, o que leva o Hamiltoniano a ser identicamente diagonal e portanto seus autovalores igual à energia *on-site*, tomada como zero no modelo.

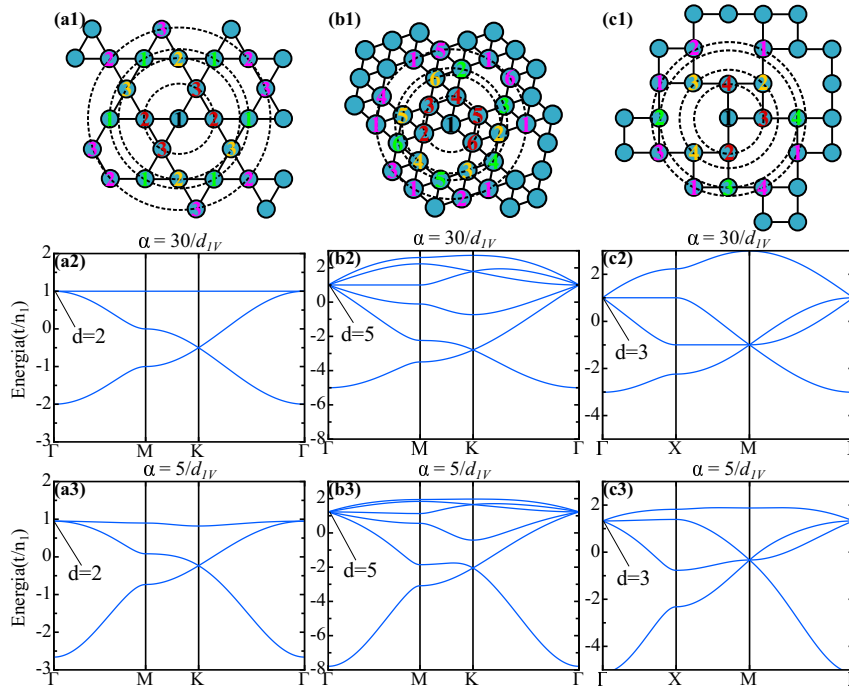


Figura 6.4: Redes (a1)-(c1), e suas respectivas estruturas de bandas para interação entre 1V (a2)-(c2), e considerando interação entre mais vizinhos (a3)-(b3). Onde temos a rede kagome em (a), snub-hexagonal em (b) e quadrada de lados não adjacentes em (c).

6.3.1 Sistemas robustos à interações de longo alcance

É importante lembrar que as redes da seção anterior foram construídas a partir da satisfação do critério c_1 , e portanto se apenas este é satisfeito a degenerescência das bandas em Γ depende da competição entre a interação de curto alcance (1V) com as demais. No entanto, dentre as redes encontradas, alguma obedecem c_p para todos os valores p [Figura 6.4(a1)-(c1)], *i.e.*, possuem uma uniformidade na coordenação de todos p -ésimos vizinhos (pV). Tomando como exemplo a rede de kagome, para interação de 1V, o sítio 1 se conecta duas vezes com o sítio 2 e 3 (e da mesma forma para os outros sítios), marcados em vermelho, o que leva à $c_1 = 4$, $n_1 = 2$ e $m_1 = 0$. Desta forma, como o hamiltoniano para interações entre 1V satisfaz c_1 , observamos a degenerescência dupla, Figura 6.4(a2). Note agora que, considerando os segundos vizinhos (2V), sítios marcados em amarelo na Figura 6.4(a1), é satisfeito o critério $c_2 = 4$ para todos os sítios com $n_2 = 2$ e $m_2 = 2$. Ainda mais, para acoplamento entre 3V e 4V, sítios marcados em verde e magenta, respectivamente, o critério continua satisfeito, sendo $c_3 = 6$, $n_3 = 0$ e $m_3 = 6$, e $c_4 = 8$, $n_4 = 4$ e $m_4 = 0$. Portanto, mesmo considerando acoplamentos de longo alcance

para a rede de kagome ($\alpha = 5/d_{1V}$), o Hamiltoniano continua obedecendo às simetrias de permutação, e consequentemente a degenerescência é preservada, como mostrado na Figura 6.4(a3). Uma discussão similar pode ser apresentada para as redes snub-hexagonal e a rede quadrada de vértices não adjacentes, Figura 6.4(b1) e (c1) respectivamente. Nestas mesmo considerando acoplamentos de mais vizinhos o critério c_p é sempre satisfeito, o que leva à preservação da sua degenerescência, compare pro exemplo as Figuras 6.4(b2)-(c2) com (b3)-(c3).

6.3.2 Quebra das degenerescências

É esperado que perturbações locais na realização experimental de tais redes, como por exemplo substituição atômica ou distorções no comprimento de ligação podem levar à quebra das simetrias de permutação. No entanto, se nem todas as simetrias forem quebradas, o Hamiltoniano ainda comutará com um subconjunto destas operações o que pode levar a estados degenerados de menor ordem.

Considere por exemplo a rede snub-hexagonal, com seus sítios enumerados na Figura 6.5(f). Temos para este sistema o conjunto de $N - 1$ operações de permutação geradoras dadas por $P^{(1k)}$, com $k = 2, \dots, 6$, o que estabilizam a degenerescência de ordem 5 descrita nas seções anteriores. Se considerarmos que a simetria $P^{(12)}$ não é mais satisfeita, por exemplo se o sítio 2 for diferente dos demais ⁸, o Hamiltoniano continua a comutar com o conjunto $N - 2$ de simetrias restantes, o que leva à degenerescência de ordem 4 mostrada na Figura 6.5(a). Da mesma forma quebrando duas, três, quatro e cinco das simetrias de permutação, observamos a diminuição da ordem da degenerescência até uma configuração não degenerada, Figura 6.5(b)-(d).

Note ainda que nossa abordagem pode ser adotada em sistemas com mais de um tipo de sítio (por exemplo com mais de uma espécie atômica). Neste caso, as simetrias de permutação atuaram nos dois subespaços dos sítios diferentes. Considere por exemplo novamente o caso da rede snub-hexagonal, no entanto com os sítios 1, 2 e 3 com energia *on-site* ε_a , e os sítios 4, 5 e 6 com $\varepsilon_b \neq \varepsilon_a$. Desta forma, o sistema comuta com as operações $P^{(1k)}$, $k = 2, 3$ e $P^{(4l)}$, $l = 5, 6$. Estes dois conjuntos de simetrias levam à existência de dois estados não degenerados no ponto Γ , Figura 6.5(e).

⁸Considerando a sua energia *on-site* diferente.

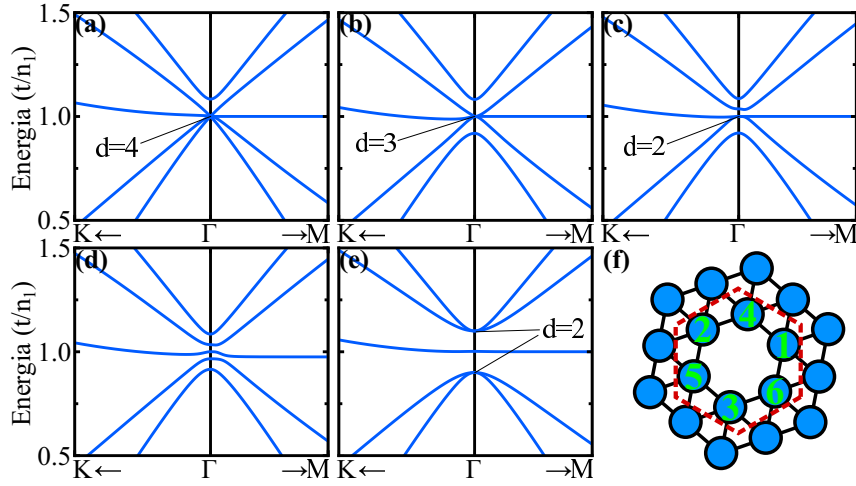


Figura 6.5: Estrutura de bandas próxima ao ponto Γ para a rede snub-hexagonal com algumas simetrias de permutação $P^{(1k)}$ quebradas. (a) Rede quebrando as simetrias com $k = 2$, (b) $2 \leq k \leq 3$, (c) $2 \leq k \leq 4$, e (d) $2 \leq k \leq 5$. (f) Enumeração das sub-redes com linha pontilhada delimitando a célula de Wigner-Seitz.

6.4 Metais encapsulados em $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$

Uma vez construída a ideia por de trás da geração de sistemas com pontos de alta-degenerescência, podemos tomar vantagem da atual capacidade experimental de construir rede 2D através do controle posicional de vacância e átomos em superfícies através da técnica de microscopia eletrônica de tunelamento (STM ⁹) [155]. Com a utilização de tal técnica materiais “artificiais” formando redes como a do grafeno [156], Lieb [157] e estruturas fractais [158] foram construídas, com a observação de estados topológicos nas mesmas [159]. No entanto, tais sistemas foram construídos sobre uma superfície metálica, por exemplo, através da manipulação de moléculas de CO ou vacâncias de cloro sobre o Cu(111). Tal sistema pode eventualmente ser (i) externamente perturbado devido à exposição das redes formadas ao ambiente externo e (ii) as bandas metálicas do substrato podem eventualmente mascarar os efeitos das redes construídas. Desta forma, é essencial propor estratégias de forma proteger a rede da ação do meio externo [(i)], e concomitantemente minimizar a interferência dos estado do substrato sobre as bandas de interesse [(ii)]. Por exemplo, através do encapsulamento de redes 2D em substratos semicondutores.

Dentre os substratos semicondutores o carbeto de silício (SiC) é extensamente explorado devido à sua estabilidade térmica e elétrica, bem como sua bem estabelecida rota de síntese [160]. Ainda mais, recentes estudos exploraram a oxidação de tal superfície com a

⁹ Acrônimo do inglês, *Scanning Tunneling Microscopy*.

sílica resultando em diferentes fases ordenadas de sílica sobre o SiC [161, 162, 163, 164], estabilizando a mesma em relação às suas possíveis reconstruções da superfície [165]. A deposição de metais sobre a sílica mostram a sua capacidade de encapsular o metal [166], especificamente átomos de Au e Pd mostram serem capturados pelos poros da sílica sobre Ru(0001), onde os mesmos se ligam com a superfície do Ru [167]. Tomando vantagem de tais sistemas, exploraremos o encapsulamento de metais pelo carbeto de silício oxidado, onde a sílica apresenta a fase Si_2O_5 , isto é $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$. Em tal sistema, o encapsulamento do metal na superfície semicondutora da sílica apresentam soluções para os problemas (i) e (ii) referenciados acima. De fato em um estudo recente, metais adsorvidos em SiC protegidos pela sílica foram explorados teoricamente [168].

Em nosso estudo, de forma a simular tal sistema, realizamos cálculos baseados na DFT implementados no código VASP [102] utilizando o funcional de troca e correlação de *Perdew, Burke e Ernzerhof* [61], em uma base de ondas planas com energia de corte de 400 eV. Foram considerados um *slab* de 6 camadas atômicas para reproduzir a superfície do SiC. Para a integração na zona de Brillouin foi considerado o método de Monkhorst-Pack [104] para geração dos pontos especiais com uma malha de $7/N \times 7/N \times 1$ sendo N a multiplicidade da super-célula em diferentes redes. As interações entre elétrons e íons foram descritas através do método PAW [103], sendo que as geometrias foram relaxadas até que as forças em cada átomos fossem menores que 0,01 eV/Å.

A sílica Si_2O_5 se forma na superfície do SiC com reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$, tanto na sua superfície terminada em carbono $[\text{SiC}(000\bar{1})]$ e silício $[\text{SiC}(0001)]$. Um dos oxigênios da sílica se liga covalentemente com o átomos da superfície de SiC [C ou Si], formando um arranjo hexagonal, em cujo centro existe uma ligação pendente da SiC. Em nosso estudo, tal ligação pendente é passivada com os metais pós-transição, Al, Ga, In e Zn, como mostrado na Figura 6.6(c). De fato, os metais possuem uma preferência de ≈ 2 eV para se ligarem nesta ligação pendente do que diretamente na superfície da sílica.

Considerando o sistema $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$ pristino, as ligações pendentes dos átomos da superfície dão origem a estados magnéticos localizados nos mesmos. Passivando todas as ligações com hidrogênio, o sistema é não magnético apresentando caráter semicondutor com *gap* de energia de 1,81 eV e 2,29 eV entre os estados ocupados e desocupados para a terminação em C e Si, respectivamente mostrados na Figura 6.6(a1) e (b1). Ao trocarmos a passivação do átomo de hidrogênio por metais pós-transição, um estado composto majoritariamente pelo orbital s do metal surge no *gap* do sistema, destacado em vermelho nas Figuras 6.6(a2)-(a5) e (b2)-(b5). Tais bandas possuem uma dispersão característica da

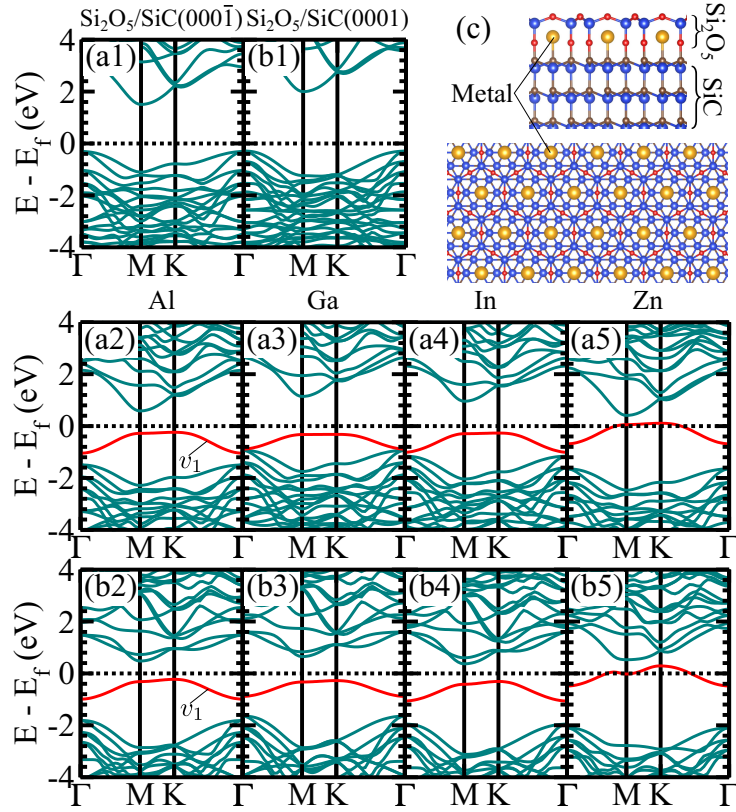


Figura 6.6: Estrutura de bandas para $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$ passivado com hidrogênio (a1)-(b1) e com o metal encapsulado (M) $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$, $M=\text{Al}$ (a2)-(b2), Ga (a3)-(b3), In (a4)-(b4) e Zn (a5)-(b5). As terminações em carbono, (M) $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$, são mostradas nos painéis (a) e em silício, (M) $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(0001)$, nos painéis (b).

rede triangular formada pelo metal, sendo a interação entre os metais dada indiretamente através dos orbitais p_x/p_y dos oxigênios da sílica, constituindo uma ligação eletrônica entre os mesmos. É possível estimar esta energia de interação comparando a largura da dispersão da banda com um modelo de ligação forte de primeiros vizinhos, onde a diferença entre as diferentes terminações da sílica é de apenas 5 meV, sendo $t = 101, 70, 90$ e 97 meV para $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ e Zn , respectivamente. Note ainda que, para os metais de valência $3s^2 3p^1$ (Al, Ga e In), os elétrons $3p^1$ passavam a ligação com a superfície da sílica sendo seu orbital $3s^2$ hibridizado, completamente ocupado, *i.e.* abaixo do nível de Fermi. Tomando o Zn , que possui um elétron de valência a menos, observa-se a sintonização do nível hibridizado do metal parcialmente ocupado exatamente no nível de Fermi.

