
Férmions de Dirac e de Weyl em NiTe_2

Marcos Garcia de Oliveira Júnior



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Uberlândia

Marcos Garcia de Oliveira Júnior

Férmions de Dirac e de Weyl em NiTe_2

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

Área de Concentração: Condensed Matter Physics

Orientador: Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt

Uberlândia

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

O48
2025

Oliveira Júnior, Marcos Garcia de, 1987-
Férmions de Dirac e Weyl em NiTe_2 [recurso eletrônico] /
Marcos Garcia de Oliveira Júnior. - 2025.

Orientador: Tomé Mauro Schmidt.

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

Modo de acesso: Internet.

DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.424>

Inclui bibliografia.

1. Física. I. Schmidt, Tomé Mauro, 1965-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Física. III.
Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Defesa de Doutorado				
Data:	Dezoito de junho de 2025	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	12:04
Matrícula do Discente:	11913FIS004				
Nome do Discente:	Marcos Garcia de Oliveira Junior				
Título do Trabalho:	Férmions de Dirac e de Weyl em NiTe2				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Sistemas Nanoestruturados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Gerson Ferreira Junior - INFIS/UFU, José Cândido Xavier - INFIS/UFU, Pedro Paulo de Mello Venezuela - UFF, Rogério José Baierle - UFSM e Tomé Mauro Schmidt - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Tomé Mauro Schmidt, 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 **José Candido Xavier, Professor(a) do Magistério Superior**, em 25/06/2025, às 11:40, 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 25/06/2025, às 13:19, 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 **Gerson Ferreira Junior, Professor(a) do Magistério Superior**, em 25/06/2025, às 14:11, 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 **Tome Mauro Schmidt, Membro de Comissão**, em 26/06/2025, às 10:03, 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 **Rogério José Baierle, Usuário Externo**, em 08/07/2025, às 14:13, 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 **6452606** e o código CRC **6E15223E**.

Dedico este trabalho, com sincera gratidão e profundo respeito, ao meu orientador, Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt, cuja orientação firme e sensata guiou-me com sabedoria, ajudando-me a manter a coesão e a clareza ao longo de toda esta jornada.

Expresso minha estima ao meu amigo, Dr. Augusto de Lelis Araújo, por estar presente nos momentos cruciais, oferecendo auxílio e palavra certa quando mais precisei.

Aos meus pais, que me concederam o dom da vida e cujos exemplos de coragem e entrega moldaram minha trajetória, dedico este trabalho com carinho. À minha mãe, Wanderléa, em especial, ofereço esta conquista como retribuição ao amor incondicional, à serenidade e aos cuidados que sempre me proporcionou.

Dirijo também minha dedicação aos meus irmãos e sobrinhos, pilares da minha história, com um afeto especial à minha sobrinha, Livia Liz, cuja presença constante me presenteia com alegria genuína, orgulho e esperança renovada.

À minha avó Perpétua, cuja ausência física não apagou sua presença viva em mim — sua ternura, pureza e sabedoria simples continuam a ser faróis na minha forma de ver o mundo.

Agradeço, por fim, aos amigos leais que, em tantos caminhos e encruzilhadas, sempre estiveram dispostos a orientar-me e indicar-me atalhos generosos.

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, à CAPES, à FAPEMIG e ao CNPq pelo suporte financeiro concedido, essencial para a realização deste trabalho, sem o qual muitos dos avanços aqui presentes não seriam possíveis.

Agradeço à Universidade Federal de Uberlândia (UFU) por proporcionar o ambiente acadêmico e estrutural necessário, cujas instalações e recursos viabilizaram o desenvolvimento desta pesquisa.

Expresso minha profunda gratidão ao meu orientador, Prof^o. Dr. Tomé Mauro Schmidt, por compartilhar generosamente seu tempo, seu vasto conhecimento e sua orientação cuidadosa ao longo desta jornada.

Aos meus pais, irmãos e demais familiares, agradeço pelo apoio incondicional, pelo afeto constante e pela força que me sustentaram nos momentos de dúvida e cansaço.

Aos meus amigos, agradeço não só pelos sorrisos e momentos leves, mas também pela troca de saberes, pela escuta atenta e pelo incentivo contínuo ao longo desta caminhada.

*"Há mais coisas entre o céu e a terra do que sonha nossa vã filosofia."
(Hamlet - Shakespeare)*

Resumo

Atualmente, os DMTs (Dicalcogenetos de Metais de Transição) despertam grande interesse no campo da pesquisa em matéria condensada. Esse interesse é especialmente relevante quando se trata de materiais nos quais pontos de Dirac podem ser observados. Embora o NiTe_2 seja um DMT pouco estudado, algumas de suas características já são conhecidas, tais como: supercondutividade, efeito hall planar, magnetoresistência negativa e transporte anisotrópico. No entanto, nos estudos recentes, ainda não foram relatados resultados referentes à presença ou ausência de semimetais de Weyl. O NiTe_2 pertence ao grupo de simetria D_{3d} e possui simetria de inversão. Uma de suas características peculiares é a presença de um nó de Dirac próximo ao nível de Fermi. Neste trabalho, por meio da quebra da simetria de inversão, mostraremos que pontos de Weyl emergem no material. Para alcançar isso, realizamos a quebra da simetria de inversão através do deslocamento dos átomos de níquel na direção Z, que é equivalente a aplicar um campo elétrico nesta direção. Com este deslocamento o sistema passa a possuir simetrias compostas pelo grupo C_{3v} . Com a quebra natural da simetria de inversão imposta pelo empilhamento, foram encontrados 14 pares de Weyls localizados na primeira zona de Brillouin.

Palavras-chave: Semimetal de Weyl. DMT. Quebra de Simetria de Inversão. Quebra de Simetria de Reversão Temporal .

Abstract

At present, TMDs (Transition Metal Dichalcogenides) are of great interest in the field of condensed matter research. This interest is particularly relevant when it comes to materials where Dirac points can be observed. Although NiTe₂ is an underexplored TMD, some of its characteristics are already known, such as superconductivity, planar Hall effect, negative magnetoresistance, and anisotropic transport. However, recent studies have not yet reported results regarding the presence or absence of Weyl semimetals. NiTe₂ belongs to the $D3d$ symmetry group and has inversion symmetry. One of its peculiar features is the presence of a Dirac node near the Fermi level. In this work, through the breaking of inversion symmetry, we will show that Weyl points emerge in the material. To achieve this, we broke the inversion symmetry by displacing the nickel atoms in the Z direction, which is equivalent to applying an electric field in this direction. With this displacement, the system begins to exhibit symmetries composed by the $C3v$ group. With the natural breaking of inversion symmetry imposed by stacking, 14 pairs of Weyls were found in the first Brillouin zone.

Keywords: Weyl/Dirac Semimetal. TMD. Inversion Symmetry break. Reversion Time Symmetry break..

Lista de ilustrações

Figura 1	– Um cone de <i>Dirac</i> (DCP - do inglês " <i>Dirac Cone Point</i> ") pode tornar-se nós de <i>Weyl</i> com quiralidade oposta, seja por quebra de simetria de reversão temporal (TRB - Time Reversal Symmetry Broken), seja por quebra de simetria de inversão (ISB - Inversion Symmetry Broken)	28
Figura 2	– Semimetais de <i>Weyl</i> Tipo I e Tipo II em relação à superfície de Fermi — adaptado de (1). No Tipo I, os nós de <i>Weyl</i> se situam no mesmo plano de energia e a invariância de Lorentz é mantida. No Tipo II, essa invariância é rompida devido à inclinação dos cones, e os nós aparecem como pontos de transição entre regiões de elétrons e lacunas. Essa transição está associada a um valor crítico do parâmetro γ , conforme discutido no Capítulo 3.	29
Figura 3	– Um semimetal de <i>Weyl</i> possui arcos de Fermi em sua superfície, conectando projeções de dois nós de <i>Weyl</i> com quiralidade oposta. Cada nó se comporta como um monopolo de fluxo de Berry no espaço recíproco.	29
Figura 4	– Quebra da degenerescência de estados pela presença do acoplamento spin-órbita e regras de seleção óptica.	33
Figura 5	– Processo de formação de um éxciton em TMDs.	34
Figura 6	– Geometria Cristalina de NiTe_2 (VESTA)	40
Figura 7	– Imagem gerada em python para representar uma esfera, ou seja, uma imagem sem "buracos" que, relativo a um grupo topológico como o Genus \mathbf{G} é igual a 0.	58
Figura 8	– Imagem gerada em python para representar um toro, ou seja, uma imagem com um "buraco" central que, relativo a um grupo topológico como o Genus \mathbf{G} , é igual a 1.	59
Figura 9	– Estrutura eletrônica do sistema NiTe_2 , onde: a) Representação sem spin-órbita e b) com o acoplamento spin-órbita. O ponto de Dirac se encontra entre Γ e A	83
Figura 10	– Caminho usado para varredura da primeira zona de Brillouin dentro da rede hexagon do sistema NiTe_2	84

Figura 11 – Ponto de Dirac (DP) para a estrutura de bandas considerando os orbitais atômicos dos átomos de Níquel (Ni) e Telúrio (Te) antes e após a ativação do acoplamento spin-órbita (SO). Além dessa região ter uma aproximação muito mais significativa do ponto de Dirac é, também, possível ver a inversão de bandas na presença de SOC, mas ainda mantendo o cruzamento que forma o DP.	85
Figura 12 – Análise de simetria de Inversão, onde a estrutura de banda da sistema de $NiTe_2$ foi analisada tanto na região positiva quanto negativa, de ΓA . O eixo y representa a energia em eV e, o eixo x, corresponde ao caminho usado na zona de Brillouin.	86
Figura 13 – Orbitais (s, p e d) do sistema $NiTe_2$	87
Figura 14 – Hipercone de Dirac plotado em 3D no plano $k_y - k_z$	88
Figura 15 – Hierarquia dos níveis de energia derivada do orbital p nos pontos $\Gamma e A$ mostrando os gaps de banda invertidos (IBG), pontos de Dirac (BDP) e estados topológicos. As irreps. Γ_i^\pm e A_i^\pm rotulam a simetria dos estados e \pm está relacionado à paridade. Plot da figura na região entre $\Gamma(0.0, 0.0, 0.0) - A(0.0, 0.0, 0.5)$ por meio de cálculos feitos pelo software <i>Quantum Espresso</i>	89
Figura 16 – Representação dos orbitais (p_x , p_y e p_z) para as diferentes posições de Ni na direção de z.	90
Figura 17 – Orbitais s, p e d representados para o sistema de $NiTe_2$ após a quebra de simetria de inversão. As energias e a região no espaço momento são deslocadas, como esperado, conforme se altera a posição do átomo de níquel, assim, a representação dos Weyls não só amplia a diferença de energia entre eles, mas altera o valor da energia onde se encontram.	91
Figura 18 – As representações irreduzíveis (IRREPs) relevantes para a caracterização de cruzamentos de bandas nos materiais analisados pertencem ao grupo pontual $D3d$ — tanto em sua forma simples quanto dupla — e ao seu subgrupo $C3v$. Essas representações são fundamentais para identificar simetrias que permitem ou proíbem degenerescências nos espectros eletrônicos, especialmente em pontos de alta simetria da zona de Brillouin (2).	92
Figura 19 – Representação dos hipercones de Weyl, originados pela quebra da simetria de inversão sobre o ponto de Dirac entre $\Gamma - A$. Para obtermos a figura, usamos um intervalo em torno do ponto de Dirac $k_z = (0.35 - 0.36) \cdot a$, assim como, o valor de k_y foi variado de $-0.005 \cdot a$ a $0.005 \cdot a$, k_x foi mantido fixo em 0.	93

- Figura 20 – Imagem ilustrativa para entender o comando **KCUBE_bulk**, de forma a representar a primeira zona de *Brillouin* com os pontos de alta simetria da rede Hexagonal. As tabelas representam, respectivamente, a primeira zona de Brillouin completa (azul) - centrada em gamma. um quarto da primeira zona de Brillouin (vermelha). Relação dos vectores \vec{K}_1 , \vec{K}_2 e \vec{K}_3 . E, os vetores, \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 ; estão representados na unidade da rede recíproca $\left(\frac{1}{\text{\AA}}\right)$. Para varrer toda a primeira zona de *Brillouin* e buscar os nós de *Weyl* ali, usamos a configuração da tabela azul da imagem. 94
- Figura 21 – Localização, energia e quiralidade, para cada um dos 28 pontos de Weyl presentes no bulk de NiTe_2 para $\Delta z = 0.05a$. Os WPs 1 a 4 são relativos aos pontos de Dirac, enquanto os WPs 5 a 28 originam-se do toque de bandas em virtude da distorção do campo cristalino. 95
- Figura 22 – Nós de *Weyl* dispersos na superfície da primeira zona de Brillouin com centro focado em $\bar{\Gamma}$. a) Plot dos nós de Weyl em coordenadas K_1 e K_2 . b) Plot dos nós de Weyl em função dos parâmetros de rede a , b e c e com respeito às simetrias C_3 e σ_v correspondentes ao Grupo Pontual C_{3v} . Os pontos mais internos representam aos nós de *Weyl* que estão na região de energia de ≈ -0.98 eV e, os mais externos, são aqueles localizados próximo do nível de energia de ≈ -1.66 eV. 97
- Figura 23 – Surgimento dos 2 conjuntos de pares de nodos em função do deslocamento ΔZ aplicado sobre o átomo de Ni. Nos quadros superiores, a cor interna de cada círculo indica diferentes valor de k_z , além de fazer referência as posições indicadas na figura 21. Os quadros central e inferior, mostram o processo de formação dos nodos adicionais, por meio do toque das bandas em função da distorção do campo cristalino. 98
- Figura 24 – Curvatura de Berry sobre os nós de Weyl encontrados na varredura da primeira zona de Brillouin pela ferramenta *wannier_tools*. a,d) Fluxo da curvatura de Berry sobre o plano $k_x k_y$ da ZB do bulk de NiTe_2 para diferentes valores de k_z , os círculos azuis e vermelhos indicam as quiralidades -1 (sumidouro) e +1 (fonte) respectivamente. 99
- Figura 25 – (a,d) Fluxo da curvatura de Berry sobre o plano $k_x k_y$ da ZB do bulk de NiTe_2 para diferentes valores de k_z , os círculos azuis/ciano e vermelhos/magenta indicam a posição dos pontos de Weyl de quiralidades -1 (sumidouro) e +1 (fonte), respectivamente. 100

- Figura 26 – Aproximação de bandas conforme se amplia o deslocamento do átomo de níquel na direção z . A degenerescência das bandas é quebrada e as bandas se aproximam até formar um novo nó de *Weyl*, assim, dentro da região do *bulk*, as demais bandas formam novos nós de *Weyl* que, mesmo antes não representando pontos de *Dirac*, foram criados pelo toque desse deslocamento das bandas devido o reposicionamento do átomo de níquel. A diferença de energia entre as bandas também aumenta, proporcionalmente, ao aumento do deslocamento do átomo de níquel na direção \hat{z} . O range de energia energia para cada um dos plots é de $\epsilon - \epsilon_f = 0.02 \text{ eV}$. A figura representa a aproximação dos pontos de *Weyl* 1 e 4 encontrados na tabela da figura 21 . . 101
- Figura 27 – Imagem relativa à superfície varrida para encontrar arcos de Fermi. DP representa o ponto de Dirac original (relativo ao pristino e sob o nível de Fermi) em sua posição na rede hexagonal para fins de orientação. O caminho usado para buscar nós de Weyl está entre os pontos de alta simetria Γ , M e K . . . 102
- Figura 28 – Projeção dos estados de Superfície para o empilhamento de NiTe_2 ($\Delta z = 0.05a$) ao longo da direção $[001]$, indicando a possível presença de arcos para as energias de Fermi correspondentes ao WPs adicionais (-0.9 eV e -1.4 eV). Em cada quadro, as esferas cinzas denotam WPs não atrelados a correspondente energia de Fermi. 103

Lista de tabelas

Tabela 1	– Tabela de caracteres para o grupo de simetria D_{3d} (3).	37
Tabela 2	– Vetores de Rede	40
Tabela 3	– Ângulos de Rede	40
Tabela 4	– Coordenadas atômicas do sistema NiTe_2	40

Sumário

1	INTRODUÇÃO	25
2	SEMIMETAIS DE WEYL E DMT	27
2.1	Semimetais de <i>Weyl</i>	27
2.1.1	Descoberta dos Semimetais de <i>Weyl</i>	31
2.1.2	Anomalia Quiral	31
2.1.3	Estrutura de Banda dos Dicalcogenetos de Metais de Transição	33
2.2	O Dicalcogeneto de Metal de Transição NiTe_2	36
2.2.1	Grupo de Simetria de NiTe_2	36
2.2.2	Distribuição Eletrônica de NiTe_2	37
2.2.3	Informações Físicas sobre o NiTe_2	38
3	MÉTODOS	41
3.1	DFT (Density Functional Theory)	41
3.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	43
3.1.2	Teoremas de Hohenberg e Kohn	44
3.1.3	Equações de Kohn-Sham	46
3.1.4	Aproximações usadas para cálculo do potencial e energia de troca e correlação	52
3.1.5	PAW Method	56
3.2	VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)	56
3.3	Topologia	57
3.3.1	Fase de Berry	60
3.3.2	Modelo para Semimetais de Dirac	67
3.3.3	Modelo de Semimetais de Weyl por McCormick et al.	72
3.3.4	Anomalia Quiral	73
4	RESULTADOS	81
4.1	Estrutura de Banda de NiTe_2	81

4.1.1	Formação dos pontos de <i>Dirac</i> em NiTe_2	88
4.1.2	Determinação da Estrutura de Bandas com quebra de simetria de Inversão .	90
4.1.3	Identificação dos pontos de Weyl	93
4.1.4	Gráficos das posições relativas aos <i>Weyls</i> Points	96
5	CONCLUSÃO	105
	Referências	107

APPENDIX 115

APPENDIX A	– DESENVOLVIMENTO DE EQUAÇÕES	117
A.1	Operadores de Simetria de Inversão e Reversão Temporal	117
A.1.1	Operador de Inversão/Paridade	117
A.1.2	Operador de Reversão Temporal	122
A.2	Equação de Dirac/Weyl	133
A.2.1	Dedução da equação de Dirac	133
A.2.2	A solução de Weyl	143

Certifico que obtive todas as permissões legais do(s) proprietário(s) de cada material protegido por direitos autorais de terceiros incluído(s) em minha tese, e que sua(s) permissão (ões) permitem a disponibilidade, como depósito em bibliotecas digitais públicas.

Marcos Garcia de Oliveira Júnior

Introdução

Férmions de Weyl emergem como soluções da equação de Dirac no limite de massa nula, apresentando quiralidade definida e comportando-se como constituintes fundamentais em teorias quânticas de campos relativísticas (4). Embora tenham sido propostos no contexto de altas energias, sua detecção direta em experimentos com partículas permanece desafiadora. A descoberta de semimetais de Weyl em cristais como o TaAs revolucionou esse cenário ao permitir a realização desses férmions como quase-partículas em sólidos (5).

Tais materiais apresentam pontos de Weyl — degenerescências entre bandas de condução e valência — com quiralidade associada e topologia não trivial. Em 2015, Soluyanov et al. propuseram a existência de uma nova classe: os semimetais de Weyl tipo II, nos quais os cones de Dirac são inclinados de tal forma que há quebra da invariância de Lorentz e formação de superfícies de Fermi abertas (6).

Entre os materiais promissores para abrigar tais fases exóticas estão os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), de fórmula geral TX_2 ($T = Pd, Pt, Ni$; $X = Se, Te$). Esses compostos em camadas têm sido amplamente estudados por suas propriedades eletrônicas e estruturais peculiares, com aplicações em optoeletrônica (7), catálise (8), spintrônica (9) e valleytronics (10).

Nos semimetais tipo II, a inclinação pronunciada dos cones leva à coexistência de elétrons e lacunas com mesma quiralidade em superfícies de Fermi sobrepostas. Essa topologia permite a manifestação de fenômenos quânticos singulares, como o tunelamento de Klein (11), transporte elétrico anisotrópico (12), e a anomalia quiral que resulta em magnetoresistência negativa dependente da orientação dos campos elétrico e magnético (13).