De fato, ao obtermos a simulação de STM (altura constante) para os estados 1 eV abaixo do nível de Fermi, para as redes triangulares do sistema (M) $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$, para $M=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, e Zn , Figura 6.7, podemos observar pontos brilhantes na posição do metal, enquanto que entre os metais ficam evidentes as ligações dadas pelos orbitais p_x/p_y dos oxigênios da sílica. Podemos observar um aumento do brilho do metal em relação à região

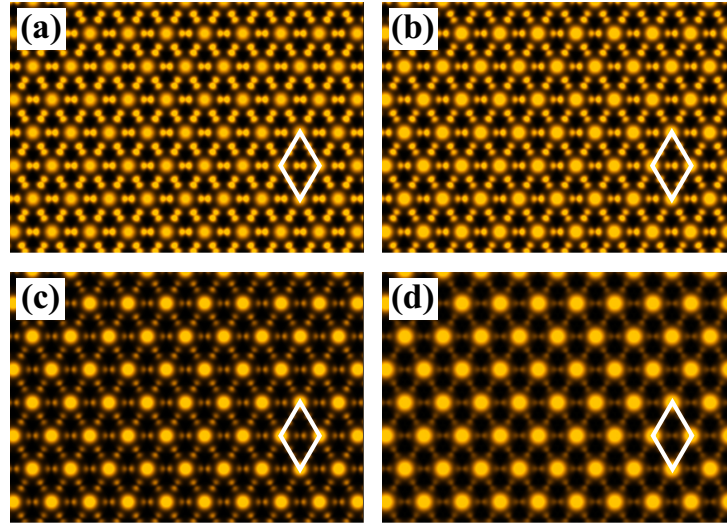


Figura 6.7: Simulação para a imagem de STM com altura constante e estados 1 eV abaixo do nível de Fermi, para $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$ em sua rede triangular, com $\text{M}=\text{Al}$ (a), Ga (b), In (c) e Zn (d).

entre os mesmos ao irmos do $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Zn}$, que pode ser entendido devido ao aumento da distância de ligação entre o metal e o carbono da superfície, o que leva o metal a se apresentar com maior altura. É importante notar aqui que mesmo os metais estarem protegidos pela sílica, sua observação experimental (através de STM) ainda pode ser obtida.

De forma a entender a contribuição do acoplamento spin-orbital para as bandas do metais, realizou-se cálculos considerando os efeitos relativísticos. Na Figura 6.8 mostramos a estrutura de bandas com os efeitos spin-orbita e com valor médio de spin, em uma direção perpendicular ao caminho da zona de Brillouin, projetado sobre as bandas. Nos sistemas explorados a interface $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$ quebra a simetria de inversão do sistemas, refletindo na assinatura do efeito Rashba sobre as bandas. Especificamente, na terminação em carbono, $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$, as bandas de spins opostos são separadas por 0.1, 3.2, 14 e 3.1 meV para $\text{M}=\text{Al}$, Ga, In e Zn, respectivamente; enquanto que na terminação em silício, $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(0001)$ observamos uma separação de 0.8, 10.1, 39.3 e 6.0 meV para $\text{M}=\text{Al}$, Ga, In e Zn, respectivamente. Tais valores são pequenos comparado por exemplo com Au depositado sobre grafeno, ~ 70 meV [169]. Este efeito menor pode ser entendido ao menor número atômico dos metais Al, Zn e Ga, o que contribui para um menor efeito relativístico, mas principalmente devido às bandas serem originadas dos orbitais s esfericamente simétricos (para os quais $\langle L \rangle = 0$), reduzindo o efeito do SOC ($\propto L \cdot S$). Dado que este efeito é pequeno, nas próximas seções realizaremos cálculos sem a consideração do efeito spin-orbital.

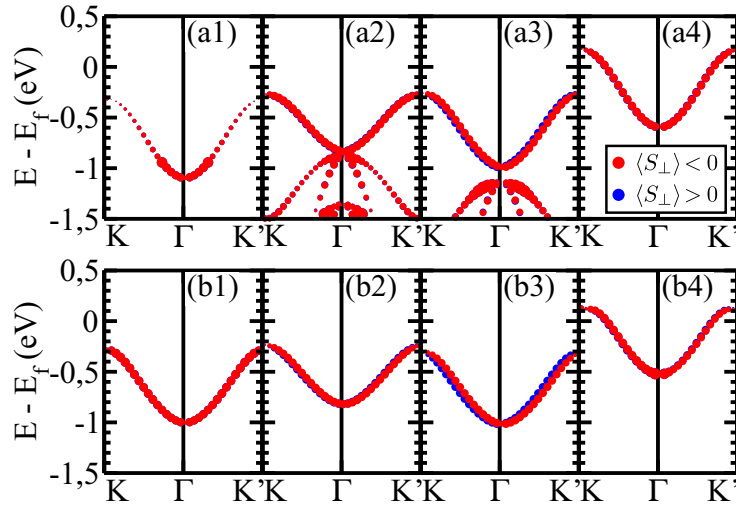


Figura 6.8: Estrutura de bandas para a rede triangular considerando acoplamento spin-orbital, com o valor médio de spin, perpendicular à ao momento, projetado sobre as bandas, para $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$ (a) e $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(0001)$ (b), e $\text{M}=\text{Al}$ (a1)-(b1), Ga (a2)-(b2), In (a3)-(b3) e Zn (a4)-(b4).

6.4.1 Construção das redes

Uma vez que, ao encapsular os metais na sílica, surgem estados de superfície dados pela hibridização dos orbitais s do metal através dos orbitais p_x/p_y da sílica, é possível através da remoção de específicos sítios do metal, obter um controle deste acoplamento. Desta forma, podemos construir diferentes redes (baseadas na rede triangular) ao realizar a substituição de uma metal por um hidrogênio. Tal substituição pode ser realizada em duas etapas, (i) a remoção dos metais pela ponta do STM, seguida de (ii) a deposição do hidrogênio, que irá passivar as ligações pendentes. De fato estudamos a formação das redes 2D da seção anterior baseadas na rede triangular, a rede do grafeno, kagome, triangular-retangular (tri-ret) e snub-hexagonal (snub-hex).

Podemos definir uma energia associada à formação destas,

$$\Delta E_\eta = E_{\eta=0} - E_\eta - n \times (E_M - E_H), \quad (6.3)$$

onde E_η é a energia total da superfície $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$ para uma dada concentração de sítios de metais trocados por hidrogênio ($\eta = n/n_{\text{tot}}$), sendo n o número de átomos trocados ($\text{M} \leftrightarrow \text{H}$), e n_{tot} o número total de sítios na célula do sistema; desta forma $E_{\eta=0}$ é a energia total do sistema completamente coberto por metais, e E_M (E_H) as energias de um átomos do metal (hidrogênio) isolados. Os resultado para ΔE_η são mostrados na Tabela 6.2, onde valores positivos indicam uma energia de formação exotérmica, e portanto indicam a possibilidade de sistema ser obtido experimentalmente.

generescência. De fato ao considerarmos a construção de uma rede de grafeno, com os átomos de Al, observa-se sua característica dispersão linear no ponto K dando origem às quasipartículas do tipo Férmions de Dirac, Figura 6.10 (a1). Em geral as bandas do sistema $(\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$, reproduziram as bandas de kagome, triangular retangular e snub-hexagonal, Figura 6.10(a2)-(a4), com suas respectivas quasipartículas de Dirac com pseudospin-1/2, 1, e 2, indicados na Figura 6.10(d2)-(d4). Dentre as redes construídas na terminação em carbono da sílica, $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$, vemos que estados hibridizado dos metais Al, Ga e In se mantêm completamente ocupados abaixo do nível de Fermi. No entanto, para o Zn, o cone de Dirac do grafeno [Figura 6.10(d1)], bem como a dispersão Dirac de pseudospin-2 [Figura 6.10(d4)], ficam exatamente no nível de Fermi.

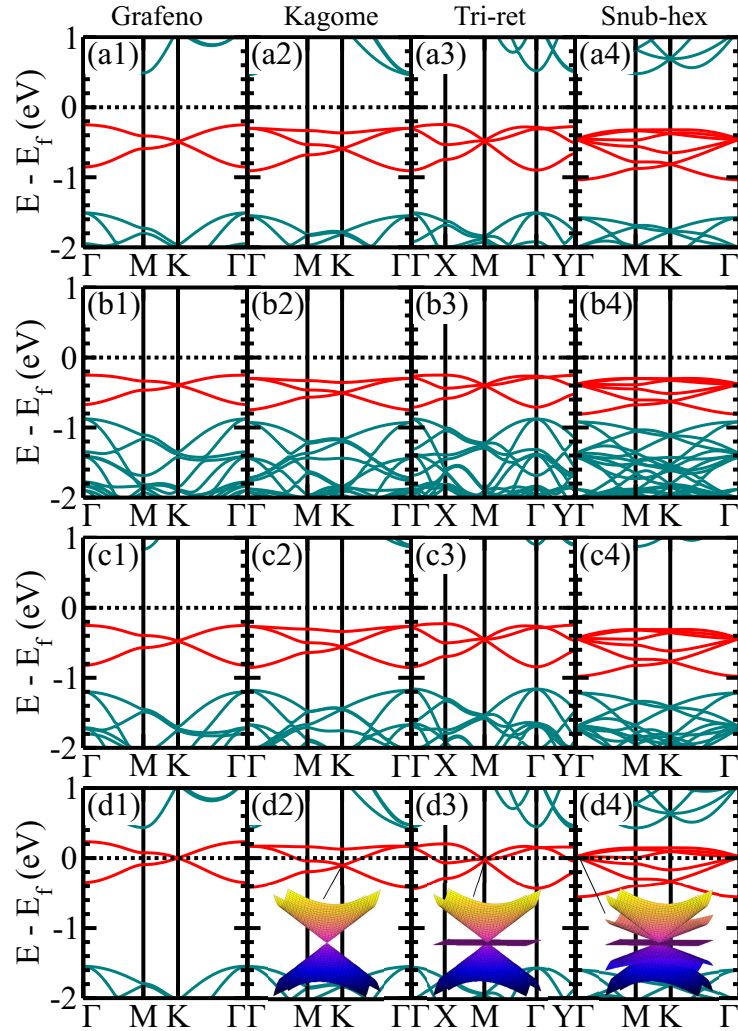


Figura 6.10: Estrutura de bandas para as redes em $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$ com $\text{M}=\text{Al}$ (a), Ga (b), In (c) e Zn (d). Sendo a rede do grafeno (a1)-(d1), kagome (a2)-(d2), triangular-retangular (a3)-(d3), e snub-hexagonal (a4)-(d4). As bandas do metal no gap do $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$ são destacadas em vermelho.

Comportamento similar é observado para a terminação em Si, $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(0001)$,

sendo as bandas dos metais Al, Ga e In completamente ocupadas, Figura 6.11(a1)-(c4). No entanto para o Zn, observamos a existência de acoplamento dos estados do metal com a banda de condução do substrato, e portanto dando origem à distorções nas dispersões características de cada rede. Para este sistema, (i) a rede do grafeno não apresenta um cone de Dirac [Figura 6.11(d1)], (ii) a banda *flat* da rede de kagome se torna dispersiva [Figura 6.11(d2)], e (iii) observa-se quebra de degenerescência nos pontos de pseudospin-1 e 2 nas redes triangular-retangular e snub-hexagonal [Figura 6.11(d3) e (d4)].

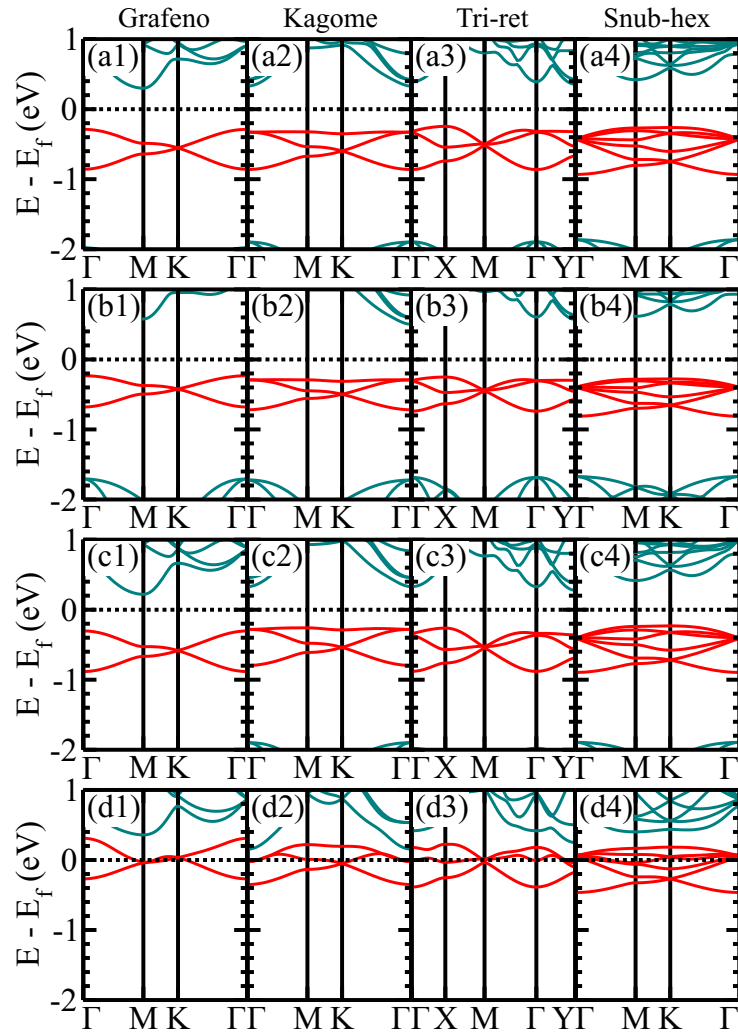


Figura 6.11: Estrutura de bandas para as redes em $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(0001)$ com $\text{M}=\text{Al}$ (a), Ga (b), In (c) e Zn (d). Sendo a rede do grafeno (a1)-(d1), kagome (a2)-(d2), triangular-retangular (a3)-(d3), e snub-hexagonal (a4)-(d4). As bandas do metal no gap do $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(0001)$ são destacadas em vermelho.

7 Conclusões

Neste trabalho inicialmente estudamos o conjunto de redes formadas pela ladrilhagem de Arquimedes do plano. Através de um modelo de ligação forte generalizado, caracterizamos a existência de bandas *flat* cones de Dirac tipo-I e -II, bem como pontos correspondentes à férmions de Dirac de pseudospin 1 e 2. Adicionalmente, com a inclusão do acoplamento *spin*-órbita, obtivemos as fases topológicas Hall quânticas de *spin*, que se fez presente em todas as redes estudadas. Esta caracterização serve de guia para o design experimental de novos materiais 2D topológicos. Primeiramente, a fim de validar o modelo proposto para as redes de Arquimedes, observamos as bandas características presentes em três alótropos de carbono bidimensionais estáveis.

Dentre as redes de Arquimedes, a rede de kagome foi experimentalmente obtida em materiais organometálicos. Tais materiais permitem um design de suas estruturas e propriedades combinando diferentes ligantes orgânicos e metais. Dentre estes caracterizou-se a presença de fase Hall quântica anômala para Mn, Fe e Ru bis(dithiolenos), sendo para o Ru a mais estável. Em tais sistemas ao formar uma hétero-estrutura com uma folha de grafeno permite a sintonização do *gap* topológico no nível de Fermi através de um campo elétrico externo. Portanto a manifestação do efeito Hall quântico anômalo é controlado através de um parâmetro experimental externo (campo elétrico).

Dentre este grupo de redes organometálicas, o Níquel e Platina bis(dithiolenos) são conhecidos por comportarem a fase Hall quântica de *spin*. Mostramos que a adição de um novo grau de liberdade nestes sistemas, considerando empilhamento de multicamadas, permite um controle dos estados topológicos. De fato, através de um modelo efetivo validado por cálculos de *primeiros-princípios*, mostrou-se o controle da localização dos estados topológicos em camadas específicas através de um campo elétrico externo. Este controle permite uma diferente possibilidade no design de dispositivos eletrônicos.

Além das redes de kagome em sistemas organometálicos, encontrou-se uma rede de Arquimedes estável em um alótropo 2D do boro. Em tal sistema um cone de Dirac nos

pontos K e K' foram encontrados advindo de orbitais p_x/p_y . Tais estados de Dirac neste pseudospin orbital se comportam como estados de superfícies de isolantes topológicos tridimensionais, i.e. com a direção de seu *spin* vinculados à direção do momento. Este é o primeiro material com estados helicoidais advindo puramente de uma textura orbital na ausência de acoplamento *spin*-órbita. Tais estados, neste pseudospin orbital, permitem uma maior riqueza (de *spin* total e variedade de orbitais) ao explorar fenômenos associados à estas texturas, como por exemplo o efeito Rashba-Edelstein. Ainda mais, para permitir o controle das texturas orbitais, incluiu-se um grau de liberdade de camadas. Neste sistema embilhado é possível controlar a existência das texturas orbitais a partir de uma engenharia do empilhamento de diferentes quiralidades e do campo elétrico externo.

Por fim, conseguiu-se explicar a origem dos pontos de alta degenerescência observados em algumas redes de Arquimedes, sendo estes devido às simetrias de permutação de pares, as quais não estão contidas dentro do grupo espacial das redes. Além disso, encontrou-se uma forma geral para que um Hamiltoniano de um sistema de N sítios, reproduza um autovalor N-1 degenerado. Tomando a identidade deste Hamiltoniano com as matrizes adjacentes da teoria de Grafos, obteve-se um caminho para a construção de tais redes. Mostramos como exemplo a existência de pontos com degenerescência de ordens 2 à 5, para sistemas sem grau de liberdade de spin. Tomando sua realização experimental, evidenciamos a possível construção de tais redes através do posicionamento adequado de átomos metálicos protegidos no interior de sílica depositada sobre o carbetto de silício. Em tal sistema, para metais de pós-transição os orbitais *s* do metal dão origem a estados de superfície localizados dentro do gap de energia do carbetto de silício.

Referências Bibliográficas

- [1] N. Mounet, M. Gibertini, P. Schwaller, D. Campi, A. Merkys, A. Marrazzo, T. Sohier, I. E. Castelli, A. Cepellotti, G. Pizzi, and N. Marzari, “Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds,” *Nature Nanotechnology*, vol. 13, no. 3, pp. 246–252, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41565-017-0035-5>
- [2] S. Zhang, T. Ma, A. Erdemir, and Q. Li, “Tribology of two-dimensional materials: From mechanisms to modulating strategies,” *Materials Today*, vol. 26, pp. 67 – 86, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.12.002>
- [3] S.-Q. Shen, *Topological Insulators. Dirac Equation in Condensed Matters.*, ser. Solid-State Sciences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/978-981-10-4606-3>
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Materials*, vol. 6, p. 183, Mar 2007. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [5] N. D. Mermin, “Crystalline Order in Two Dimensions,” *Phys. Rev.*, vol. 176, pp. 250–254, Dec 1968. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.176.250>
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [7] M. Kawaguchi, S. Kuroda, and Y. Muramatsu, “Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of BC₆N,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 5, pp. 1171 – 1178, 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.076>
- [8] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang, and J. Wang, “Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 11 992–12 022, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C7TC04300G>
- [9] K. Kang, S. Xie, L. Huang, Y. Han, P. Y. Huang, K. F. Mak, C.-J. Kim, D. Muller, and J. Park, “High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity,” *Nature*, vol. 520, p. 656, Apr 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nature14417>
- [10] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, and A. Kis, “2D transition metal dichalcogenides,” *Nature Reviews Materials*, vol. 2, p. 17033, Jun 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>

Tabela 6.2: Energia de formação da troca $\text{M} \leftrightarrow \text{H}$, ΔE_η (eV), para as redes do grafeno, kagome, triangular-retangular (tri-ret) e snub-hexagonal (snub-hex).

Configuração	(M) $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$			
	Al	Ga	In	Zn
grafeno (1/3)	1.17	1.33	1.86	2.91
kagome (1/4)	1.43	1.61	2.22	3.41
tri-ret (1/4)	1.43	1.61	2.22	3.41
snub-hex (1/7)	1.78	1.98	2.69	4.05

Configuração	(M) $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$			
	Al	Ga	In	Zn
grafeno (1/3)	1.86	1.87	2.38	2.99
kagome (1/4)	2.07	2.22	2.81	3.50
tri-ret (1/4)	2.07	2.22	2.81	3.50
snub-hex (1/7)	2.66	2.68	3.36	4.14

Para ilustrar a formação destas redes, na Figura 6.9, mostra-se a imagem de STM de altura constantes para estados 1 eV abaixo do nível de Fermi. Claramente podemos identificar a estrutura da rede, identificada pelo ponto mais brilhante localizado no sítio do metal, bem como as partes escuras deixadas pela retirada dos mesmos.

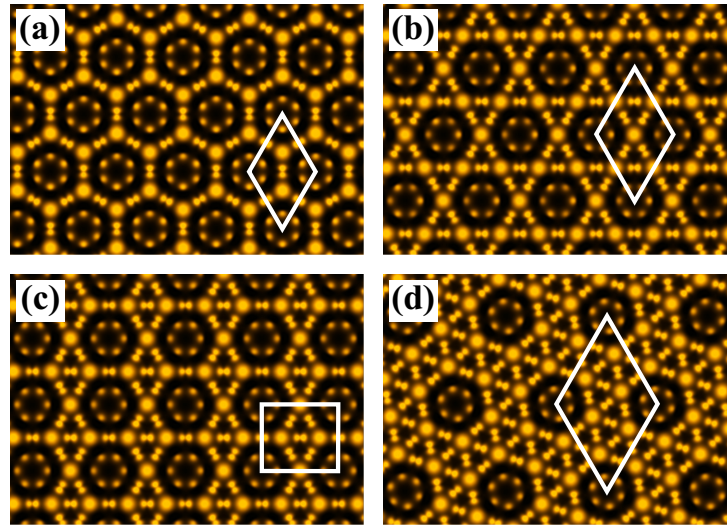


Figura 6.9: Simulação da image de STM de altura constante para estado ocupados 1 eV abaixo do nível de Fermi, para $(\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}(000\bar{1})$ formando as redes do grafeno (a), kagome (b), triangular-retangular (c) e snub-hexagonal (d).

6.4.2 Estrutura de bandas

Dado a simetria esférica do orbital s dos metais, é de se esperar que as redes construídas em $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiC}$ obedeçam os modelos de ligação forte discutidos nos capítulos anteriores, e portanto reproduzam as estruturas de bandas para as redes com alta de-

- [11] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, “25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 7, pp. 992–1005, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>
- [12] B. Anasori, M. R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi, “2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage,” *Nature Reviews Materials*, vol. 2, p. 16098, Jan 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>
- [13] Z.-Q. Wang, T.-Y. Lü, H.-Q. Wang, Y. P. Feng, and J.-C. Zheng, “Review of borophene and its potential applications,” *Frontiers of Physics*, vol. 14, no. 3, p. 33403, Apr 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11467-019-0884-5>
- [14] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, and G. L. Lay, “Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene,” *New Journal of Physics*, vol. 16, no. 9, p. 095002, sep 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095002>
- [15] V. Kochat, A. Samanta, Y. Zhang, S. Bhowmick, P. Manimunda, S. A. S. Asif, A. S. Stender, R. Vajtai, A. K. Singh, C. S. Tiwary, and P. M. Ajayan, “Atomically thin gallium layers from solid-melt exfoliation,” *Science Advances*, vol. 4, no. 3, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701373>
- [16] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang, “Black phosphorus field-effect transistors,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, p. 372, Mar 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35>
- [17] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, and A. H. Castro Neto, “Phosphorene: from theory to applications,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, p. 16061, Aug 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.61>
- [18] M. Zhao, Y. Huang, Y. Peng, Z. Huang, Q. Ma, and H. Zhang, “Two-dimensional metal-organic framework nanosheets: synthesis and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, pp. 6267–6295, 2018. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C8CS00268A>
- [19] J. W. Colson and W. R. Dichtel, “Rationally synthesized two-dimensional polymers,” *Nature Chemistry*, vol. 5, p. 453, May 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nchem.1628>
- [20] R. Sakamoto, K. Takada, X. Sun, T. Pal, T. Tsukamoto, E. J. H. Phua, A. Rapakousiou, K. Hoshiko, and H. Nishihara, “The coordination nanosheet (CONASH),” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 320-321, pp. 118 – 128, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.001>
- [21] D. Rodríguez-San-Miguel, P. Amo-Ochoa, and F. Zamora, “MasterChem: cooking 2D-polymers,” *Chem. Commun.*, vol. 52, pp. 4113–4127, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC10283A>
- [22] H. Sten, M. Strange, M. Pandey, T. Deilmann, P. S. Schmidt, N. F. Hinsche, M. N. Gjerding, D. Torelli, P. M. Larsen, A. C. Riis-Jensen, J. Gath, K. W. Jacobsen, J. J. Mortensen, T. Olsen, and K. S. Thygesen, “The Computational

- 2D Materials Database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals,” *2D Materials*, vol. 5, p. 042002, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aacfc1>
- [23] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, “New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 494–497, Aug 1980. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.494>
- [24] J. Weis and K. von Klitzing, “Metrology and microscopic picture of the integer quantum Hall effect,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 369, no. 1953, pp. 3954–3974, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0198>
- [25] C.-Z. Chang, J. Zhang, X. Feng, J. Shen, Z. Zhang, M. Guo, K. Li, Y. Ou, P. Wei, L.-L. Wang, Z.-Q. Ji, Y. Feng, S. Ji, X. Chen, J. Jia, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang, K. He, Y. Wang, L. Lu, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue, “Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator,” *Science*, vol. 340, no. 6129, pp. 167–170, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/science.1234414>
- [26] C. L. Kane and E. J. Mele, “Quantum Spin Hall Effect in Graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 226801, Nov 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.226801>
- [27] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, “Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells,” *Science*, vol. 314, no. 5806, pp. 1757–1761, 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/science.1133734>
- [28] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, “Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells,” *Science*, vol. 318, no. 5851, pp. 766–770, 2007. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/science.1148047>
- [29] S. Wu, V. Fatemi, Q. D. Gibson, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. J. Cava, and P. Jarillo-Herrero, “Observation of the quantum spin hall effect up to 100 kelvin in a monolayer crystal,” *Science*, vol. 359, no. 6371, pp. 76–79, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/science.aan6003>
- [30] L. Fu, “Topological Crystalline Insulators,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 106802, Mar 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.106802>
- [31] S. K. Das, B. Yan, J. van den Brink, and I. C. Fulga, “Topological crystalline insulators from stacked graphene layers,” *Phys. Rev. B*, vol. 99, p. 165418, Apr 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.165418>
- [32] M. Sato and Y. Ando, “Topological superconductors: a review,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 80, no. 7, p. 076501, may 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa6ac7>

- [33] F. Schindler, A. M. Cook, M. G. Vergniory, Z. Wang, S. S. P. Parkin, B. A. Bernevig, and T. Neupert, “Higher-order topological insulators,” *Science Advances*, vol. 4, no. 6, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0346>
- [34] M. Zeng, Y. Xiao, J. Liu, K. Yang, and L. Fu, “Exploring Two-Dimensional Materials toward the Next-Generation Circuits: From Monomer Design to Assembly Control,” *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 13, pp. 6236–6296, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00633>
- [35] H. Li, Y. Li, A. Aljarb, Y. Shi, and L.-J. Li, “Epitaxial Growth of Two-Dimensional Layered Transition-Metal Dichalcogenides: Growth Mechanism, Controllability, and Scalability,” *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 13, pp. 6134–6150, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00212>
- [36] H. Jin, C. Guo, X. Liu, J. Liu, A. Vasileff, Y. Jiao, Y. Zheng, and S.-Z. Qiao, “Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis,” *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 13, pp. 6337–6408, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00689>
- [37] Y. Chen, Z. Fan, Z. Zhang, W. Niu, C. Li, N. Yang, B. Chen, and H. Zhang, “Two-Dimensional Metal Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 13, pp. 6409–6455, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00727>
- [38] F. D. Crasto de Lima, R. H. Miwa, and C. R. Miranda, “Retention of contaminants Cd and Hg adsorbed and intercalated in aluminosilicate clays: A first principles study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, no. 17, p. 174704, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.5009585>
- [39] K. F. Mak and J. Shan, “Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides,” *Nature Photonics*, vol. 10, p. 216, Mar 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.282>
- [40] X. Wang, Y. Cui, T. Li, M. Lei, J. Li, and Z. Wei, “Recent Advances in the Functional 2D Photonic and Optoelectronic Devices,” *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 3, p. 1801274, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adom.201801274>
- [41] S. Das, R. Gulotty, A. V. Sumant, and A. Roelofs, “All Two-Dimensional, Flexible, Transparent, and Thinnest Thin Film Transistor,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 5, pp. 2861–2866, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/nl5009037>
- [42] B. Li, J. Yin, X. Liu, H. Wu, J. Li, X. Li, and W. Guo, “Probing van der Waals interactions at two-dimensional heterointerfaces,” *Nature Nanotechnology*, vol. 14, no. 6, pp. 567–572, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0405-2>
- [43] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, p. 419, Jul 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nature12385>
- [44] G. H. Han, D. L. Duong, D. H. Keum, S. J. Yun, and Y. H. Lee, “van der Waals Metallic Transition Metal Dichalcogenides,” *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 13, pp. 6297–6336, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00618>