Dentro desse contexto, o composto $NiTe_2$ tem se destacado por apresentar cones de Dirac tipo II extremamente próximos do nível de Fermi ($\pm 0,02\text{eV}$), em contraste com materiais análogos como $PdTe_2$ ($0,5\text{eV}$), $PtTe_2$ ($0,8\text{eV}$) e $PtSe_2$ ($1,2\text{eV}$) (14). Cálculos de estrutura de bandas e oscilações quânticas confirmam sua natureza topológica (15), enquanto medidas de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES) revelam estados de superfície característicos (16).

O objetivo desta tese é investigar, de maneira abrangente, as propriedades eletrônicas, topológicas e de transporte do $NiTe_2$. Utilizando métodos *ab initio*, cálculos de invariantes topológicos e análise de acoplamento spin-órbita, buscamos compreender os mecanismos físicos que

estabilizam os cones de Dirac tipo II e explorar seu potencial para aplicações em tecnologias quânticas emergentes.

Semimetais de Weyl e DMT

2.1 Semimetais de Weyl

Em 1929, Hermann Weyl propôs uma solução da equação de Dirac para férmions de massa nula, introduzindo o conceito de férmions de Weyl (17). Por décadas, especulou-se que os neutrinos poderiam ser candidatos naturais a esse tipo de partícula. No entanto, a confirmação experimental de que os neutrinos possuem massa (18) inviabilizou essa hipótese no contexto das partículas fundamentais.

A realização física dos férmions de Weyl emergiu no contexto da matéria condensada com a descoberta de semimetais de Weyl, nos quais essas excitações aparecem como quase-partículas de baixa energia. Em 2015, a técnica de Espectroscopia de Fotoemissão por Resolução Angular (ARPES) foi utilizada para detectar estados de superfície topológicos associados aos nós de Weyl em cristais como TaAs (19). A ARPES permite mapear a estrutura eletrônica dos materiais com alta resolução e tem sido essencial na caracterização experimental desses sistemas.

Semimetais de Weyl são definidos por pontos de cruzamento linear entre bandas de condução e valência no espaço recíproco tridimensional. Esses pontos, denominados pontos de Weyl, atuam como fontes ou sorvedouros do fluxo de Berry e estão associados a uma quiralidade bem definida (20). Para que um material apresente essa fase, certas condições devem ser satisfeitas (1):

- ❑ Os nós de Weyl devem estar próximos ao nível de Fermi;
- ❑ O sistema deve quebrar simetria de inversão ou simetria de reversão temporal¹;
- ❑ Devem existir pares de quiralidades opostas conectados por arcos de Fermi.

A estrutura de bandas de um semimetal de Weyl geralmente resulta da inversão de bandas induzida por acoplamento spin-órbita. Diferentemente dos isolantes topológicos, onde a condu-

¹ Veja a demonstração de como os operadores de reversão temporal e inversão atuam em uma função de onda no Anexo A, seção A.1 deste trabalho

ção ocorre em toda a superfície, nos semimetais de Weyl os estados de superfície se manifestam como arcos de Fermi que conectam projeções de pontos de Weyl com quiralidades opostas.

Partindo da equação de *Dirac*², férmions de *Dirac* sem massa correspondem à interseção de duas bandas degeneradas em spin. Um semimetal de *Dirac* apresenta um nó de *Dirac* quatro vezes degenerado no nível de Fermi (E_F). Quando a simetria de inversão ou de reversão temporal é quebrada, esse nó pode se dividir em dois pontos de Weyl, cada um com degenerescência dupla e quiralidades opostas.

A Figura 1 ilustra esse processo, no qual um cone de *Dirac* se divide em dois nós de Weyl por quebra de simetria de reversão temporal (TRB) ou de inversão (ISB).

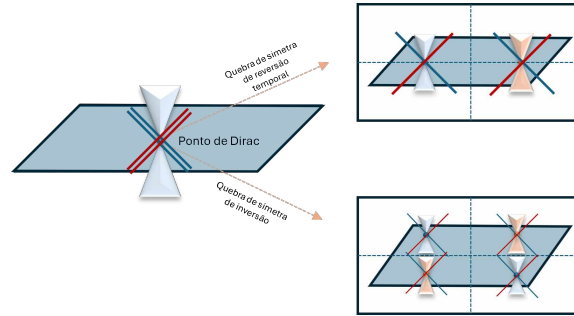


Figura 1 – Um cone de *Dirac* (DCP - do inglês "*Dirac Cone Point*") pode tornar-se nós de Weyl com quiralidade oposta, seja por quebra de simetria de reversão temporal (TRB - Time Reversal Symmetry Broken), seja por quebra de simetria de inversão (ISB - Inversion Symmetry Broken)

Um semimetal de Weyl (WSM) é caracterizado pela presença de pontos de Weyl não degenerados e separados no espaço recíproco. Esses nós são pontos de cruzamento linear entre bandas de condução e valência, cada um associado a uma quiralidade bem definida. Os WSMs se dividem em duas classes distintas com base na conservação da invariância de Lorentz: Tipo I, no qual essa invariância é preservada, e Tipo II, onde é violada devido à inclinação extrema do cone de dispersão (1).

Nos WSMs do Tipo I, a superfície de Fermi (FS) forma um ponto isolado no nível de energia correspondente aos nós de Weyl. Já nos do Tipo II, a forte inclinação dos cones causa a formação de bolsões de elétrons e buracos que coexistem em torno do ponto de Weyl, transformando-o em uma fronteira entre regiões de diferentes tipos de portadores. Essa distinção impacta profundamente as propriedades eletrônicas do sistema e é ilustrada na Figura 2. Informações mais detalhadas sobre as consequências dessa diferenciação podem ser encontradas no Capítulo 3, seção 3.3.3 desta tese.

² A solução da equação de *Dirac* para massa zero encontra-se no Anexo A, seção A.2 deste trabalho

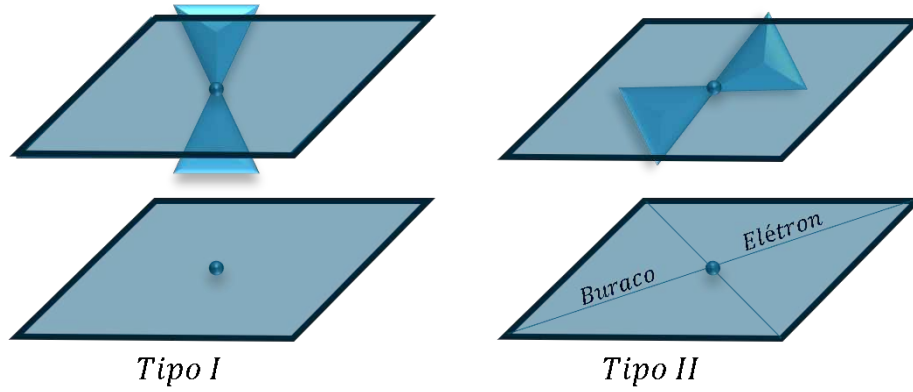


Figura 2 – Semimetais de Weyl Tipo I e Tipo II em relação à superfície de Fermi — adaptado de (1). No Tipo I, os nós de Weyl se situam no mesmo plano de energia e a invariância de Lorentz é mantida. No Tipo II, essa invariância é rompida devido à inclinação dos cones, e os nós aparecem como pontos de transição entre regiões de elétrons e lacunas. Essa transição está associada a um valor crítico do parâmetro γ , conforme discutido no Capítulo 3.

Pontos de Weyl são topologicamente protegidos: uma vez presentes, não podem ser removidos a menos que colidam e se aniquilem com um ponto de quiralidade oposta. Essa estabilidade decorre da simetria translacional do cristal. Uma consequência direta dessa topologia é o surgimento de estados de superfície incomuns, conhecidos como arcos de Fermi (1). Esses arcos conectam projeções de nós de Weyl com quiralidade oposta na superfície do material, formando trajetórias eletrônicas não fechadas.

Além disso, os nós de Weyl se comportam como monopolos magnéticos no espaço-momento, com suas quiralidades correspondendo às cargas desses monopolos. Essa analogia ressalta a robustez dos estados topológicos que emergem desses sistemas. A Figura 3 ilustra a conexão entre dois pontos de Weyl com quiralidade oposta por meio de um arco de Fermi.

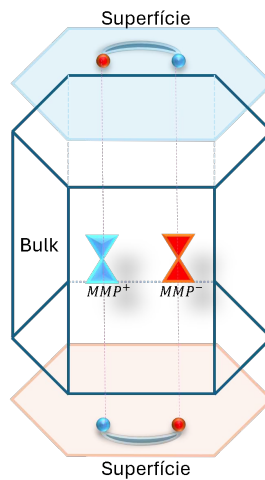


Figura 3 – Um semimetal de Weyl possui arcos de Fermi em sua superfície, conectando projeções de dois nós de Weyl com quiralidade oposta. Cada nó se comporta como um monopolo de fluxo de Berry no espaço recíproco.

Essas propriedades tornam os WSMs excelentes plataformas para a observação de fenômenos como o efeito Hall anômalo quântico, magnetorresistência negativa e transportes topologicamente protegidos, com grande potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos, magnéticos e quânticos (21).

Essa representação visual reforça a robustez topológica dos nós de *Weyl* e a presença dos arcos de Fermi como assinatura inequívoca dessa fase da matéria. Os arcos de Fermi conectam projeções de nós com quiralidades opostas na superfície do cristal, sendo uma consequência direta da topologia não trivial da estrutura de bandas.

Estudos recentes demonstram que essas estruturas de superfície desempenham papel fundamental em fenômenos de transporte eletrônico, como a magnetorresistência negativa e o efeito Hall anômalo, uma vez que resultam da interação entre estados de superfície e estados de volume (22).

Um aspecto central dos semimetais de *Weyl* é a anomalia quiral, que leva à violação da conservação de carga quiral em presença de campos elétrico e magnético paralelos. Essa anomalia manifesta-se em propriedades de transporte incomuns, como magnetorresistência negativa, efeitos magnetoquirais e o efeito Hall anômalo (1).

O interesse por esses materiais tem crescido exponencialmente, impulsionado tanto por suas propriedades físicas singulares quanto por seu potencial em aplicações tecnológicas avançadas. A busca por novos compostos com nós de *Weyl* é alimentada por avanços teóricos e experimentais, especialmente com o uso da técnica de ARPES, que tem permitido a identificação precisa de estados topológicos emergentes (23; 24; 5).

Além disso, a relação entre os semimetais de *Weyl* e fenômenos fundamentais, como a quantização do efeito Hall, tem aprofundado nossa compreensão da física de partículas e campos em sistemas de matéria condensada (25).

A quiralidade χ de um nó de *Weyl*, que pode atuar como fonte ($\chi > 0$) ou sumidouro ($\chi < 0$) de fluxo de Berry, é determinada pela curvatura de Berry $\mathbf{\Omega}_k$, definida como o rotacional da conexão de Berry \mathbf{A}_k :

$$\mathbf{\Omega}_k = \nabla \times \mathbf{A}_k \quad (1)$$

com

$$\mathbf{A}_k = i \langle u_k | \nabla_k | u_k \rangle \quad (2)$$

sendo $|u_k\rangle$ a função de onda de Bloch associada ao estado eletrônico no espaço recíproco. A quiralidade é então obtida pela integral de superfície:

$$\oint d\mathbf{S} \cdot \mathbf{\Omega}_k = 2\pi\chi \quad (3)$$

onde $\chi \in \mathbb{Z}$ representa o número de Chern associado ao nó (26).

2.1.1 Descoberta dos Semimetais de Weyl

A existência dos semimetais de Weyl foi prevista teoricamente como uma consequência da quebra de simetrias fundamentais — como a simetria de inversão espacial ou de reversão temporal — em sistemas cristalinos tridimensionais. Nesses materiais, os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi se organizam em torno de pontos de cruzamento linear entre bandas, denominados *nós de Weyl*, nos quais os elétrons se comportam como férmions de Weyl efetivos. Esses nós são fontes ou sorvedouros de curvatura de Berry no espaço recíproco e sempre aparecem em pares com quiralidades opostas, conforme exige o teorema de Nielsen–Ninomiya.

A confirmação experimental dessa fase topológica ocorreu em 2015, com a observação direta de arcos de Fermi e separação de nós de Weyl no composto TaAs, utilizando a técnica de espectroscopia de fotoemissão com resolução angular (ARPES) (27). O estudo revelou a presença de estados de superfície não triviais conectando projeções de nós de Weyl com quiralidades opostas, caracterizando os chamados *arcos de Fermi* — uma assinatura inequívoca da fase de semimetal de Weyl.

A ARPES é uma técnica baseada no efeito fotoelétrico, na qual fótons incidentes sobre a superfície de um cristal promovem a emissão de elétrons. Ao medir a energia cinética e o ângulo de emissão desses elétrons, é possível reconstruir sua energia e momento cristalino originais, permitindo o mapeamento direto da estrutura de bandas e da superfície de Fermi do material (28). Essa técnica é particularmente sensível a estados de superfície, o que a torna ideal para detectar os arcos de Fermi característicos dos semimetais de Weyl.

Além de confirmar a existência dos férmions de Weyl como quase-partículas emergentes em sistemas de matéria condensada — mais de 80 anos após sua proposta original na física de partículas —, a descoberta em TaAs impulsionou uma nova era na pesquisa de materiais topológicos. Desde então, diversos outros compostos foram identificados como semimetais de Weyl, incluindo MoTe₂, NbAs e WTe₂, cada um apresentando diferentes tipos de nós (tipo I ou tipo II), separações em energia e espaço recíproco, e respostas físicas associadas, como magnetorresistência negativa e efeitos ópticos não lineares.

Essa descoberta não apenas confirmou previsões teóricas fundamentais, como também abriu caminho para aplicações em eletrônica topológica, optoeletrônica e computação quântica, onde a robustez topológica dos estados eletrônicos pode ser explorada para desenvolver dispositivos com maior estabilidade e desempenho.

2.1.2 Anomalia Quiral

A anomalia quiral é um fenômeno fundamental da teoria quântica de campos, no qual uma simetria presente no nível clássico — a simetria quiral — deixa de ser preservada após o processo de quantização. Em particular, mesmo na ausência de massa para os férmions, a corrente axial (ou quiral), definida como $j_5^\mu = \bar{\psi}\gamma^\mu\gamma^5\psi$, não é conservada no nível quântico. Essa quebra de simetria é conhecida como *anomalia de Adler–Bell–Jackiw* e está associada à não invariância da

medida do funcional de caminho sob transformações quirais (29; 30).

A equação que expressa essa violação da conservação da corrente axial é dada por:

$$\partial_\mu j_5^\mu = \frac{g^2}{16\pi^2} F_{\mu\nu} \tilde{F}^{\mu\nu} \quad (4)$$

onde $F_{\mu\nu}$ é o tensor de campo eletromagnético, $\tilde{F}^{\mu\nu} = \frac{1}{2}\epsilon^{\mu\nu\rho\sigma} F_{\rho\sigma}$ é seu dual, e g é a constante de acoplamento da interação.

Fisicamente, essa equação implica que, na presença de campos elétrico e magnético paralelos ($\vec{E} \cdot \vec{B} \neq 0$), há uma geração líquida de carga quiral. Esse efeito tem implicações diretas em sistemas de matéria condensada, como os semimetais de Weyl, onde a anomalia quiral manifesta-se como uma magnetorresistência negativa ao longo da direção dos campos aplicados (31).

Esse fenômeno conecta conceitos da física de altas energias com observações experimentais em materiais topológicos, tornando-se um exemplo notável de como simetrias e suas quebras influenciam propriedades físicas observáveis.

2.1.2.1 Anomalia Quiral em Semimetais de Weyl Tipo II

Os semimetais de Weyl tipo II representam uma classe distinta de materiais topológicos nos quais os cones de Weyl são fortemente inclinados, de modo que a dispersão linear característica é sobreposta por bandas eletrônicas e de buracos coexistentes. Essa inclinação extrema resulta na violação efetiva da simetria de Lorentz, o que diferencia esses sistemas dos semimetais de Weyl tipo I (32).

Nesses materiais, a anomalia quiral — originalmente formulada no contexto da teoria quântica de campos — manifesta-se de forma análoga, sendo descrita pela seguinte expressão:

$$\Delta Q_5 = \frac{e^2}{4\pi^2} \int d^4x \mathbf{E} \cdot \mathbf{B} \quad (5)$$

onde ΔQ_5 representa a variação da carga quiral, e \mathbf{E} e \mathbf{B} são os campos elétrico e magnético aplicados. Essa equação indica que, na presença de campos paralelos ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$), ocorre uma transferência de carga entre nós de Weyl de quiralidades opostas, fenômeno conhecido como *bombeamento quiral* (33).

Nos semimetais de Weyl tipo II, esse efeito é particularmente interessante devido à anisotropia induzida pela inclinação dos cones. Estudos teóricos mostram que a magnetorresistência negativa — uma das principais assinaturas experimentais da anomalia quiral — pode ser fortemente direcional, dependendo da orientação relativa entre os campos aplicados e o eixo de inclinação dos cones de Weyl (33).

Experimentalmente, a anomalia quiral foi observada em diversos compostos candidatos a semimetais de Weyl tipo II, como TaAs (34), NbP (35) e WTe₂ (36). Nesses sistemas, a presença de magnetorresistência negativa sob campos paralelos foi atribuída à transferência de carga quiral entre os nós, confirmando a conexão entre simetrias fundamentais da teoria de campos e propriedades de transporte em materiais reais.

Essa correspondência entre física de altas energias e matéria condensada reforça o papel dos semimetais de Weyl como plataformas experimentais para explorar fenômenos quânticos exóticos em escalas acessíveis.

2.1.3 Estrutura de Banda dos Dicalcogenetos de Metais de Transição

Os Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs) apresentam uma estrutura eletrônica altamente sensível à dimensionalidade. Na forma bulk, esses materiais geralmente exibem uma lacuna de energia indireta localizada no centro da zona de Brillouin. No entanto, ao serem reduzidos a monocamadas, a lacuna torna-se direta e desloca-se para os pontos K da zona de Brillouin, o que os torna particularmente atrativos para aplicações optoeletrônicas.

Devido à presença de átomos pesados e orbitais d nas camadas externas, os TMDs apresentam um forte acoplamento spin-órbita. Esse acoplamento quebra a degenerescência de spin nas bandas de condução e valência, resultando em uma separação energética significativa entre os estados de spin \uparrow e \downarrow .

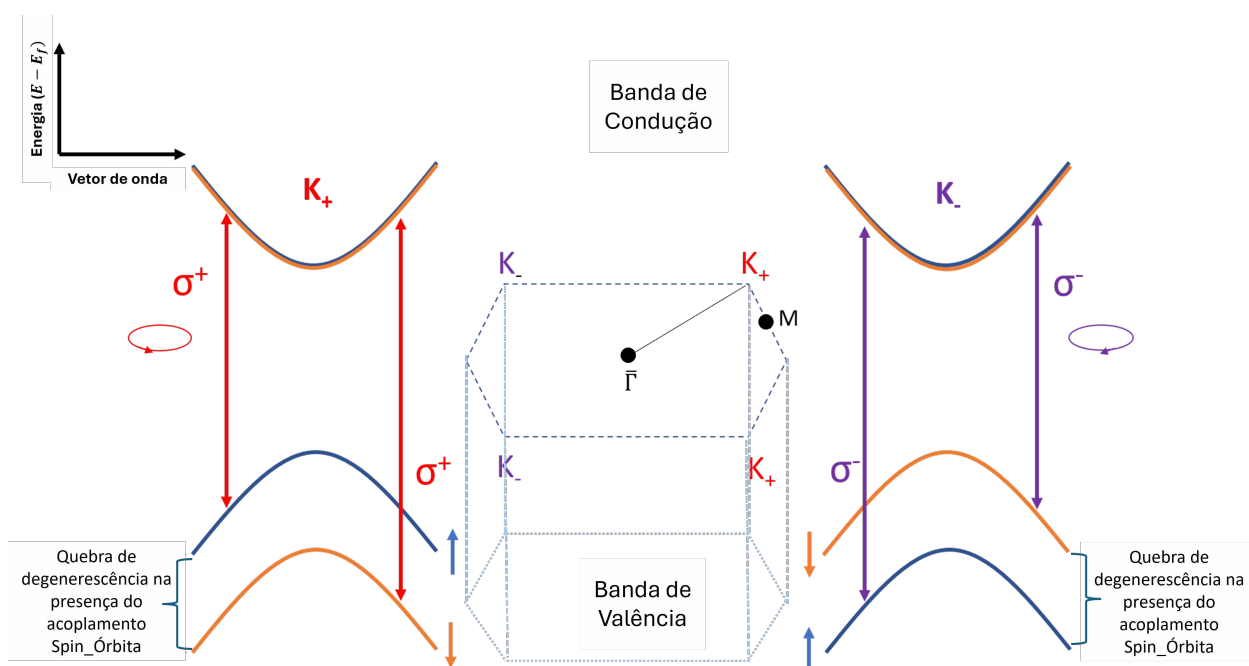


Figura 4 – Quebra da degenerescência de estados pela presença do acoplamento spin-órbita e regras de seleção óptica.