- [45] [Online]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/energy/>
- [46] X. Lin, W. Yang, K. L. Wang, and W. Zhao, “Two-dimensional spintronics for low-power electronics,” *Nature Electronics*, vol. 2, no. 7, pp. 274–283, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41928-019-0273-7>
- [47] A. Soumyanarayanan, N. Reyren, A. Fert, and C. Panagopoulos, “Emergent phenomena induced by spin-orbit coupling at surfaces and interfaces,” *Nature*, vol. 539, p. 509, Nov 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nature19820>
- [48] L. Guo, X. Gu, X. Zhu, and X. Sun, “Recent Advances in Molecular Spintronics: Multifunctional Spintronic Devices,” *Advanced Materials*, vol. 0, no. 0, p. 1805355, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adma.201805355>
- [49] S. Manipatruni, D. E. Nikonov, C.-C. Lin, T. A. Gosavi, H. Liu, B. Prasad, Y.-L. Huang, E. Bonturim, R. Ramesh, and I. A. Young, “Scalable energy-efficient magnetoelectric spin-orbit logic,” *Nature*, vol. 565, no. 7737, pp. 35–42, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0770-2>
- [50] V. Edelstein, “Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems,” *Solid State Communications*, vol. 73, no. 3, pp. 233 – 235, 1990. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90963-C](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90963-C)
- [51] N. H. D. Khang, Y. Ueda, and P. N. Hai, “A conductive topological insulator with large spin Hall effect for ultralow power spin-orbit torque switching,” *Nature Materials*, vol. 17, no. 9, pp. 808–813, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0137-y>
- [52] D. F. Styer, M. S. Balkin, K. M. Becker, M. R. Burns, C. E. Dudley, S. T. Forth, J. S. Gaumer, M. A. Kramer, D. C. Oertel, L. H. Park, M. T. Rinkoski, C. T. Smith, and T. D. Wotherspoon, “Nine formulations of quantum mechanics,” *American Journal of Physics*, vol. 70, no. 3, pp. 288–297, 2002. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1119/1.1445404>
- [53] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [54] J. Hafner, C. Wolverton, and G. Ceder, “Toward Computational Materials Design: The Impact of Density Functional Theory on Materials Research,” *MRS Bulletin*, vol. 31, no. 9, p. 659, 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1557/mrs2006.174>
- [55] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [56] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511755613>

- [57] H. S. Yu, S. L. Li, and D. G. Truhlar, “Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 145, no. 13, p. 130901, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.4963168>
- [58] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [59] G. B. Arfken, H. J. Weber, and F. E. Harris, *Mathematical Methods for Physicists (Seventh Edition)*. Academic Press, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384654-9.00001-3>
- [60] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805769>
- [61] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [62] M. V. Berry, “Quantal phase factors accompanying adiabatic changes,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 392, no. 1802, pp. 45–57, 1984. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1098/rspa.1984.0023>
- [63] S. shen Chern, “Characteristic Classes of Hermitian Manifolds,” *Annals of Mathematics*, vol. 47, no. 1, pp. 85–121, 1946. [Online]. Available: <https://doi.org/10.2307/1969037>
- [64] L. L. Hirst, “The microscopic magnetization: concept and application,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 69, pp. 607–628, Apr 1997. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.607>
- [65] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, “Theory of polarization of crystalline solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 1651–1654, Jan 1993. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.1651>
- [66] D. Xiao, M.-C. Chang, and Q. Niu, “Berry phase effects on electronic properties,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 1959–2007, Jul 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1959>
- [67] R. Yu, X. L. Qi, A. Bernevig, Z. Fang, and X. Dai, “Equivalent expression of Z_2 topological invariant for band insulators using the non-Abelian Berry connection,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 075119, Aug 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075119>
- [68] F. Crasto de Lima, G. J. Ferreira, and R. H. Miwa, “Topological flat band, dirac fermions and quantum spin hall phase in 2d archimedean lattices,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 22 344–22 350, 2019. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C9CP04760C>

- [69] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [70] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 109–162, Jan 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [71] K. Hatsuda, H. Mine, T. Nakamura, J. Li, R. Wu, S. Katsumoto, and J. Haruyama, “Evidence for a quantum spin Hall phase in graphene decorated with Bi₂Te₃ nanoparticles,” *Science Advances*, vol. 4, no. 11, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau6915>
- [72] K. Komatsu, Y. Morita, E. Watanabe, D. Tsuya, K. Watanabe, T. Taniguchi, and S. Moriyama, “Observation of the quantum valley Hall state in ballistic graphene superlattices,” *Science Advances*, vol. 4, no. 5, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaq0194>
- [73] P. M. Ostrovsky, I. V. Gornyi, and A. D. Mirlin, “Theory of anomalous quantum Hall effects in graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 195430, May 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195430>
- [74] E. Tang, J.-W. Mei, and X.-G. Wen, “High-Temperature Fractional Quantum Hall States,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 236802, Jun 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.236802>
- [75] Y. S. Ang, S. A. Yang, C. Zhang, Z. Ma, and L. K. Ang, “Valleytronics in merging Dirac cones: All-electric-controlled valley filter, valve, and universal reversible logic gate,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 245410, Dec 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.245410>
- [76] F. Crasto de Lima, G. J. Ferreira, and R. H. Miwa, “Layertronic control of topological states in multilayer metal-organic frameworks,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 150, no. 23, p. 234701, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.5100679>
- [77] M. Wu, Z. Wang, J. Liu, W. Li, H. Fu, L. Sun, X. Liu, M. Pan, H. Weng, M. Dincă, L. Fu, and J. Li, “Conetronics in 2D metal-organic frameworks: double/half Dirac cones and quantum anomalous Hall effect,” *2D Materials*, vol. 4, no. 1, p. 015015, nov 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015015>
- [78] Z. Zhang, E. S. Penev, and B. I. Yakobson, “Two-dimensional boron: structures, properties and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, pp. 6746–6763, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00261K>
- [79] D. Geng and H. Y. Yang, “Recent Advances in Growth of Novel 2D Materials: Beyond Graphene and Transition Metal Dichalcogenides,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 45, p. 1800865, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adma.201800865>

- [80] S. Hastrup, M. Strange, M. Pandey, T. Deilmann, P. S. Schmidt, N. F. Hinsche, M. N. Gjerding, D. Torelli, P. M. Larsen, A. C. Riis-Jensen, J. Gath, K. W. Jacobsen, J. J. Mortensen, T. Olsen, and K. S. Thygesen, “The Computational 2D Materials Database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals,” *2D Materials*, vol. 5, no. 4, p. 042002, sep 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aacfc1>
- [81] B. Yang, X. Zhang, and M. Zhao, “Dirac node lines in two-dimensional Lieb lattices,” *Nanoscale*, vol. 9, pp. 8740–8746, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C7NR00411G>
- [82] S. M. Young and C. L. Kane, “Dirac Semimetals in Two Dimensions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 126803, Sep 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.126803>
- [83] B. Grünbaum and G. C. Shephard, “Tilings by Regular Polygons,” *Mathematics Magazine*, vol. 50, no. 5, pp. 227–247, 1977. [Online]. Available: <https://doi.org/10.2307/2689529>
- [84] U. Müller, “International Tables for Crystallography Volume A1: Symmetry relations between space groups,” 2004. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/97809553602060000548>
- [85] Z. Li, J. Zhuang, L. Wang, H. Feng, Q. Gao, X. Xu, W. Hao, X. Wang, C. Zhang, K. Wu, S. X. Dou, L. Chen, Z. Hu, and Y. Du, “Realization of flat band with possible nontrivial topology in electronic Kagome lattice,” *Science Advances*, vol. 4, no. 11, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau4511>
- [86] Z. Lin, J.-H. Choi, Q. Zhang, W. Qin, S. Yi, P. Wang, L. Li, Y. Wang, H. Zhang, Z. Sun, L. Wei, S. Zhang, T. Guo, Q. Lu, J.-H. Cho, C. Zeng, and Z. Zhang, “Flatbands and Emergent Ferromagnetic Ordering in Fe_3Sn_2 Kagome Lattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, p. 096401, Aug 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.096401>
- [87] D. N. Sheng, Z.-C. Gu, K. Sun, and L. Sheng, “Fractional quantum Hall effect in the absence of Landau levels,” *Nature Communications*, vol. 2, p. 389, Jul 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/ncomms1380>
- [88] Y.-F. Wang, H. Yao, C.-D. Gong, and D. N. Sheng, “Fractional quantum Hall effect in topological flat bands with Chern number two,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 201101, Nov 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.201101>
- [89] C. Barreteau, F. Ducastelle, and T. Mallah, “A bird’s eye view on the flat and conic band world of the honeycomb and Kagome lattices: towards an understanding of 2D metal-organic frameworks electronic structure,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 46, p. 465302, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8fec>
- [90] G. C. Paul, S. F. Islam, and A. Saha, “Fingerprints of tilted Dirac cones on the RKKY exchange interaction in 8-Pmmn borophene,” *Phys. Rev. B*, vol. 99, p. 155418, Apr 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.155418>

- [91] H. Huang, S. Zhou, and W. Duan, “Type-II Dirac fermions in the PtSe₂ class of transition metal dichalcogenides,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 121117, Sep 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.121117>
- [92] H.-J. Noh, J. Jeong, E.-J. Cho, K. Kim, B. I. Min, and B.-G. Park, “Experimental Realization of Type-II Dirac Fermions in a PdTe₂ Superconductor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, p. 016401, Jul 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.016401>
- [93] C. Xu, B. Li, W. Jiao, W. Zhou, B. Qian, R. Sankar, N. D. Zhigadlo, Y. Qi, D. Qian, F.-C. Chou, and X. Xu, “Topological Type-II Dirac Fermions Approaching the Fermi Level in a Transition Metal Dichalcogenide NiTe₂,” *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 14, pp. 4823–4830, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02132>
- [94] B. Bradlyn, J. Cano, Z. Wang, M. G. Vergniory, C. Felser, R. J. Cava, and B. A. Bernevig, “Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals,” *Science*, vol. 353, no. 6299, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/science.aaf5037>
- [95] A. Wang, X. Zhao, M. Zhao, X. Zhang, Y. Feng, and F. Liu, “Kane Fermion in a Two-Dimensional π -Conjugated Bis(iminothiolato)nickel Monolayer,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 3, pp. 614–619, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b03021>
- [96] A. A. Soluyanov and D. Vanderbilt, “Computing topological invariants without inversion symmetry,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 235401, Jun 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.235401>
- [97] G. Lyu, R. Zhang, X. Zhang, P. Nian Liu, and N. Lin, “On-surface assembly of low-dimensional Pb-coordinated metal-organic structures,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 3252–3257, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TC00296F>
- [98] L. Yan, G. Kuang, Q. Zhang, X. Shang, P. N. Liu, and N. Lin, “Self-assembly of a binodal metal-organic framework exhibiting a demi-regular lattice,” *Faraday Discuss.*, vol. 204, pp. 111–121, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C7FD00088J>
- [99] J. I. Urgel, D. Eciija, W. Auwärter, A. C. Papageorgiou, A. P. Seitsonen, S. Vijayaraghavan, S. Joshi, S. Fischer, J. Reichert, and J. V. Barth, “Five-Vertex Lanthanide Coordination on Surfaces: A Route to Sophisticated Nanoarchitectures and Tessellations,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 24, pp. 12 908–12 915, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp502901z>
- [100] Q. Song, B. Wang, K. Deng, X. Feng, M. Wagner, J. D. Gale, K. M \tilde{A} $\frac{1}{4}$ llen, and L. Zhi, “Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nondelocalized cyclohexatriene units,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 38–41, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C2TC00006G>
- [101] W.-c. Yi, W. Liu, J. Botana, L. Zhao, Z. Liu, J.-y. Liu, and M.-s. Miao, “Honeycomb Boron Allotropes with Dirac Cones: A True Analogue to Graphene,” *The Journal of*

- Physical Chemistry Letters*, vol. 8, no. 12, pp. 2647–2653, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00891>
- [102] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15 – 50, 1996. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [103] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17 953–17 979, Dec 1994. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [104] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [105] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, and D. Zhu, “Architecture of graphdiyne nanoscale films,” *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 3256–3258, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/B922733D>
- [106] M. Zhao, W. Dong, and A. Wang, “Two-dimensional carbon topological insulators superior to graphene,” *Scientific Reports*, vol. 3, p. 3532, Dec 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/srep03532>
- [107] X.-Q. Wang, H.-D. Li, and J.-T. Wang, “Structural stabilities and electronic properties of planar C₄ carbon sheet and nanoribbons,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 11 107–11 111, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP41464C>
- [108] A. Avsar, J. Y. Tan, T. Taychatanapat, J. Balakrishnan, G. K. W. Koon, Y. Yeo, J. Lahiri, A. Carvalho, A. S. Rodin, E. C. T. O’Farrell, G. Eda, A. H. Castro Neto, and B. Özyilmaz, “Spin-orbit proximity effect in graphene,” *Nature Communications*, vol. 5, p. 4875, Sep 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/ncomms5875>
- [109] F. C. de Lima, G. J. Ferreira, and R. H. Miwa, “Tuning the topological states in metal-organic bilayers,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 115426, Sep 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.115426>
- [110] F. Crasto de Lima, G. J. Ferreira, and R. H. Miwa, “Quantum anomalous hall effect in metal-bis(dithiolene), magnetic properties, doping and interfacing graphene,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 22 652–22 659, 2018. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C8CP03792B>
- [111] T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi, J.-H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, M. Takata, and H. Nishihara, “ π -Conjugated Nickel Bis(dithiolene) Complex Nanosheet,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 7, pp. 2462–2465, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja312380b>
- [112] T. Pal, T. Kambe, T. Kusamoto, M. L. Foo, R. Matsuoka, R. Sakamoto, and H. Nishihara, “Interfacial Synthesis of Electrically Conducting Palladium Bis(dithiolene) Complex Nanosheet,” *ChemPlusChem*, vol. 80, no. 8, pp. 1255–1258, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/cplu.201500206>