Em monocamadas, a ausência de centro de inversão leva à quebra da simetria de paridade, tornando os vales K_+ e K_- não equivalentes. A reversão temporal conecta esses dois vales, e a simetria cristalina impõe regras de seleção óptica específicas: fótons com polarização circular σ_+ excitam portadores no vale K_+ , enquanto fótons com polarização σ_- excitam o vale K_- . Essa correlação entre spin e vale permite o controle seletivo de estados quânticos por meio de luz polarizada (37).

2.1.3.1 Absorção e Emissão de Luz (Éxcitons em TMDs)

Quando um elétron na banda de valência absorve um fóton com energia suficiente, ele é promovido à banda de condução, deixando para trás uma vacância — o chamado buraco. A interação coulombiana atrativa entre esse par elétron-buraco pode resultar na formação de um estado ligado conhecido como *éxciton*. Em materiais bidimensionais, como os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), a redução do efeito de triagem dielétrica e o confinamento quântico intensificam essa interação, levando a energias de ligação excitônicas significativamente maiores do que em materiais tridimensionais convencionais (38; 39).

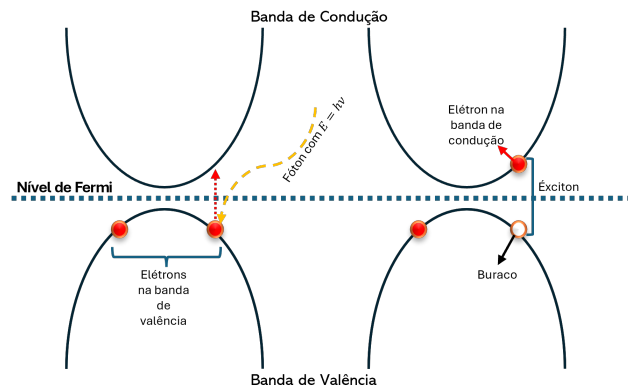


Figura 5 – Processo de formação de um éxciton em TMDs.

Além dos éxcitons neutros, monocamadas de TMDs dopadas podem hospedar *trions* — complexos excitônicos carregados compostos por dois elétrons e um buraco (ou dois buracos e um elétron). Esses estados são estabilizados pela forte interação coulombiana e já foram observados experimentalmente em materiais como MoS_2 e WSe_2 (40; 41). Também são reportados *biexcitons*, que consistem em dois éxcitons ligados, formando um estado quadridimensional com correlações eletrônicas complexas (42).

No contexto deste trabalho, que investiga a presença de semimetalidade de Weyl no sistema NiTe_2 — um TMD com estrutura em camadas —, a formação de éxcitons e trions torna-se particularmente relevante. Isso porque os *toques entre bandas de elétrons e buracos*, característicos de semimetais de Weyl, ocorrem em regiões próximas ao nível de Fermi, onde a densidade de estados é baixa e a interação coulombiana não é eficientemente blindada. Tal cenário favorece a formação de estados excitônicos fortemente ligados, mesmo em sistemas metálicos ou semi-metálicos (43). Além disso, a presença de cones de Weyl inclinados (tipo II) pode modificar a dispersão dos portadores e influenciar a dinâmica de recombinação excitônica, abrindo caminho para fenômenos ópticos não lineares e respostas anisotrópicas à luz polarizada (32).

Portanto, a análise da absorção e emissão de luz em NiTe_2 não apenas contribui para a compreensão de suas propriedades ópticas fundamentais, mas também pode servir como ferramenta experimental para sondar a presença de nós de Weyl e suas assinaturas topológicas por meio de espectros excitônicos modificados.

2.1.3.2 Semimetais de Dirac/Weyl em TMDs

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), com fórmula geral MX_2 (onde M é um metal de transição e X é um calcogênio), têm se destacado como plataformas versáteis para a realização de fases topológicas exóticas. Em particular, diversos TMDs — como WTe_2 , $MoTe_2$, $PtSe_2$, $PdTe_2$ e $PtTe_2$ — apresentam características de semimetais do tipo II, nos quais os cones de Dirac ou de Weyl são fortemente inclinados, resultando na violação efetiva da simetria de Lorentz (32).

Essa inclinação leva a uma sobreposição entre bandas de condução e valência, de modo que os pontos de cruzamento não ocorrem em regiões isoladas do espaço recíproco, mas sim na interface entre bolsões de elétrons e buracos. Como consequência, a superfície de Fermi deixa de ser pontual e passa a ser aberta, o que confere ao material propriedades eletrônicas altamente anisotrópicas, como transporte direcional, resposta óptica não linear e magnetorresistência negativa dependente da orientação dos campos aplicados (44).

Além disso, a presença de cones inclinados modifica a densidade de estados próxima ao nível de Fermi, o que pode favorecer instabilidades eletrônicas, como condensados excitônicos ou fases supercondutoras não convencionais. Esses efeitos tornam os TMDs candidatos promissores para aplicações em dispositivos topológicos, optoeletrônicos e em computação quântica baseada em quasipartículas exóticas.

2.1.3.3 Semimetais de Dirac em $NiTe_2$

O composto $NiTe_2$, pertencente à família dos TMDs com estrutura cristalina do tipo 1T, tem sido amplamente investigado como um candidato natural à fase de semimetal de Dirac tipo II. Cálculos *ab initio* e experimentos de ARPES indicam a presença de cones de Dirac fortemente inclinados próximos ao nível de Fermi, localizados em pontos de alta simetria da zona de Brillouin (45).

Esses cones emergem devido à proteção por simetrias cristalinas, mas podem ser desdobrados em pares de nós de Weyl mediante a quebra de simetrias fundamentais, como a inversão espacial ou a reversão temporal (46). A inclinação dos cones em $NiTe_2$ caracteriza-o como um semimetal tipo II, com dispersão anisotrópica e coexistência de portadores do tipo elétron e buraco na vizinhança do ponto nodal.

Essa configuração eletrônica confere ao $NiTe_2$ propriedades notáveis, como alta mobilidade de carga, resposta óptica direcional e potencial para suportar estados de superfície topológicos (arcos de Fermi). Além disso, sua estrutura em camadas e a possibilidade de modulação via tensão mecânica ou intercalação química tornam-no um sistema ideal para engenharia de fases topológicas e para o estudo da transição entre semimetais de Dirac e de Weyl.

A investigação da semimetalidade de Dirac em $NiTe_2$ é, portanto, não apenas relevante do ponto de vista fundamental, mas também estratégica para o desenvolvimento de dispositivos baseados em transporte topológico, spintrônica e fotônica de próxima geração.

2.2 O Dicalcogeneto de Metal de Transição NiTe_2

O composto NiTe_2 pertence à família dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), materiais que têm atraído crescente interesse devido à sua rica fenomenologia eletrônica e topológica. Com estrutura cristalina do tipo 1T (grupo espacial $P\bar{3}m1$), o NiTe_2 apresenta uma rede em camadas com forte anisotropia entre os planos, o que favorece a emergência de estados eletrônicos bidimensionais e propriedades topológicas não triviais.

Dentre os TMDs, o NiTe_2 destaca-se por apresentar pontos de Dirac do tipo II localizados a aproximadamente $\pm 0,2\text{eV}$ do nível de Fermi (14). Esse valor é consideravelmente mais próximo do nível de Fermi do que o observado em outros compostos da mesma classe, como PdTe_2 ($0,5\text{eV}$) (15), PtTe_2 ($0,8\text{eV}$) e PdSe_2 ($1,2\text{eV}$) (16). Essa proximidade energética é crucial, pois aumenta a probabilidade de que os efeitos topológicos associados aos pontos de Dirac — como a formação de arcos de Fermi e a manifestação da anomalia quiral — sejam acessíveis experimentalmente por técnicas como ARPES e transporte eletrônico.

Além disso, o NiTe_2 apresenta uma dispersão fortemente inclinada nos cones de Dirac, característica dos semimetais do tipo II. Essa inclinação leva à coexistência de bolsões de elétrons e buracos na vizinhança do ponto nodal, violando a simetria de Lorentz efetiva e resultando em superfícies de Fermi abertas. Tal configuração favorece a ocorrência de fenômenos exóticos, como magnetorresistência negativa anisotrópica, resposta óptica não linear e instabilidades eletrônicas induzidas por correlações (32).

Estudos recentes também indicam que o NiTe_2 pode hospedar estados de superfície topológicos e que, sob perturbações estruturais — como tensão mecânica, intercalação química ou deslocamento atômico — os pontos de Dirac podem se fragmentar em pares de nós de Weyl com quiralidades opostas (45). Essa transição de fase, de semimetal de Dirac para semimetal de Weyl, torna o NiTe_2 um sistema modelo para a engenharia de fases topológicas via controle de simetrias.

Portanto, a combinação entre acessibilidade energética dos pontos nodais, estrutura em camadas, estabilidade química e sensibilidade a perturbações externas posiciona o NiTe_2 como um excelente candidato para o estudo e manipulação de fases topológicas emergentes, com potencial para aplicações em eletrônica quântica, spintrônica e optoeletrônica.

2.2.1 Grupo de Simetria de NiTe_2

O composto NiTe_2 cristaliza em uma estrutura do tipo 1T, pertencente ao grupo espacial trigonal $P\bar{3}m1$, cujo grupo pontual associado é o D_{3d} . Esse grupo de simetria é composto por 12 operações, incluindo:

- E : identidade;
- $2C_3$: rotações de 120° em torno do eixo principal (z);
- $3C_2'$: rotações de 180° em eixos perpendiculares ao eixo principal;

- i : inversão no centro da célula unitária;
- $2S_6$: rotações impróprias (rotação de 60° seguida de reflexão);
- $3\sigma_d$: planos de reflexão diagonal.