- [113] Z. F. Wang, N. Su, and F. Liu, “Prediction of a Two-Dimensional Organic Topological Insulator,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 6, pp. 2842–2845, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/nl401147u>
- [114] H. Zhang, C. Lazo, S. Blügel, S. Heinze, and Y. Mokrousov, “Electrically Tunable Quantum Anomalous Hall Effect in Graphene Decorated by 5d Transition-Metal Adatoms,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 056802, Feb 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.056802>
- [115] J. Wang, B. Lian, and S.-C. Zhang, “Quantum anomalous hall effect in magnetic topological insulators,” *Physica Scripta*, vol. T164, p. 014003, aug 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2015/t164/014003>
- [116] Y. Ren, J. Zeng, X. Deng, F. Yang, H. Pan, and Z. Qiao, “Quantum anomalous hall effect in atomic crystal layers from in-plane magnetization,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 085411, Aug 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.085411>
- [117] D.-s. Wang, R. Wu, and A. J. Freeman, “First-principles theory of surface magnetocrystalline anisotropy and the diatomic-pair model,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 14 932–14 947, Jun 1993. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.14932>
- [118] W. Jaskólski, M. Pelc, G. W. Bryant, L. Chico, and A. Ayuela, “Controlling the layer localization of gapless states in bilayer graphene with a gate voltage,” *2D Materials*, vol. 5, no. 2, p. 025006, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aaa490>
- [119] I. V. Lebedeva, A. A. Knizhnik, A. M. Popov, Y. E. Lozovik, and B. V. Potapkin, “Interlayer interaction and relative vibrations of bilayer graphene,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 5687–5695, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C0CP02614J>
- [120] E. Mostaani, N. D. Drummond, and V. I. Fal’ko, “Quantum monte carlo calculation of the binding energy of bilayer graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 115501, Sep 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.115501>
- [121] N. Marom, J. Bernstein, J. Garel, A. Tkatchenko, E. Joselevich, L. Kronik, and O. Hod, “Stacking and Registry Effects in Layered Materials: The Case of Hexagonal Boron Nitride,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 046801, Jul 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.046801>
- [122] W. Gao and A. Tkatchenko, “Sliding mechanisms in multilayered hexagonal boron nitride and graphene: The effects of directionality, thickness, and sliding constraints,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, p. 096101, Mar 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.096101>
- [123] F. Shojaei and H. S. Kang, “Continuous Tuning of Band Gap for π -Conjugated Ni Bis(dithiolene) Complex Bilayer,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 44, pp. 25 626–25 632, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp509462d>

- [124] O. J. Silveira, É. N. Lima, and H. Chacham, “Bilayers of Ni₃C₁₂S₁₂ and Pt₃C₁₂S₁₂: graphene-like 2D topological insulators tunable by electric fields,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 46, p. 465502, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8ec1>
- [125] S. Li, T.-Y. Lü, J.-C. Zheng, S.-W. Yang, J.-S. Wang, and G. Wu, “Origin of metallicity in 2D multilayer nickel bis(dithiolene) sheets,” *2D Materials*, vol. 5, no. 3, p. 035027, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aac476>
- [126] S. Noschese, L. Pasquini, and L. Reichel, “Tridiagonal Toeplitz matrices: properties and novel applications,” *Numerical Linear Algebra with Applications*, vol. 20, no. 2, pp. 302–326, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/nla.1811>
- [127] H. Zhang, C.-X. Liu, and S.-C. Zhang, “Spin-Orbital Texture in Topological Insulators,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, p. 066801, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.066801>
- [128] J. A. Waugh, T. Nummy, S. Parham, Q. Liu, X. Zhang, A. Zunger, and D. S. Dessau, “Minimal ingredients for orbital-texture switches at Dirac points in strong spin-orbit coupled materials,” *Npj Quantum Materials*, vol. 1, p. 16025, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/npjquantmats.2016.25>
- [129] D. Go, J.-P. Hanke, P. M. Buhl, F. Freimuth, G. Bihlmayer, H.-W. Lee, Y. Mokrousov, and S. Blügel, “Toward surface orbitronics: giant orbital magnetism from the orbital Rashba effect at the surface of sp-metals,” *Scientific Reports*, vol. 7, p. 46742, Apr 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/srep46742>
- [130] F. Crasto de Lima, G. J. Ferreira, and R. H. Miwa, “Orbital pseudospin-momentum locking in two-dimensional chiral borophene,” *Nano Letters*, vol. 19, no. 9, pp. 6564–6568, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02802>
- [131] M. Rodriguez-Vega, G. Schiwiete, J. Sinova, and E. Rossi, “Giant Edelstein effect in topological-insulator–graphene heterostructures,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 235419, Dec 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.235419>
- [132] H. Geng, W. Luo, W. Y. Deng, L. Sheng, R. Shen, and D. Y. Xing, “Theory of Inverse Edelstein Effect of The Surface States of A Topological Insulator,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 3755, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03346-z>
- [133] S. R. Park, C. H. Kim, J. Yu, J. H. Han, and C. Kim, “Orbital-Angular-Momentum Based Origin of Rashba-Type Surface Band Splitting,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 156803, Oct 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.156803>
- [134] J.-H. Park, C. H. Kim, J.-W. Rhim, and J. H. Han, “Orbital Rashba effect and its detection by circular dichroism angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 195401, May 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195401>

- [135] H. Kontani, T. Tanaka, D. S. Hirashima, K. Yamada, and J. Inoue, “Giant Orbital Hall Effect in Transition Metals: Origin of Large Spin and Anomalous Hall Effects,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 016601, Jan 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.016601>
- [136] D. Jo, D. Go, and H.-W. Lee, “Gigantic intrinsic orbital Hall effects in weakly spin-orbit coupled metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 214405, Dec 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.214405>
- [137] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, “Orbitronics: The Intrinsic Orbital Current in *p*-Doped Silicon,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 066601, Aug 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.066601>
- [138] M.-C. Hsu, L.-Z. Yao, S. G. Tan, C.-R. Chang, G. Liang, and M. B. A. Jalil, “Inherent orbital spin textures in Rashba effect and their implications in spin-orbitronics,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, no. 28, p. 285502, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aac86f>
- [139] X. Chen, Y. Liu, G. Yang, H. Shi, C. Hu, M. Li, and H. Zeng, “Giant antidamping orbital torque originating from the orbital Rashba-Edelstein effect in ferromagnetic heterostructures,” *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, p. 2569, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05057-z>
- [140] A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam, and N. P. Guisinger, “Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs,” *Science*, vol. 350, no. 6267, pp. 1513–1516, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1126/science.aad1080>
- [141] B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. Li, S. Li, H. Li, P. Cheng, S. Meng, L. Chen, and K. Wu, “Experimental realization of two-dimensional boron sheets,” *Nature Chemistry*, vol. 8, p. 563, Mar 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nchem.2491>
- [142] B. Feng, O. Sugino, R.-Y. Liu, J. Zhang, R. Yukawa, M. Kawamura, T. Iimori, H. Kim, Y. Hasegawa, H. Li, L. Chen, K. Wu, H. Kumigashira, F. Komori, T.-C. Chiang, S. Meng, and I. Matsuda, “Dirac Fermions in Borophene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, p. 096401, Mar 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.096401>
- [143] S. Xu, Y. Zhao, J. Liao, X. Yang, and H. Xu, “The nucleation and growth of borophene on the Ag (111) surface,” *Nano Research*, vol. 9, no. 9, pp. 2616–2622, Sep 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1148-0>
- [144] L. Kong, K. Wu, and L. Chen, “Recent progress on borophene: Growth and structures,” *Frontiers of Physics*, vol. 13, no. 3, p. 138105, Mar 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11467-018-0752-8>
- [145] G. Chang, S.-Y. Xu, B. J. Wieder, D. S. Sanchez, S.-M. Huang, I. Belopolski, T.-R. Chang, S. Zhang, A. Bansil, H. Lin, and M. Z. Hasan, “Unconventional Chiral Fermions and Large Topological Fermi Arcs in

- RhSi,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, p. 206401, Nov 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.206401>
- [146] G. Chang, B. J. Wieder, F. Schindler, D. S. Sanchez, I. Belopolski, S.-M. Huang, B. Singh, D. Wu, T.-R. Chang, T. Neupert, S.-Y. Xu, H. Lin, and M. Z. Hasan, “Topological quantum properties of chiral crystals,” *Nature Materials*, vol. 17, no. 11, pp. 978–985, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0169-3>
- [147] Z. Xie, S. He, C. Chen, Y. Feng, H. Yi, A. Liang, L. Zhao, D. Mou, J. He, Y. Peng, X. Liu, Y. Liu, G. Liu, X. Dong, L. Yu, J. Zhang, S. Zhang, Z. Wang, F. Zhang, F. Yang, Q. Peng, X. Wang, C. Chen, Z. Xu, and X. J. Zhou, “Orbital-selective spin texture and its manipulation in a topological insulator,” *Nature Communications*, vol. 5, p. 3382, Feb 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/ncomms4382>
- [148] W.-Y. Shan, H.-Z. Lu, and S.-Q. Shen, “Effective continuous model for surface states and thin films of three-dimensional topological insulators,” *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 4, p. 043048, apr 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/4/043048>
- [149] F. Crasto de Lima and G. J. Ferreira, “High-degeneracy points protected by site-permutation symmetries,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 041107, Jan 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.041107>
- [150] F. Crasto de Lima and R. H. Miwa, “Engineering Metal-spxy Dirac Bands on the Oxidized SiC Surface,” *Nano Letters*, vol. 20, no. 5, pp. 3956–3962, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01111>
- [151] H. Longuet-Higgins, “The symmetry groups of non-rigid molecules,” *Molecular Physics*, vol. 6, no. 5, pp. 445–460, 1963. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/00268976300100501>
- [152] J. T. Hougen, “Symmetry beyond point groups in molecular spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 4, pp. 562–568, 1986. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/j100276a016>
- [153] R. A. Horn and C. R. Johnson, *Matrix Analysis*. Cambridge University Press, 1985. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511810817>
- [154] A. Bondy and U. Murty, *Graph Theory*, ser. Graduate Texts in Mathematics. Springer London, 2007. [Online]. Available: <https://www.springer.com/gp/book/9781846289699>
- [155] R. J. Celotta, S. B. Balakirsky, A. P. Fein, F. M. Hess, G. M. Rutter, and J. A. Stroscio, “Invited Article: Autonomous assembly of atomically perfect nanostructures using a scanning tunneling microscope,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 85, no. 12, p. 121301, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.4902536>
- [156] K. K. Gomes, W. Mar, W. Ko, F. Guinea, and H. C. Manoharan, “Designer Dirac fermions and topological phases in molecular graphene,” *Nature*, vol. 483, no. 7389, pp. 306–310, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nature10941>

- [157] M. R. Slot, T. S. Gardenier, P. H. Jacobse, G. C. P. van Miert, S. N. Kempkes, S. J. M. Zevenhuizen, C. M. Smith, D. Vanmaekelbergh, and I. Swart, “Experimental realization and characterization of an electronic Lieb lattice,” *Nature Physics*, vol. 13, p. 672, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nphys4105>
- [158] S. N. Kempkes, M. R. Slot, S. E. Freeney, S. J. M. Zevenhuizen, D. Vanmaekelbergh, I. Swart, and C. M. Smith, “Design and characterization of electrons in a fractal geometry,” *Nature Physics*, vol. 15, no. 2, pp. 127–131, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0328-0>
- [159] R. Drost, T. Ojanen, A. Harju, and P. Liljeroth, “Topological states in engineered atomic lattices,” *Nature Physics*, vol. 13, p. 668, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nphys4080>
- [160] V. Presser and K. G. Nickel, “Silica on Silicon Carbide,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 33, no. 1, pp. 1–99, 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/10408430701718914>
- [161] J. Bernhardt, J. Schardt, U. Starke, and K. Heinz, “Epitaxially ideal oxide-semiconductor interfaces: Silicate adlayers on hexagonal (0001) and (000 $\bar{1}$) SiC surfaces,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 8, pp. 1084–1086, 1999. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.123489>
- [162] M. Schürmann, S. Dreiner, U. Berges, and C. Westphal, “Structure of the interface between ultrathin SiO₂ films and 4H-SiC(0001),” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 035309, Jul 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035309>
- [163] Y. Hoshino, R. Fukuyama, and Y. Kido, “Oxidized surface structure and oxidation kinetics of the C-terminated 6H-SiC(000 $\bar{1}$)-(2 \times 2) surface,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 165303, Oct 2004. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165303>
- [164] H. Tochihara, T. Shirasawa, T. Suzuki, T. Miyamachi, T. Kajiwara, K. Yagyu, S. Yoshizawa, T. Takahashi, S. Tanaka, and F. Komori, “Scanning tunneling microscopic and spectroscopic studies on a crystalline silica monolayer epitaxially formed on hexagonal SiC(000 $\bar{1}$) surfaces,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 5, p. 051601, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.4863753>
- [165] J. E. Northrup and J. Neugebauer, “Theory of the adatom-induced reconstruction of the SiC(0001)3 \times 3 surface,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. R17 001–R17 004, Dec 1995. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R17001>
- [166] C. Büchner and M. Heyde, “Two-dimensional silica opens new perspectives,” *Progress in Surface Science*, vol. 92, no. 4, pp. 341–374, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2017.09.001>
- [167] C. Büchner, L. Lichtenstein, S. Stuckenholtz, M. Heyde, F. Ringleb, M. Sterrer, W. E. Kaden, L. Giordano, G. Pacchioni, and H.-J. Freund, “Adsorption of Au and Pd on Ruthenium-Supported Bilayer Silica,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 36, pp. 20 959–20 969, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp5055342>

- [168] J. Padilha, R. Pontes, F. C. de Lima, R. Kagimura, and R. Miwa, “Graphene on the oxidized SiC surface and the impact of the metal intercalation,” *Carbon*, vol. 145, pp. 603 – 613, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.033>
- [169] D. Marchenko, A. Varykhalov, M. R. Scholz, G. Bihlmayer, E. I. Rashba, A. Rybkin, A. M. Shikin, and O. Rader, “Giant Rashba splitting in graphene due to hybridization with gold,” *Nature Communications*, vol. 3, no. 1, p. 1232, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/ncomms2227>

APÊNDICE A – Simetria de reversão temporal

A simetria de reversão temporal caracteriza a invariância das leis físicas a partir da transformação de reversão do tempo. Na física clássica o movimento de uma partícula sob ação de uma força é dada pela segunda lei de Newton. Sua trajetória é encontrada resolvendo a equação do movimento

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} = -\nabla V. \quad (\text{A.1})$$

Veja que se $t \rightarrow -t$ temos

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}(-t)}{dt^2} = \nabla V, \quad (\text{A.2})$$

ou seja, $\mathbf{r}(-t)$ também é solução da mesma equação do movimento que $\mathbf{r}(t)$. Em outras palavras, a equação de movimento de Newton se mantém inalterada perante a transformação $t \rightarrow -t$.

Da mesma forma as equações de Maxwell e a força de Lorentz $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$, também são invariantes por transformação de reversão temporal, dado que os termos dependentes de forma linear em t troquem de sinal, ou seja

$$\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}, \quad \mathbf{j} \rightarrow -\mathbf{j}, \quad \rho \rightarrow \rho; \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}, \quad \mathbf{E} \rightarrow \mathbf{E}. \quad (\text{A.4})$$

Lembrando que as equações de Maxwell são

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (\text{A.5})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (\text{A.6})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \quad (\text{A.7})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{I}, \quad (\text{A.8})$$

onde $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ e $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{M}$. Portanto, o campo magnético troca de sinal, enquanto que o campo elétrico se mantém inalterado sob transformação de reversão temporal. No entanto as equações de Maxwell se mantêm invariante sobre reversão temporal.

Na mecânica quântica, a equação que rege a evolução temporal das partículas é a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \Psi(\mathbf{x}, t), \quad (\text{A.9})$$

no qual o Hamiltoniano do lado direito é invariante sob reversão temporal. Se $\Psi(\mathbf{x}, t)$ é solução da equação, $\Psi(\mathbf{x}, -t)$ não é solução da mesma equação devido à derivada de primeiro ordem em t . No entanto tomando o complexo conjugado, temos que $\Psi^*(\mathbf{x}, -t)$ é solução da Eq. (A.9)

APÊNDICE B – Modelos simples para efeito Hall

B.1 Efeito Hall quântico inteiro

Podemos estudar o efeito Hall quântico inteiro utilizando um modelo *tight-binding* para uma rede quadrada. Seja então uma rede quadrada de um orbital por sítio (Figura B.1), onde os vetores da rede real \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 e os vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}}; \quad (\text{B.1})$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}. \quad (\text{B.2})$$

O Hamiltoniano *tight-binding* do sistema para um orbital por sítio, considerando *hopping* apenas para primeiros vizinhos é dado por,

$$H = \sum_{n,m,n',m'} t_{n,m,n',m'} (|n,m\rangle \langle n',m'|), \quad (\text{B.3})$$

onde todos os orbitais são idênticos, de tal forma que tomamos a auto-energia dos mesmos

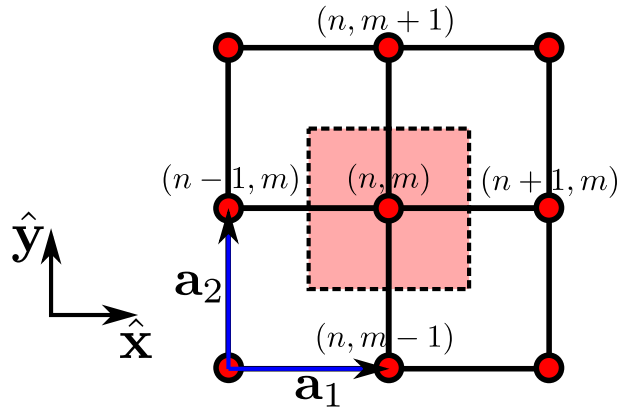


Figura B.1: rede quadrada com linhas pretas sólidas indicando a ligação entre primeiros vizinhos. Setas em azul indicam os vetores de rede, e região sombreada a célula de Wigner-Seitz.

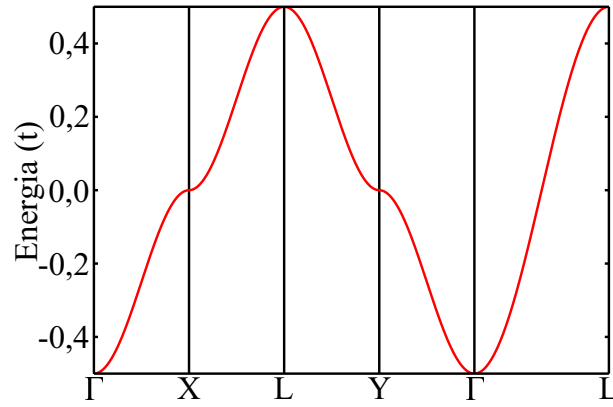


Figura B.2: Estrutura de bandas para uma rede quadrada e *hopping* entre primeiros vizinhos.

como zero, e o fator de *hopping* $t_{n,m,n',m'} = t [(\delta_{n,n'+1} + \delta_{n,n'-1})\delta_{m,m'} + \delta_{n,n'}(\delta_{m,m'+1} + \delta_{m,m'-1})]$, ou seja, assume valor t para *hopping* entre primeiros vizinhos e nulo para outro caso. Na ausência de campo magnético externo o teorema de Bloch é satisfeito de tal forma que

$$|n', m'\rangle = \exp\{i\mathbf{k} \cdot [(n - n')\mathbf{a}_1 + (m - m')\mathbf{a}_2]\} |n, m\rangle, \quad (\text{B.4})$$

temos então,

$$H = \sum_{n,m,n',m'} t_{n,m,n',m'} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [(n - n')\mathbf{a}_1 + (m - m')\mathbf{a}_2]\} |n, m\rangle \langle n, m|, \quad (\text{B.5})$$

$$= t [e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2}]. \quad (\text{B.6})$$

Por fim temos a dispersão de energia dada por

$$E_k = t [2 \cos(ak_x) + 2 \cos(ak_y)], \quad (\text{B.7})$$

onde na Figura B.2, temos a estrutura de bandas definida pela dispersão acima, nos caminhos de simetria da zona de Brillouin tomando $a = 1$, e $t = -0,125$.

Podemos analisar o sistema em uma geometria típica de experimentos em efeito Hall, ou seja, fazendo o sistema finito na direção y de largura $L = Na$. Lembrando que na presença de campo magnético externo os operadores de translação não são dados pelo momento canônico. Seja o campo magnético perpendicular ao plano do cristal, descrito pelo potencial vetor no calibre de Landau $\mathbf{A} = -By\hat{\mathbf{x}}$. Para este sistema finito em y temos

$$|n', m\rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1(n-n')} e^{-i\alpha m(n-n')} |n, m\rangle, \quad (\text{B.8})$$

com $\alpha = eBa^2/\hbar$ adimensional, de tal forma que o Hamiltoniano fica escrito como

$$H = \sum_{n,n',m,m'}^{m,m' \leq N} t_{n,m,n',m'} e^{ik_x a(n-n')} e^{-i\alpha m(n-n')} |n,m\rangle \langle n,m| \quad (\text{B.9})$$

$$= t \sum_{n,m}^{m \leq N} [2\cos(k_x a - \alpha m) + 2] |n,m\rangle \langle n,m|. \quad (\text{B.10})$$

Veja que neste estágio desprezou-se a interação do campo magnético com o *spin* dos elétrons (termo de Zeeman nulo). Podemos ainda utilizar a invariância de calibre de \mathbf{A} e tomar o seu zero no centro do sistema $y \rightarrow y - t_0$ com $y_0 = (N+1)a/2$. Portanto

$$H = t \sum_{n,m}^{m \leq N} \{2\cos[k_x a - \alpha(m - (N+1)/2)] + 2\} |n,m\rangle \langle n,m|, \quad (\text{B.11})$$

veja que se $B = 0$ então $\alpha = 0$, e o Hamiltoniano se reduz à de uma fita de largura N com *hopping* apenas entre primeiros vizinhos. A Figura B.3 mostra a estrutura eletrônica para a fita (de largura $L = 40a$) na ausência ($\alpha = 0$) e presença ($\alpha = 0,03$) de campo magnético externo perpendicular ao plano da folha.

Podemos ver que ao atuar o campo magnético a dispersão dos elétrons é alterada, Figura B.3(a1) e (a2), onde temos um alargamento na dispersão próxima de $k_x = 0$. As Figuras B.3(b1) e (b2) mostram mais de perto o que ocorre com a dispersão na presença do campo externo, é possível observar a mudança de uma dispersão parabólica, para a existência de níveis de energia em k_x próximo de 0. O surgimento destes níveis é uma consequência do movimento orbital dos elétrons devido ao campo externo, formando estados ligados, sendo estes os níveis de Landau.

Outra consequência do aparecimento dos níveis de Landau é o surgimento de estados localizados nas bordas do sistema, sendo os mesmos com velocidade de grupo contrária. As Figuras B.3(c1) e (c2) mostram a dispersão de energia projetadas sob os orbitais dos três sítios mais próximos de cada borda (orbitais $|B_1\rangle$ e $|B_2\rangle$ respectivamente); a escala de cores da figura é dada pela relação $|\langle B_1|n, k\rangle|^2 - |\langle B_2|n, k\rangle|^2$, com n sendo o índice de banda. Veja que para campo nulo, Figura B.3(c1), não existem bandas com uma contribuição majoritária dos estados a borda. No entanto para $B \neq 0$, Figura B.3(c2), temos bandas advindas majoritariamente dos orbitais das bordas B_1 em azul e B_2 em vermelho. É interessante notar ainda, que a velocidade de tais elétrons ocupando estas bandas são contrárias, uma vez que $v \propto \partial_k E_k$, onde a derivada para a borda 1 é positiva enquanto que para a borda 2 é negativa.

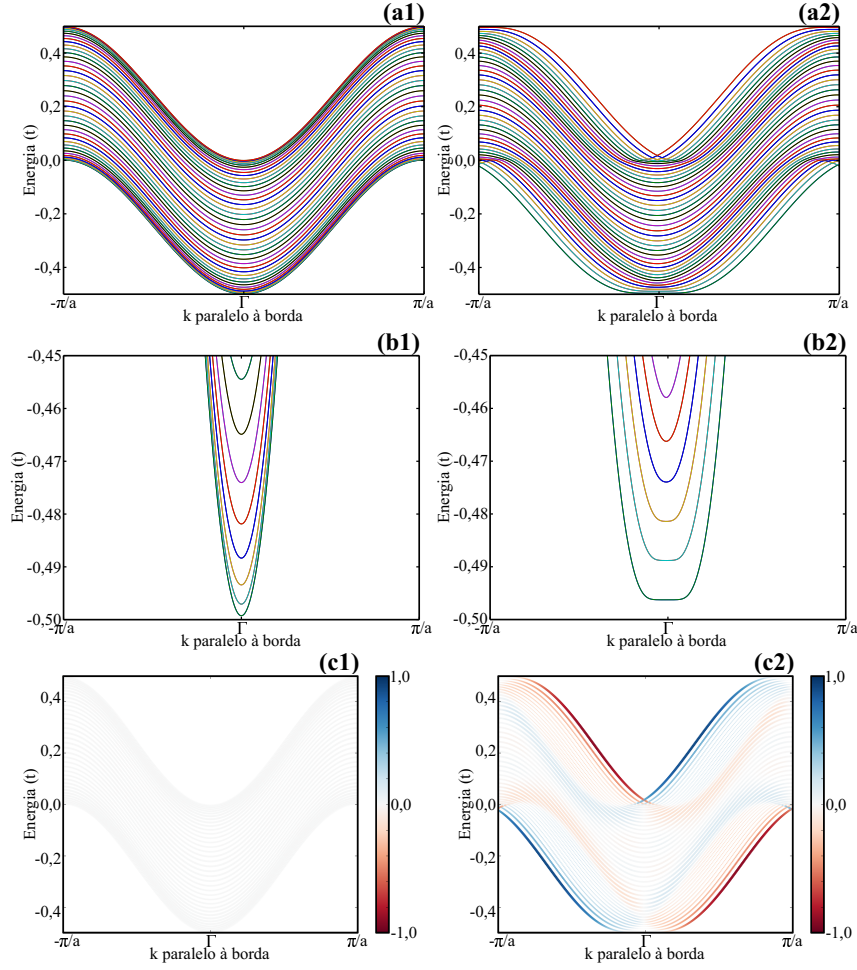


Figura B.3: (a) bandas de energia para uma fita de largura $40a$ na ausência (a1) e presença (a2) de campo magnético externo, (b) zoom das bandas mostrando os platos associados aos níveis de Landau. (c) Bandas projetadas sob os sítios das bordas 1 e 2 (B_1 e B_2), onde o tamanho de cada ponto é associado à contribuição $|\langle B_i | n, k \rangle|^2$ e a cor indica a localização em cada borda, i.e. $|\langle B_1 | n, k \rangle|^2 - |\langle B_2 | n, k \rangle|^2$.

B.2 Efeito Hall quântico de *spin*

Podemos introduzir também um modelo *tight-binding* para o efeito Hall quântico de *spin*. Vamos considerar um sistema 2D hexagonal com três orbitais na base como mostra a Figura B.4. Tal rede possui estrutura de treliça do tipo kagome, e portanto recebe o nome de rede de kagome. Veja que cada orbital possui quatro primeiros vizinhos.

Considerando interação apenas em primeiros vizinhos e *spin*-órbita intrínseco o Hamiltoniano fica escrito como

$$H = H_0 + H_{so}, \quad (\text{B.12})$$

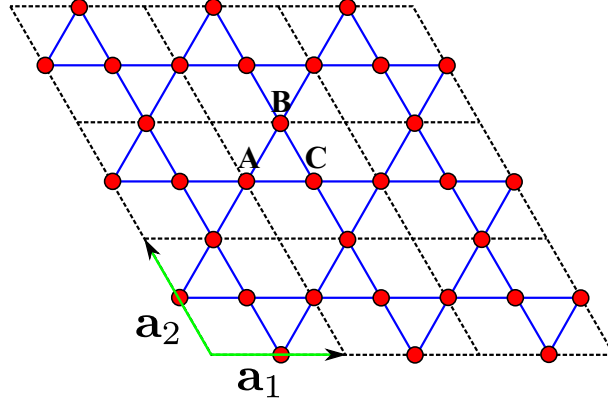


Figura B.4: Rede cristalina kagome, círculos vermelhos mostram os três sítios não equivalentes (A, B e C), onde as linhas tracejadas indicam a célula unitária, linhas contínuas (azul) indicam a ligação entre primeiros vizinhos, e em verde os vetores de rede.

onde cada termo é dado por

$$H_0 = t \sum_{\langle ije \rangle; \alpha} c_i^\dagger \sigma_0 c_j, \quad (\text{B.13})$$

$$H_{so} = i \lambda \sum_{ij} c_i^\dagger \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{d}_{kj} \times \mathbf{d}_{ik}) c_j. \quad (\text{B.14})$$

Veja que, $c_i^\dagger = (c_{i\uparrow}^\dagger, c_{i\downarrow}^\dagger)$ e $c_i = (c_{i\uparrow}, c_{i\downarrow})^T$, onde $c_{i\alpha}^\dagger$ e $c_{i\alpha}$ são os operadores de criação e aniquilação de um elétron no i -ésimo sítio com *spin* α ; $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ são as matrizes de Pauli para o *spin*, \mathbf{d}_{ij} os vetores que conectam o i -ésimo com o j -ésimo sítio. Ainda mais, $\langle i, j \rangle$ representa a somatória apenas sobre primeiros vizinhos, com t e λ os fatores de *hopping* e *spin*-órbita, respectivamente.