Essas operações conferem ao sistema uma simetria centro-inversa, o que implica que, na ausência de magnetização, os pontos de Dirac são protegidos por simetrias combinadas de inversão (\mathcal{P}) e reversão temporal (\mathcal{T}). Para que esses pontos se dividam em pares de nós de Weyl — cada um com quiralidade oposta — é necessário que uma dessas simetrias seja quebrada (32). No contexto deste trabalho, mostramos que o deslocamento do átomo de níquel na direção \hat{z} quebra a simetria de inversão, reduzindo o grupo de simetria e permitindo a emergência de semimetalidade de Weyl.

A análise das representações irredutíveis (IRREPs) do grupo D_{3d} é essencial para compreender como os orbitais eletrônicos se transformam sob as operações de simetria e para prever quais cruzamentos de bandas são permitidos ou proibidos. A Tabela 1 apresenta os caracteres das IRREPs desse grupo, incluindo as representações A_{1g} , A_{2g} , E_g , A_{1u} , A_{2u} e E_u , cada uma com propriedades específicas sob rotação, inversão e reflexão (3).

	E	$2C_3$	$3C'_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	linear, rotações	quadrático
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

Tabela 1 – Tabela de caracteres para o grupo de simetria D_{3d} (3).

2.2.2 Distribuição Eletrônica de NiTe_2

A compreensão da distribuição eletrônica dos elementos constituintes do NiTe_2 é essencial para interpretar suas propriedades químicas, estruturais e, sobretudo, eletrônicas — aspectos fundamentais para a caracterização de sua possível fase como semimetal de Weyl.

O composto NiTe_2 é formado por níquel (Ni) e telúrio (Te), elementos que pertencem, respectivamente, ao grupo 10 (metais de transição) e ao grupo 16 (calcogênios) da Tabela Periódica. Suas configurações eletrônicas fundamentais são:

$$\text{Ni} (Z = 28) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$$

$$\text{Te} (Z = 52) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$$

O níquel possui elétrons de valência nos orbitais $3d$ e $4s$, enquanto o telúrio contribui com elétrons nos orbitais $5s$ e $5p$. Essa combinação resulta em uma sobreposição significativa entre

os orbitais d do Ni e os orbitais p do Te, o que é crucial para a formação das bandas eletrônicas próximas ao nível de Fermi. De fato, cálculos de estrutura de bandas mostram que os estados eletrônicos que cruzam o nível de Fermi em NiTe_2 são majoritariamente compostos por orbitais d do Ni e p do Te (47).

Essa hibridização d - p é responsável por diversas propriedades eletrônicas do material, incluindo:

- ❑ **A formação de cones de Dirac inclinados:** a interação entre orbitais com diferentes simetrias e energias favorece cruzamentos lineares de bandas, especialmente em pontos de alta simetria da zona de Brillouin.
- ❑ **A sensibilidade à quebra de simetria:** como os orbitais d do Ni são mais localizados e sensíveis ao ambiente cristalino, pequenas perturbações estruturais (como deslocamentos atômicos) podem modificar significativamente a topologia das bandas.
- ❑ **A possibilidade de transição para fase de Weyl:** ao quebrar a simetria de inversão, os cruzamentos protegidos por simetria podem se dividir em pares de nós de Weyl com quiralidades opostas.

Além disso, a distribuição eletrônica influencia diretamente a densidade de estados (DOS) na vizinhança do nível de Fermi, o que afeta propriedades como condutividade elétrica, resposta óptica e comportamento magnético. No caso do NiTe_2 , a presença de orbitais d parcialmente preenchidos contribui para uma DOS elevada, favorecendo efeitos de correlação eletrônica e possíveis instabilidades, como supercondutividade ou formação de fases topológicas não triviais.

Portanto, a análise da distribuição eletrônica não é apenas uma formalidade química, mas um ponto de partida essencial para entender a origem dos fenômenos topológicos emergentes em NiTe_2 , justificando seu papel como candidato promissor à fase de semimetal de Weyl.

2.2.3 Informações Físicas sobre o NiTe_2

Nesta seção, apresentamos e discutimos os principais parâmetros físicos do composto NiTe_2 , com o objetivo de contextualizar suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas à luz da literatura especializada.

❑ **Momento Magnético Final:** $0.000 \mu_B$

O momento magnético por átomo, expresso em unidades de Bohr magneton (μ_B), é uma medida da contribuição líquida dos spins eletrônicos ao magnetismo do material. Um valor nulo indica que o sistema não apresenta magnetismo líquido, o que pode ser interpretado como um comportamento *diamagnético* — típico de materiais cujos orbitais eletrônicos estão completamente preenchidos — ou como resultado de uma compensação entre momentos magnéticos locais antiferromagneticamente acoplados (48). Essa característica é relevante para aplicações em spintrônica e para a estabilidade de fases topológicas.

❑ **Energia de Formação por Átomo:** -0,224 eV

A energia de formação (ΔH_f) representa a variação de entalpia associada à formação do composto a partir de seus elementos constituintes em seus estados padrão. Um valor negativo indica que a formação do NiTe₂ é energeticamente favorável, ou seja, o composto é *termodinamicamente estável*. Essa energia pode ser estimada por:

$$\Delta H_f = \sum \Delta H_{f, produtos} - \sum \Delta H_{f, reagentes}$$

conforme discutido em (49). Esse parâmetro é fundamental para prever a viabilidade de síntese do material e sua resistência à decomposição espontânea.

❑ **Energia Acima do Casco:** 0.000 eV

A energia acima do casco convexo (ou *energy above hull*) quantifica a diferença de energia entre o composto em questão e a combinação mais estável de fases concorrentes. Um valor nulo indica que o NiTe₂ está exatamente sobre o casco convexo da estabilidade termodinâmica, ou seja, é uma fase estável frente à decomposição em outras combinações de fases (50; 51). Esse conceito é amplamente utilizado em bancos de dados computacionais de materiais para triagem de compostos promissores.

❑ **Densidade:** 7,550 g/cm³

A densidade (ρ) é definida como a razão entre a massa e o volume do material ($\rho = \frac{m}{V}$). No contexto de materiais cristalinos, ela depende diretamente da massa molar dos átomos constituintes e do volume da célula unitária. A densidade influencia propriedades térmicas (como condutividade e capacidade calorífica) e mecânicas (como módulo de elasticidade e resistência à compressão), sendo um parâmetro essencial para aplicações estruturais e eletrônicas (52).

❑ **Band Gap:** 0.000 eV

A lacuna de banda (*band gap*) representa a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Um valor nulo indica que o NiTe₂ possui bandas eletrônicas sobrepostas, caracterizando-o como um *metal* ou *semimetal*. Isso implica que há estados eletrônicos disponíveis para condução mesmo em temperatura zero, o que justifica sua alta condutividade elétrica (53). Essa propriedade é crucial para o entendimento de fenômenos topológicos e de transporte no material.

2.2.3.1 Parâmetros de Rede

Como o NiTe₂ cristaliza em uma rede hexagonal, os parâmetros de rede e ângulos correspondentes são:

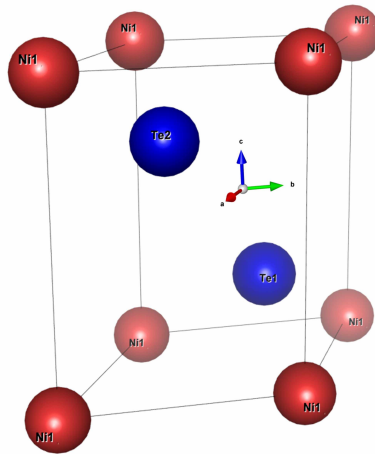
	Valor	b	c
a	3.899	0.000	0.000
b	-1.950	3.377	0.000
c	0.000	0.000	5.242

Tabela 2 – Vetores de Rede

Ângulo	Valor
α	90,000°
β	90,000°
γ	120,000°

Tabela 3 – Ângulos de Rede

A Figura 6 mostra a geometria cristalina da célula unitária de NiTe_2 :

Figura 6 – Geometria Cristalina de NiTe_2 (VESTA)

As posições atômicas na célula estão descritas na Tabela 4:

Elemento	a (frac.)	b (frac.)	c (frac.)
Ni	0.0000	0.0000	0.0000
Te^1	0.3333	0.6667	0.2475
Te^2	0.6667	0.3333	0.7525

Tabela 4 – Coordenadas atômicas do sistema NiTe_2

2.2.3.2 Outras Considerações sobre o NiTe_2

De acordo com previsões teóricas baseadas em cálculos *ab initio*, NiTe_2 é um supercondutor intrínseco com temperatura crítica estimada em $\tau_c \approx 5.7\text{K}$. Quando intercalado com lítio, sua estrutura forma um sistema de duas lacunas com $\tau_c \approx 11.3\text{K}$ (54).

No capítulo seguinte, abordaremos os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade, além dos parâmetros computacionais utilizados para investigar as propriedades eletrônicas e topológicas do NiTe_2 .

Métodos

Para que analisemos o sistema $NiTe_2$, utilizaremos cálculos pelo método *ab initio* e, para isso, será usado o software VASP, que consiste, em sua base, a Teoria de DFT. Em sequência, será tratada a contextualização e, através de cálculos, o seu desenvolvimento. Segue-se, então, um discorrer sobre a Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

3.1 DFT (Density Functional Theory)

Trataremos nesta seção sobre a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que, além de ser essencial para o desenvolvimento deste trabalho, merece destaque por sua ampla aplicabilidade em sistemas de muitos corpos, como átomos, moléculas e, particularmente, sólidos. Assim, faremos uma análise contextual de sua origem e evolução teórica. Desde a formulação da equação de Schrödinger em 1926 — marco inicial da mecânica quântica moderna —, não tardou para que surgissem aproximações que buscavam descrever sistemas eletrônicos complexos sem recorrer diretamente à função de onda. Uma dessas aproximações foi proposta por L. H. Thomas em 1927, estabelecendo uma descrição estatística da densidade eletrônica nos átomos (55). Essa abordagem, posteriormente complementada por E. Fermi, deu origem ao chamado modelo de Thomas-Fermi, considerado o embrião da DFT. Contudo, foi apenas em 1964 que Hohenberg e Kohn estabeleceram o formalismo rigoroso da DFT, provando que a densidade eletrônica do estado fundamental determina unicamente todas as propriedades observáveis do sistema (56). Esse avanço teórico foi fundamental para consolidar a DFT como uma ferramenta poderosa e amplamente utilizada na física da matéria condensada e na química computacional. Partindo, então, da equação de Schrödinger independente do tempo, podemos construir o arcabouço necessário para compreender como a densidade eletrônica se torna a variável central na descrição de sistemas quânticos complexos (57).

$$\hat{H}\phi = E\phi \tag{6}$$

Onde, o Hamiltoniano dessa relação é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (7)$$

A energia cinética dos M núcleos do sistema pode ser representada como:

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\beta=1}^M \frac{1}{M_\beta} \nabla_\beta^2 \quad (8)$$

Tal que, o laplaciano para coordenadas cartesianas é dado por:

$$\nabla_\beta^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_\beta^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\beta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\beta^2} \quad (9)$$

Descrevendo, agora, a energia cinética para N elétrons, temos:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (10)$$

E, da mesma forma que para o laplaciano da energia cinética de M núcleos, se dá o laplaciano para N elétrons como:

$$\nabla_\alpha^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2} \quad (11)$$

Agora, para a energia potencial relativa a interação núcleo-elétron, podemos escrever essa relação para M núcleos e N elétrons, tal qual atrativa é, como:

$$\hat{V}_{ne} = -e^2 \sum_{\beta=1}^M \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\beta}{|\vec{R}_\beta - \vec{r}_\alpha|} \quad (12)$$

Onde \vec{R}_β e \vec{r}_α são os raios dos nucleares e os raios eletrônicos.

Descrevendo, agora, a energia potencial de repulsão entre elétron-elétron, segue-se:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\gamma \neq \alpha}^N \frac{1}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_\gamma|} \quad (13)$$

E, para o último termo do Hamiltoniano, ou seja, para energia de repulsão núcleo-núcleo, temos:

$$\hat{V}_{nn} = \frac{e^2}{2} \sum_{\beta=1}^M \sum_{\delta \neq \beta}^M \frac{Z_\beta Z_\delta}{|\vec{R}_\beta - \vec{r}_\delta|} \quad (14)$$

Com essas relações, podemos reescrever o Hamiltoniano \hat{H} para muitos corpos como:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & - \left[\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\beta=1}^M \frac{1}{M_{\beta}} \nabla_{\beta}^2 \right] - \left[\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right] - \left[e^2 \sum_{\beta=1}^M \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\beta} - \vec{r}_{\alpha}|} \right] + \left[\frac{e^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\gamma \neq \alpha}^N \frac{1}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_{\gamma}|} \right] \\
& + \left[\frac{e^2}{2} \sum_{\beta=1}^M \sum_{\delta \neq \beta}^M \frac{Z_{\beta} Z_{\delta}}{|\vec{R}_{\beta} - \vec{r}_{\delta}|} \right]
\end{aligned} \tag{15}$$

O uso desse Hamiltoniano na equação de Schrödinger, faz com que sua solução seja quase que, digamos, impossível, em geral. Devido a isso, serão necessárias algumas aproximações e, devido a essa necessidade, surgiram alguns casos que foram, pouco a pouco, estabelecendo a DFT.

Segue-se, então, algumas dessas aproximações.

3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer considera que, devido a massa dos núcleos serem extremamente maiores que a massa dos elétrons, a energia cinética dos núcleos é extremamente menor que a energia cinética dos elétrons e, com isso, podemos considerar a energia cinética dos núcleos com um valor de grandeza 10^3 menor do que a do elétron, pois a massa comparado apenas com a massa do próton, a massa do elétron é ≈ 1836 vezes menor. Devemos levar em conta, também, que a velocidade dos elétrons é muito maior do que a velocidade dos núcleos, de forma que os elétrons terão uma resposta quase que instantânea ao movimento nuclear. Logo, a aproximação de Born-Oppenheimer é útil, e com ela podemos desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, podendo-se considerar que, o movimento eletrônico, ocorre em um campo nuclear fixo (58).

Devido a esses fatores, os elétrons serão, por fim, responsáveis pela energia cinética do sistema, além de estarem sujeitos a interação de outros elétrons e, também, dos núcleos. Logo, a energia potencial dessas interações se mantêm e, com isso, o Hamiltoniano será resumido a:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \tag{16}$$

O Hamiltoniano da eq. 16 é conhecido como Hamiltoniano Eletrônico Simplificado.

A função de onda ϕ , agora, pela aproximação de Born-Oppenheimer, pode ser escrita como um produto de funções de onda, tanto correspondente aos núcleos ψ_n quanto uma função de onda correspondente aos elétrons ψ_e , como se segue;

$$\phi = \psi_n \psi_e \tag{17}$$

A equação de Schrödinger, assim, para o Hamiltoniano eletrônico, poderá ser escrita como:

$$\hat{H}_e \psi_e(R_1, \dots, R_k; r_1 \sigma_1, \dots, r_N \sigma_N) = E_k(R_1, \dots, R_k) \psi_e(R_1, \dots, R_k; r_1 \sigma_1, \dots, r_N \sigma_N) \quad (18)$$

Devido a isso, as coordenadas dos núcleos de R_i entrarão, agora, como parâmetros da função de onda e não como variáveis.

Mesmo após a aproximação feita por Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano eletrônico inserido na equação de Schrödinger ainda não pode ser resolvido de forma trivial. Para torná-lo mais solucionável, utilizam-se métodos computacionais como VASP, QUANTUM ESPRESSO e o software SIESTA (59; 60; 61).

Para solucionar esse problema, utilizamos a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Com a DFT, deixamos de tratar a grandeza fundamental do sistema como uma função de onda e passamos a tratá-la como um funcional de densidade. Dessa forma, o problema que antes seria de $3N$ variáveis passa a ser um problema de apenas 3 variáveis (62; 63).

Falaremos agora dos Teoremas de Hohenberg-Kohn, que, pelo uso de dois teoremas advindos da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, permitem obter a energia do estado fundamental de maneira exata (62).

3.1.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn apresentaram sua teoria, mais conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Na DFT, substituímos a função de onda Ψ_e pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, que é uma grandeza fisicamente observável e que contém toda a informação do sistema. Para provar isso, utilizamos os dois teoremas propostos a seguir (62).

3.1.2.1 Teorema I

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn propõe o seguinte: A densidade de carga $\rho(\vec{r})$ originária do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, pelo potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$.

Para provar este teorema, consideramos uma contradição: Suponhamos que existam dois potenciais externos $V(\vec{r})$ e $V'(\vec{r})$ que resultem na mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Então, consideremos dois Hamiltonianos, \hat{H} e \hat{H}' , associados a esses potenciais e aos seus autoestados $|\phi\rangle$ e $|\phi'\rangle$, respectivamente.

O Hamiltoniano eletrônico é dado por $\hat{H} = T_e + V_{ne} + V_{ee}$, onde T_e é o operador cinético, V_{ne} é o potencial de interação elétron-núcleo e V_{ee} é o potencial de interação elétron-elétron. De maneira semelhante, \hat{H}' pode ser escrito como $\hat{H}' = T_e + V'_{ne} + V_{ee}$. Os autoestados $|\phi\rangle$ e $|\phi'\rangle$ são os autoestados de \hat{H} e \hat{H}' , respectivamente. Temos, então:

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= T_e + V_{ee} + V_{ext}, \\
\hat{H} |\phi\rangle &= E_0 |\phi\rangle, \\
\hat{H}' &= T_e + V_{ee} + V'_{ext}, \\
\hat{H}' |\phi'\rangle &= E'_0 |\phi'\rangle.
\end{aligned} \tag{19}$$

Aplicando $\langle\phi|$ e $\langle\phi'|$ aos respectivos Hamiltonianos, obtemos:

$$\begin{aligned}
\langle\phi| \hat{H} |\phi\rangle &= E_0, \\
\langle\phi'| \hat{H}' |\phi'\rangle &= E'_0.
\end{aligned} \tag{20}$$

Usando o princípio variacional, temos que $E_0 < \langle\phi'| \hat{H} |\phi'\rangle$. Isso implica que:

$$\begin{aligned}
E_0 &< \langle\phi'| \hat{H} |\phi'\rangle, \\
E_0 &< \langle\phi'| (\hat{H} + \hat{H}' - \hat{H}') |\phi'\rangle, \\
E_0 &< \langle\phi'| \hat{H}' |\phi'\rangle + \langle\phi'| (\hat{H} - \hat{H}') |\phi'\rangle, \\
E_0 &< E'_0 + \langle\phi'| (V - V') |\phi'\rangle, \\
E_0 &< E'_0 + \int \rho(\vec{r})(V - V') d^3r.
\end{aligned} \tag{21}$$

De maneira similar, para \hat{H}' , temos:

$$\begin{aligned}
E'_0 &< \langle\phi| \hat{H}' |\phi\rangle, \\
E'_0 &< \langle\phi| (\hat{H}' + \hat{H} - \hat{H}) |\phi\rangle, \\
E'_0 &< \langle\phi| \hat{H} |\phi\rangle + \langle\phi| (\hat{H}' - \hat{H}) |\phi\rangle, \\
E'_0 &< E_0 + \langle\phi| (V' - V) |\phi\rangle, \\
E'_0 &< E_0 - \int \rho(\vec{r})(V - V') d^3r.
\end{aligned} \tag{22}$$

Somando as duas equações, obtemos uma contradição:

$$\begin{cases} E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r})(V - V') d^3r, \\ E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r})(V - V') d^3r. \end{cases} \tag{23}$$

Portanto, a suposição inicial de que $V(\vec{r})$ e $V'(\vec{r})$ resultam na mesma densidade $\rho(\vec{r})$ é inválida. Existe uma correspondência única entre a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental e o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ (62).

3.1.2.2 Teorema II

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn afirma que o valor exato da densidade eletrônica no estado fundamental $\rho(\vec{r})$ fornece o menor valor de energia, ou seja, a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E_0[\rho_0(\vec{r})]$. Esse funcional é obtido a partir da densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Portanto, para $\rho'(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r})$, a energia $E[\rho'(\vec{r})]$ será maior que a energia do estado fundamental $E_0[\rho_0(\vec{r})]$ (62).

Para provar este teorema, consideramos algumas relações prévias para a energia em sistemas de muitos corpos com interação coulombiana, denotada por $F[\rho] = T_e + V_{ee}$. A energia total do sistema é então expressa como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r \quad (24)$$

Para o estado fundamental, essa relação se torna:

$$E_0[\rho_0] = F[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r \quad (25)$$

De acordo com o princípio variacional, a energia do estado fundamental é sempre menor do que a energia associada a qualquer outra densidade $\rho(\vec{r})$. Portanto, temos:

$$E_0[\rho_0] < E[\rho] \quad (26)$$

Para qualquer densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ diferente da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, a energia será maior. Isso confirma o segundo teorema de Hohenberg e Kohn (62).