A estrutura de bandas para este sistema está mostrado na Figura B.5. Tomando $t = 0,05$ e $\lambda = 0$ na Figura B.5(a), observa-se que a estrutura de bandas é composta por uma dispersão linear no ponto K como a do grafeno, e ainda mais uma banda sem dispersão degenerada com a primeira no ponto Γ . A degenerescência de *spin* das bandas mostra que o sistema possui simetria de reversão temporal. No entanto, degenerescência adicional ocorre nos pontos K e Γ , de tal forma que os pares de bandas conectados por reversão temporal não estão separados uns dos outros por um *gap* finito. Tal condição não permite que P_Θ caracterize um invariante para este sistema (como descrito na Seção 2.3.4).

Fazendo o termo de *spin*-órbita não nulo, $\lambda = 0,003t$, observa-se uma abertura de *gap* de energia no ponto K (E_g^K) e no ponto Γ (E_g^Γ). Onde este *gap* separa os pares de bandas conectados por reversão temporal. Desta forma P_Θ deve caracterizar um invariante para este sistema. Se analisarmos a evolução dos centros de Wannier fixando a ocupação até E_g^K temos duas bandas ocupadas formando um par de bandas conectadas por operação de reversão temporal. Ao Hamiltoniano ser levado adiabaticamente através de um ciclo em k_y ,

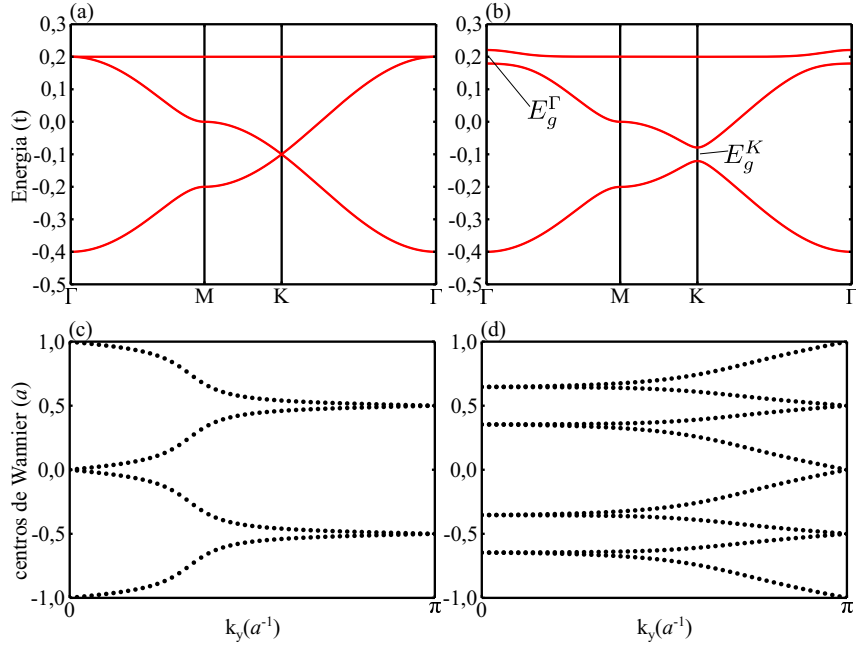


Figura B.5: Estrutura de bandas com $\lambda = 0$ (a) e $\lambda = 0,003t$ (b). Evolução dos centros de Wannier para as bandas ocupadas até o $gap E_g^K$ (c) e E_g^Γ (d) indicados em (b).

temos que a diferença da evolução dos centros equivale a um parâmetro de rede. Portanto o sistema encontra-se com o invariante topológico de reversão temporal $\mathbb{Z}_2 = 1$, ou seja, um regime dito não trivial. O mesmo vale para a ocupação até o $gap E_g^\Gamma$, onde agora temos dois pares de bandas conectados por reversão temporal, e somando a diferença da evolução dos centros de Wannier, obtém-se $\mathbb{Z}_2 = 1$. Desta forma o sistema fica caracterizado como topologicamente sendo um isolante não trivial nos $gaps E_g^K$ e E_g^Γ . Portanto é esperado que, com a formação de bordas em um sistema finito, ocorra o aparecimento de estados metálicos quirais.

Construindo então uma fita de largura $40a$ na direção \mathbf{a}_2 , e tomando por clareza as bordas da fita sendo simétricas, como mostra a Figura B.6(a). As Figuras B.6(b) e (c) mostram a estrutura de bandas projetadas nos orbitais de cada borda (Borda 1 e 2). Podemos observar que a estrutura eletrônica deste sistema apresenta estados metálicos (para os $gaps E_g^K$ e E_g^Γ) localizados nas bordas do sistema. Ainda mais estes estados metálicos possuem uma polarização de *spin*, no entanto a simetria de reversão temporal continua satisfeita. Veja também que para uma borda, os estados de *spin* diferentes possuem velocidades de grupo contrárias.

Portanto o modelo *tight-binding* para a rede de kagome, levando em consideração o efeito de interação *spin*-órbita, revela o sistema como sendo um isolante topologicamente não trivial.

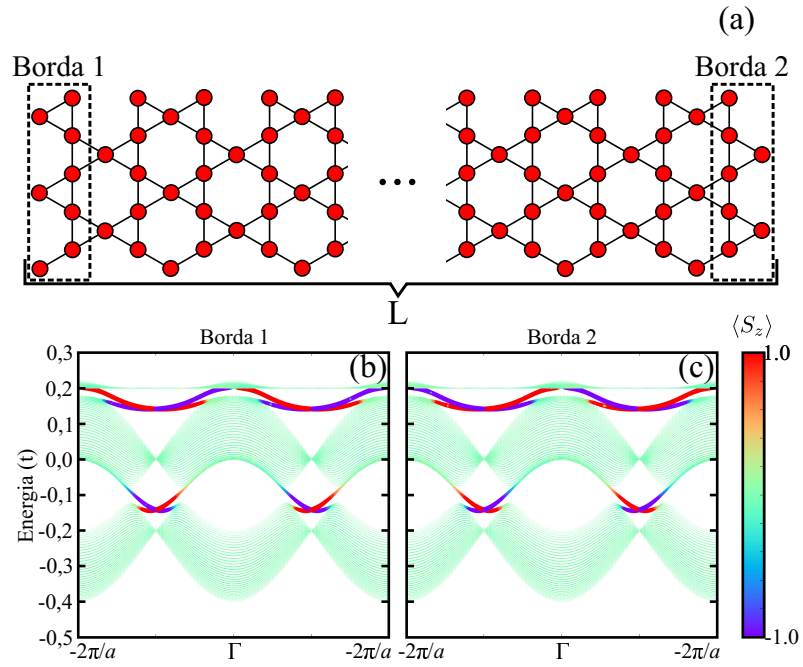


Figura B.6: Estrutura atômica de uma nano-fita de rede kagome (a). Estrutura de bandas com projeção ($|\langle B_i | n, k \rangle|^2$) sob estados da borda 1 (b) e borda 2 (c). O mapa de cores indica estados com $spin \uparrow$ (vermelho) e $spin \downarrow$ (azul), $|\langle \uparrow | n, k \rangle|^2 - |\langle \downarrow | n, k \rangle|^2$.

APÊNDICE C – Redes de Arquimedes

Neste apêndice incluímos uma descrição das redes de Arquimedes, com as coordenadas dos sítios de sua base e as representações irreduzíveis (IRREPs¹) dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Daqui em diante adotaremos as redes hexagonais com vetores de rede

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad (\text{C.1})$$

$$\mathbf{a}_2 = a\left(-\hat{\mathbf{x}}/2 + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}/2\right), \quad (\text{C.2})$$

e as redes quadradas com vetores de rede,

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad (\text{C.3})$$

$$\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}}. \quad (\text{C.4})$$

C.1 (3, 12²)

Esta é uma rede hexagonal se transformando de acordo com o grupo espacial $P6/mmm$ e com distância de primeiros (d) vizinhos relacionada com o parâmetro de rede (a),

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{3}+3}. \quad (\text{C.5})$$

¹acrônimo do inglês *irreducible representations*

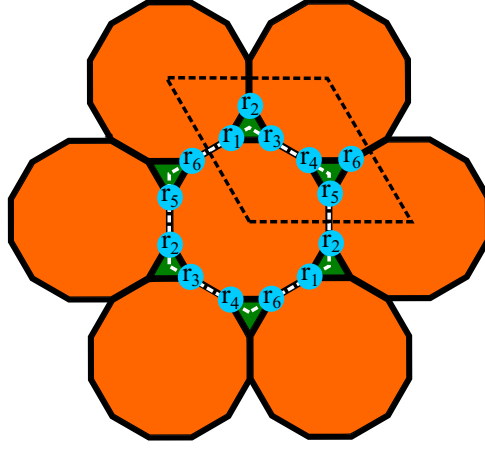


Figura C.1: Estrutura da rede $(3, 12^2)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede.

A rede possui 6 sítios na base (Figura C.1) de coordenadas

$$\mathbf{r}_1 = \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.6})$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(2\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.7})$$

$$\mathbf{r}_3 = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.8})$$

$$\mathbf{r}_4 = \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.9})$$

$$\mathbf{r}_5 = \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.10})$$

$$\mathbf{r}_6 = \frac{d(2\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}. \quad (\text{C.11})$$

Considerando em cada sítio orbitais com simetria azimutal, como os orbitais p_z , encontra-se as IRREPs nos pontos da zona de Brillouin

$$\Gamma^{p_z} = B_{2g} \otimes E_{1g} \otimes A_{2u} \otimes E_{2u};$$

$$M^{p_z} = 2B_{2g} \otimes B_{3g} \otimes 2A_u \otimes B_{1u};$$

$$K^{p_z} = A_1'' \otimes A_2'' \otimes 2E''.$$

C.2 (4, 6, 12)

Esta é uma rede hexagonal se transformando de acordo com o grupo espacial $P6/mmm$ e com distância de primeiros (d) vizinhos relacionada com o parâmetro de rede (a),

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{3(\sqrt{3}+1)}. \quad (\text{C.12})$$

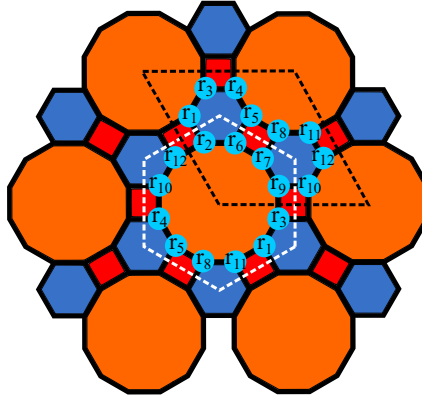


Figura C.2: Estrutura da rede (4, 6, 12). As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede.

A rede possui 12 sítios na base (Figura C.2) de coordenadas

$$\mathbf{r}_1 = \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(2\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.13})$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.14})$$

$$\mathbf{r}_3 = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(3\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.15})$$

$$\mathbf{r}_4 = \frac{d(2\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(3\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.16})$$

$$\mathbf{r}_5 = \frac{d(2\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(2\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.17})$$

$$\mathbf{r}_6 = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.18})$$

$$(\text{C.19})$$

$$\mathbf{r}_7 = \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.20})$$

$$\mathbf{r}_8 = \frac{d(2\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(2\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.21})$$

$$\mathbf{r}_9 = \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.22})$$

$$\mathbf{r}_{10} = \frac{d(2\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.23})$$

$$\mathbf{r}_{11} = \frac{d(3\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(2\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.24})$$

$$\mathbf{r}_{12} = \frac{d(3\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}. \quad (\text{C.25})$$

Considerando em cada sítio orbitais com simetria azimutal, como os orbitais p_z , encontra-se as IRREPs nos pontos da zona de Brillouin

$$\begin{aligned} \Gamma^{p_z} &= A_{1u} \otimes A_{2u} \otimes 2E_{2u} \otimes B_{1g} \otimes B_{2g} \otimes 2E_{1g}; \\ M^{p_z} &= 3A_u \otimes 3B_{1u} \otimes 3B_{2g} \otimes 3B_{3g}; \\ K^{p_z} &= 2A_1'' \otimes 2A_2'' \otimes 4E''. \end{aligned}$$

C.3 (4, 8²)

Esta é uma rede quadrada se transformando de acordo com o grupo espacial $P4/mmm$ e com distância de primeiros (d) vizinhos relacionada com o parâmetro de rede (a),

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}+1}. \quad (\text{C.26})$$

A rede possui 4 sítios na base (Figura C.3) de coordenadas

$$\mathbf{r}_1 = \frac{d}{2} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{2}+1)}{2} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.27})$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{d(\sqrt{2}+1)}{2} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{2} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.28})$$

$$\mathbf{r}_3 = \frac{d(\sqrt{2}+1)}{2} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(2\sqrt{2}+1)}{2} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.29})$$

$$\mathbf{r}_4 = \frac{2d(\sqrt{2}+1)}{2} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{2}+1)}{2} \frac{\mathbf{a}_2}{a}. \quad (\text{C.30})$$

Considerando em cada sítio orbitais com simetria azimutal, como os orbitais p_z , encontra-se

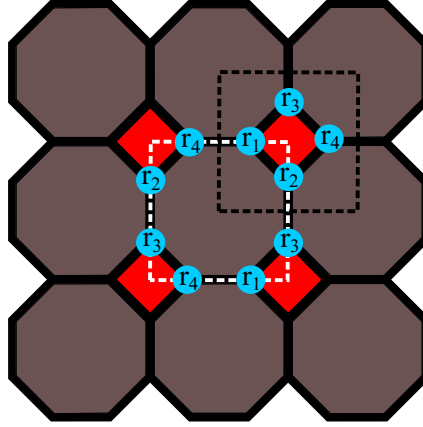


Figura C.3: Estrutura da rede $(4, 8^2)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede.

as IRREPs nos pontos da zona de Brillouin

$$\Gamma^{pz} = A_{2u} \otimes B_{2g} \otimes E_g;$$

$$X^{pz} = A_u \otimes B_{1u} \otimes 2B_{2g};$$

$$L^{pz} = A_{1u} \otimes B_{1u} \otimes E_g.$$

C.4 (3, 4, 6, 4)

Esta é uma rede hexagonal se transformando de acordo com o grupo espacial $P6/mmm$ e com distância de primeiros (d) vizinhos relacionada com o parâmetro de rede (a),

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{3}+3}. \quad (\text{C.31})$$

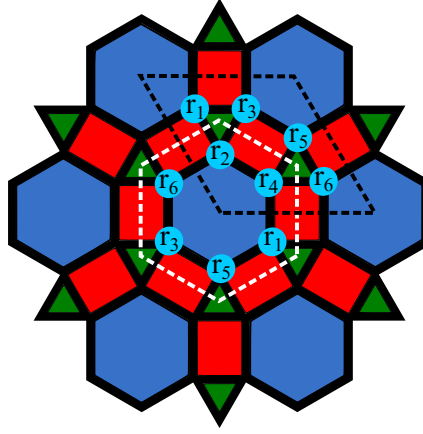


Figura C.4: Estrutura da rede (3, 4, 6, 4). As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede.

A rede possui 6 sítios na base (Figura C.4) de coordenadas

$$\mathbf{r}_1 = \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.32})$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{2d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.33})$$

$$\mathbf{r}_3 = \frac{d(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.34})$$

$$\mathbf{r}_4 = \frac{2d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.35})$$

$$\mathbf{r}_5 = \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.36})$$

$$\mathbf{r}_6 = \frac{d(\sqrt{3}+2)}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}. \quad (\text{C.37})$$

Considerando em cada sítio orbitais com simetria azimutal, como os orbitais p_z , encontra-se as IRREPs nos pontos da zona de Brillouin

$$\Gamma^{p_z} = B_{2g} \otimes E_{1g} \otimes A_{2u} \otimes E_{2u};$$

$$M^{p_z} = B_{2g} \otimes 2B_{3g} \otimes A_{1u} \otimes 2B_{1u};$$

$$K^{p_z} = A_1'' \otimes A_2'' \otimes 2E''.$$

C.5 (3, 6, 3, 6)

Esta é uma rede hexagonal se transformando de acordo com o grupo espacial $P6/mmm$ e com distância de primeiros (d) vizinhos relacionada com o parâmetro de rede (a),

$$d = \frac{a}{2}. \quad (\text{C.38})$$

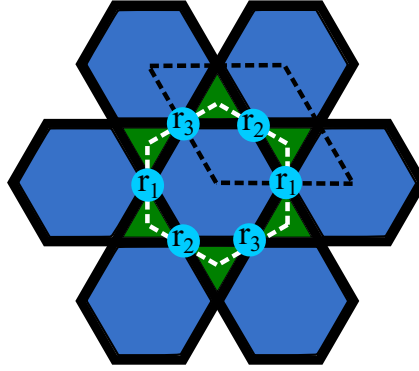


Figura C.5: Estrutura da rede (3, 6, 3, 6). As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede.

A rede possui 3 sítios na base (Figura C.4) de coordenadas

$$\mathbf{r}_1 = d \frac{\mathbf{a}_1}{a}, \quad (\text{C.39})$$

$$\mathbf{r}_2 = d \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.40})$$

$$\mathbf{r}_3 = d \frac{\mathbf{a}_1}{a} + d \frac{\mathbf{a}_2}{a}. \quad (\text{C.41})$$

Considerando em cada sítio orbitais com simetria azimutal, como os orbitais p_z , encontra-se as IRREPs nos pontos da zona de Brillouin

$$\Gamma^{p_z} = A_{2u} \otimes E_{2u};$$

$$M^{p_z} = B_{2g} \otimes B_{3g} \otimes B_{1u};$$

$$K^{p_z} = A_2'' \otimes E''.$$

C.6 $(3^4, 6)$

Esta é uma rede hexagonal se transformando de acordo com o grupo espacial $P6/m$ e com distância de primeiros (d) vizinhos relacionada com o parâmetro de rede (a),

$$d = \frac{a}{\sqrt{7}}. \quad (\text{C.42})$$

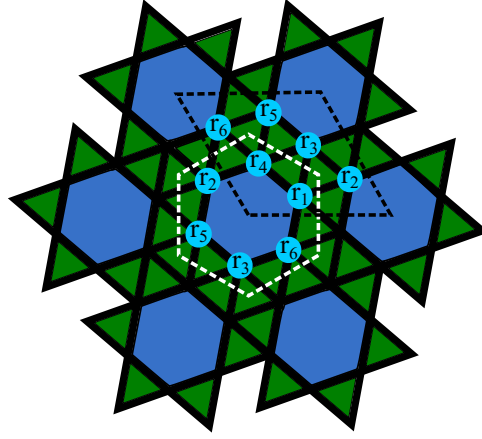


Figura C.6: Estrutura da rede $(3^4, 6)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede.

A rede possui 6 sítios na base (Figura C.6) de coordenadas

$$\mathbf{r}_1 = d \frac{3}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + d \frac{1}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.43})$$

$$\mathbf{r}_2 = d \frac{6}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + d \frac{2}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.44})$$

$$\mathbf{r}_3 = d \frac{5}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + d \frac{4}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.45})$$

$$\mathbf{r}_4 = d \frac{2}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + d \frac{3}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.46})$$

$$\mathbf{r}_5 = d \frac{4}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + d \frac{6}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.47})$$

$$\mathbf{r}_6 = d \frac{1}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_1}{a} + d \frac{5}{\sqrt{7}} \frac{\mathbf{a}_2}{a}. \quad (\text{C.48})$$

Considerando em cada sítio orbitais com simetria azimutal, como os orbitais p_z , encontra-se as IRREPs nos pontos da zona de Brillouin

$$\Gamma^{p_z} = B_g \otimes E_{1g} \otimes A_u \otimes E_{2u};$$

$$M^{p_z} = 3B_g \otimes 3A_u;$$

$$K^{p_z} = 2A'' \otimes 2E''.$$

C.7 $(3^2, 4, 3, 4)$

Esta é uma rede quadrada se transformando de acordo com o grupo espacial não simórfico $P4/mbm$ e com distância de primeiros (d) vizinhos relacionada com o parâmetro de rede (a),

$$d = \frac{a}{\sqrt{2 + \sqrt{3}}}. \quad (\text{C.49})$$

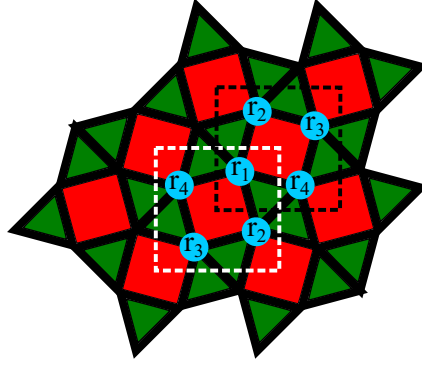


Figura C.7: Estrutura da rede $(3^2, 4, 3, 4)$. As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede.

A rede possui 4 sítios na base (Figura C.7). Definindo $\theta_{\pm} = \sqrt{2 \pm \sqrt{3}}$ as coordenadas dos sítios são escritas como

$$\mathbf{r}_1 = \frac{d}{4}(\theta_+ - \theta_-) \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{4}(\theta_+ + \theta_-) \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.50})$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{d}{4}(\theta_+ + \theta_-) \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{4}(3\theta_+ + \theta_-) \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.51})$$

$$\mathbf{r}_3 = \frac{d}{4}(3\theta_+ + \theta_-) \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{4}(3\theta_+ - \theta_-) \frac{\mathbf{a}_2}{a}, \quad (\text{C.52})$$

$$\mathbf{r}_4 = \frac{d}{4}(3\theta_+ - \theta_-) \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{4}(\theta_+ - \theta_-) \frac{\mathbf{a}_2}{a}. \quad (\text{C.53})$$

No ponto Γ tal grupo espacial é isomórfico ao grupo pontual D_{4h} . Considerando em cada sítio orbitais com simetria azimutal, como os orbitais p_z , encontra-se as IRREPs, nos pontos da zona de Brillouin

$$\Gamma^{p_z} = E_g \otimes A_{2u} \otimes B_{1u};$$

$$X^{p_z} = B_{2g} \otimes B_{3g} \otimes A_u \otimes B_{1u};$$

$$M^{p_z} = E_g \otimes A_{1u} \otimes B_{2u}.$$

C.8 ($3^3, 4^2$)

Esta é uma rede oblíqua com grupo espacial $Cmmm$ e vetores de rede

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad (\text{C.54})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{b\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{b\sqrt{2+\sqrt{3}}}{2}\hat{\mathbf{y}}, \quad (\text{C.55})$$

com $b = a\sqrt{2+\sqrt{3}}$, e distancia de primeiros vizinhos

$$d = a. \quad (\text{C.56})$$

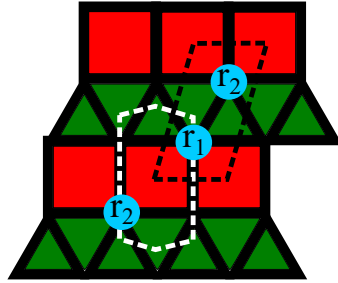


Figura C.8: Estrutura da rede ($3^3, 4^2$). As linhas pontilhadas pretas delimitam a célula unitária utilizada, enquanto as brancas a célula de Wigner-Seitz. Os círculos azuis indicam os sítios da rede.

A rede possui 6 sítios na base (Figura C.8) de coordenadas

$$\mathbf{r}_1 = \frac{d}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2} \right) \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{2+\sqrt{3}} \frac{\mathbf{a}_2}{b}$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{d}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2-\sqrt{3}}}{2} + \frac{2\sqrt{2-\sqrt{3}}}{\sqrt{2+\sqrt{3}}} \right) \frac{\mathbf{a}_1}{a} + \frac{d}{\sqrt{2+\sqrt{3}}} \left(\sqrt{2+\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2+\sqrt{3}}} \right) \frac{\mathbf{a}_2}{b}.$$

Considerando em cada sítio orbitais com simetria azimutal, como os orbitais p_z , encontra-se as IRREPs nos pontos da zona de Brillouin

$$\Gamma^{p_z} = B_{3g} \otimes B_{1u};$$

$$Y^{p_z} = B_{3g} \otimes B_{1u};$$

$$H^{p_z} = B_g \otimes A_u.$$

APÊNDICE D – Lista de Produções Bibliográficas e Conquistas

Abaixo seguem algumas conquistas alcançadas durante a realização do doutorado e escrita da tese.

D.1 Artigos vinculados à tese

1. **F. Crasto de Lima**; Gerson J. Ferreira ; R. H. Miwa. *Tuning the topological states in metal-organic bilayers*. PHYSICAL REVIEW B, v. 96, p. 115426, (2017).
2. **F. Crasto de Lima**; Gerson J. Ferreira; R. H. Miwa. *Quantum anomalous Hall effect in metal-bis(dithiolene), magnetic properties, doping and interfacing graphene*. PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, v. 20, p. 22652, (2018).
3. **F. Crasto de Lima**; Gerson J. Ferreira; R. H. Miwa. *Layertronic control of topological states in multilayer metal-organic frameworks*. JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, v. 150, p. 234701, (2019).
4. **F. Crasto de Lima**; Gerson J. Ferreira; R. H. Miwa. *Topological flat band, Dirac fermions and quantum spin Hall phase in 2D Archimedean lattices*. PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, v. 21, p. 22344, (2019).
5. **F. Crasto de Lima**; Gerson J. Ferreira; R. H. Miwa. *Orbital Pseudospin-Momentum Locking in Two-Dimensional Chiral Borophene*. NANO LETTERS, v. 19, p. 6564, (2019).
6. **F. Crasto de Lima**; Gerson J. Ferreira. *High-degeneracy points protected by site-permutation symmetries*. PHYSICAL REVIEW B, v. 101, p. 041107, (2020).

7. **F. Crasto de Lima**; R. H. Miwa. *Engineering Metal-spry Dirac Bands on the Oxidized SiC Surface*. NANO LETTERS, v. 20, p. 3956, (2020).

D.2 Artigos produzidos em colaboração

1. B. M. de Resende; **F. Crasto de Lima**; R. H. Miwa; E. Vernek; Gerson J. Ferreira. *Confinement and fermion doubling problem in Dirac-like Hamiltonians*. PHYSICAL REVIEW B, v. 96, p. 161113, (2017).
2. Wei Li; Fernando P. Sabino; **F. Crasto de Lima**; Tianshi Wang; R. H. Miwa; Anderson Janotti. *Large disparity between optical and fundamental band gaps in layered*. PHYSICAL REVIEW B, v. 98, p. 165134, (2018).
3. **F. Crasto de Lima**; R. H. Miwa; E. S. Morell. *Double flat bands in kagome twisted bilayers*. PHYSICAL REVIEW B, v. 100, p. 155421, (2019).
4. Shouvik Chatterjee; Shoaib Khalid; H. S. Inbar; Aranya Goswami; **F. Crasto de Lima**; Abhishek Sharan; F. P. Sabino; T. L. Brown-Heft; Yu-Hao Chang ; A. V. Fedorov; Dan Read; Anderson Janotti; C. J. Palmstrøm. *Weak antilocalization in quasi-two-dimensional electronic states of epitaxial LuSb thin films*. PHYSICAL REVIEW B, v. 99, p. 125134, (2019).
5. J. E. Padilha; R. B. Pontes; **F. Crasto de Lima**; R. Kagimura; R. H. Miwa. *Graphene on the oxidized SiC surface and the impact of the metal intercalation*. CARBON, v. 145, p. 603, (2019).
6. Andrea Leon ; J. González; **F. Crasto de Lima**; Jose Mejia; E. S. Morell. *Strain-induced phase transition in CrI₃ bilayers*. 2D Materials, v. 7, p. 035008, (2020).

D.3 Viagem de estudos

- (2018) 6 meses no *Department of Materials Science and Engineering* da *University of Delaware*, Estados Unidos, sob orientação do Prof. Anderson Janotti.
- (2019) 2 semanas no *Departamento de Física* da *Universidad Técnica Federico Santa María*, Chile, sob orientação do Prof. Eric Suarez Morell.

D.4 Apresentação de trabalhos e participação em eventos

- (2019) Apresentação: *Tuning Topological States in 2D Metal-Organic Multilayers*, 7º Encontro INCT Nanomateriais de Carbono, São Paulo - SP
- (2019) Participação: *Advanced Studies School - Numerical Renormalization Group*, Uberlândia - MG
- (2017) Apresentação: Estados topológicos em bicamadas de organometálicos, X Semanda da Física, Uberlândia - MG.
- (2016) Apresentação: *Metallic nanolines ruled by grain boundaries in graphene: an ab initio study* XV Brazilian Materials Research Society Meeting, Campinas - SP.

D.5 Prêmios destaques e entrevistas

- (2020) Prêmio: *Outstanding Reviewer Award*, IOP - Journal of Physics: Condensed Matter.
- (2020) F. Crasto de Lima. Entrevista para Universidade Federal de Uberlândia: Aluno de doutorado da UFU recebe prêmio internacional. <http://www.comunica.ufu.br/noticia/2020/05/aluno-de-doutorado-da-ufu-recebe-premio-internacional>
- (2020) F. Crasto de Lima. TV Paranaíba: Aluno de doutorado da UFU recebe prêmio internacional. <https://www.youtube.com/watch?v=8NjzM-CqMWM>.
- (2019) PADILHA, J. E. ; PONTES, R. B. ; F. Crasto de Lima ; KAGIMURA, R. ; R. H. Miwa. Artigo em destaque: Controlando as propriedades eletrônicas de grafeno sobre carbetto de silício. <https://www.sbpmat.org.br/pt/artigo-em-destaque-controlando-as-propriedades-eletronicas-de-grafeno-sobre-silicio/>
- (2017) F. Crasto de Lima; G. J. Ferreira ; MIWA, R. H. . Artigo em destaque: Tuning the topological states in metal-organic bilayers. <https://journals.aps.org/prb/kaleidoscope/prb/96/11/115426>