Esses teoremas indicam que $\rho_0(\vec{r})$, derivada do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, pode determinar a energia do estado fundamental. Assim, a DFT visa descrever a energia do estado fundamental através do cálculo da densidade, reduzindo o problema de 3N variáveis para um problema de 3 variáveis (63). No entanto, inicialmente não havia um método claro para calcular essa energia. Dois pesquisadores, Kohn e Sham (63), introduziram um mecanismo para obter esses valores, conhecido como as equações de Kohn-Sham, que serão discutidas na próxima seção.

3.1.3 Equações de Kohn-Sham

Como mencionado na seção anterior, compreendemos a relação entre a densidade e a energia do estado fundamental. No entanto, ainda não tínhamos encontrado um método para calcular essa densidade. As equações de Kohn-Sham são usadas para calcular a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ e, através dela, determinar o valor da energia E_0 correspondente ao estado fundamental. A ideia é substituir o cálculo de um sistema de partículas interagentes pelo cálculo de um sistema de muitos corpos não interagentes. Em outras palavras, um problema de N corpos interagentes é substituído por N problemas de um único corpo, de modo que a densidade eletrônica do estado

fundamental de todos os sistemas seja igual (63; 56; 64; 65). Para isso, usamos a relação dada na seção anterior:

$$E(\rho) = f(\rho) + \langle \phi | V_{ext} | \phi \rangle \quad \text{ou} \quad E(\rho) = f(\rho) + V_{ext}(\vec{r}), \quad (27)$$

onde o funcional universal $f(\rho)$ corresponde aos sistemas de muitos corpos e tem três componentes principais:

- A energia cinética de um gás de elétrons não interagentes com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, descrita como $T_0(\rho)$;
- A interação coulombiana clássica entre os elétrons do sistema, denotada por $J(\rho)$, conhecida como energia de Hartree;
- A energia de troca e correlação, simbolizada por $\varepsilon_{xc}(\rho)$.

O último componente contém a informação referente à energia de troca e correlação, cuja forma explícita não é conhecida. Esta advém das interações de partículas, relacionando a diferença entre as energias cinéticas reais e a do sistema auxiliar que não interage, incluindo a interação coulombiana. A relação entre $E(\rho)$ e $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é dada por:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + J(\rho) + \varepsilon_{xc}(\rho) + V_{ext}(\vec{r}). \quad (28)$$

A energia cinética $T_0(\rho)$ pode ser escrita como:

$$T_0(\rho) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3\vec{r}. \quad (29)$$

Essa energia cinética está relacionada a um gás de elétrons não interagentes. Os orbitais ψ_i são chamados de orbitais de Kohn-Sham de uma única partícula e representam as funções de onda dos elétrons não interagentes. A energia de Hartree, denotada por $J(\rho)$, é dada pela equação:

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (30)$$

Esta equação representa a interação coulombiana clássica entre elétrons. Substituindo os termos relativos à energia cinética $T_0(\rho)$ e $J(\rho)$ pelas integrais, podemos reescrever a equação (28) como:

$$E(\rho) = \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3\vec{r} \right] + \left[\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \right] + \varepsilon_{xc}(\rho) + V_{ext}(\vec{r}). \quad (31)$$

O Teorema II, provado na seção anterior, descreve a relação entre a energia do estado fundamental $E(\rho)$ e a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ através do princípio variacional. O estado fundamental

atingirá uma condição de extremo para que a energia seja minimizada, respeitando a condição de vínculo de que o número total de partículas (N) deve ter sua carga total conservada, ou seja, mantida fixa:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [E(\rho) - \mu \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}]}{\partial \rho} &= 0, \\ \frac{\partial E(\rho)}{\partial \rho} &= \mu. \end{aligned} \quad (32)$$

Lembrando que o valor total da carga Q é dado por $Q = N \cdot e$, e pode ser descrito pela integral:

$$Ne = \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (33)$$

Usando a relação para a energia $E(\rho)$ dada pela equação (31) e derivando-a em função de ρ , temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\rho)}{\partial \rho} &= \frac{\partial \left\{ \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3\vec{r} \right] + \left[\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \right] + \epsilon_{xc}(\rho) + V_{ext}(\vec{r}) \right\}}{\partial \rho} \\ &= \mu. \end{aligned} \quad (34)$$

Dessa forma, temos que μ é dado por:

$$\mu = \frac{\partial T_0(\rho)}{\partial \rho} + \frac{\partial J(\rho)}{\partial \rho} + \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} + \frac{\partial V_{ext}(\vec{r})}{\partial \rho}. \quad (35)$$

A derivada correspondente ao primeiro termo de μ é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_0(\rho)}{\partial \rho} &= \frac{\partial \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3\vec{r} \right]}{\partial \rho} \\ &= -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial \left[\sum_{i=1}^N \int \nabla^2 \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \right]}{\partial \rho(\vec{r})} \right\} \\ &= -\frac{1}{2} \nabla^2. \end{aligned} \quad (36)$$

Para o segundo termo de μ , temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial J(\rho)}{\partial \rho} &= \frac{\partial \left[\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \right]}{\partial \rho(\vec{r})} \\ &= \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}'. \end{aligned} \quad (37)$$

Calculando o terceiro termo, temos:

$$\frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} = V_{xc}(\rho), \quad (38)$$

que é a própria definição do potencial de troca e correlação. Para o último termo, temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{ext}(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} &= \frac{\partial \left[\int u_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} \right]}{\partial \rho(\vec{r})} \\ &= u_{ext}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (39)$$

Após calcular esses quatro termos, a equação (35) assume a seguinte forma:

$$\mu = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + V_{xc}(\rho) + u_{ext}(\vec{r}). \quad (40)$$

Antes de continuarmos, definiremos agora o Potencial de Kohn-Sham V_{KS} , que é dado por:

$$V_{KS} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + V_{xc}(\rho) + u_{ext}(\vec{r}). \quad (41)$$

Com a definição do potencial de Kohn-Sham, a equação (40) se resume a:

$$\mu = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}. \quad (42)$$

Assim, podemos definir o Hamiltoniano de Kohn-Sham como:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}. \quad (43)$$

O Hamiltoniano de Kohn-Sham possui o operador de energia cinética usual e o potencial efetivo V_{KS} , que atuam sobre cada elétron. A equação para o Hamiltoniano de Kohn-Sham tem a seguinte forma:

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (44)$$

Os orbitais de Kohn-Sham são dados por $\psi_i(\vec{r})$ e, a partir deles, é possível obter a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ do sistema:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \\ &= \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \\ &= \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3 \vec{r}. \end{aligned} \quad (45)$$

O Potencial Efetivo $V_{KS}(\rho)$ submete o sistema de elétrons não interagentes a uma densidade eletrônica representativa do estado fundamental, que é a mesma fornecida pela densidade representativa do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes. Ao resolvermos a equação acima, através de um método auto-consistente, declaramos uma densidade de carga tentativa $\rho'(\vec{r})$ e, a partir dela, calculamos o potencial efetivo de KS, $V_{KS}(\rho)$. Em consequência, resolvemos a equação (44) (56; 63).

Podemos então calcular os orbitais de Kohn-Sham de uma partícula única $\psi_i(\vec{r})$. Ao termos os orbitais, declaramos uma nova densidade $\rho''(\vec{r})$. Se os valores forem semelhantes aos que já obtivemos, podemos concluir que estão corretos. Caso contrário, reiniciaremos os cálculos até alcançarmos concordância entre os valores de entrada e saída das densidades, respeitando os critérios de convergência preestabelecidos (64; 65).

Ao obtermos os autovalores ϵ_i resultantes da equação (44), podemos finalmente encontrar o valor de energia do sistema $E(\rho)$. Substituindo o Hamiltoniano e aplicando a função de onda conjugada $\psi_i^*(\vec{r})$, temos:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) &= \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \\
 \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) &= \hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}), \\
 \psi_i^*(\vec{r})\epsilon_i\psi_i(\vec{r}) &= \psi_i^*(\vec{r})\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}), \\
 \psi_i^*(\vec{r})\epsilon_i\psi_i(\vec{r}) &= \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\rho) + u_{ext}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}), \\
 \epsilon_i\psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) &= - \left[\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \right] + \left[\int \frac{\psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right] \\
 &\quad + V_{xc}(\rho)\psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + u_{ext}(\vec{r})\psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}), \\
 \epsilon_i\rho(\vec{r}) &= -\frac{1}{2}\nabla^2\rho(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\rho)\rho(\vec{r}) + u_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}).
 \end{aligned} \tag{46}$$

Integrando ambos os lados da última equação, obtemos:

$$\begin{aligned}
 \int \epsilon_i\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} &= - \int \frac{1}{2}\nabla^2\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} \\
 &\quad + \int V_{xc}(\rho)\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int u_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3\vec{r}.
 \end{aligned} \tag{47}$$

Isso pode ser reescrito como:

$$\sum_i \epsilon_i = T_0(\rho) + \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} + \int V_{xc}(\rho)\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + V_{ext}(\rho), \tag{48}$$

onde o somatório em i corresponde aos estados ocupados.

A partir da equação (31), temos:

$$\begin{aligned}
E(\rho) &= \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3\vec{r} \right] + \left[\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \right] \\
&\quad + \varepsilon_{xc}(\rho) + V_{ext}(\vec{r}), \\
E(\rho) &= T_0(\rho) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \varepsilon_{xc}(\rho) + V_{ext}(\vec{r}).
\end{aligned} \tag{49}$$

Isolando o primeiro e o quarto termo do lado direito da equação (48), obtemos:

$$T_0(\rho) + V_{ext}(\vec{r}) = \sum_i \epsilon_i - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} + \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - \int V_{xc}(\rho)\rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \tag{50}$$

Isolando da mesma forma para a equação (49), temos:

$$T_0(\rho) + V_{ext}(\vec{r}) = E(\rho) - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - \varepsilon_{xc}(\rho). \tag{51}$$

Como o lado esquerdo das equações (50) e (51) são iguais, podemos igualar as equações da seguinte forma:

$$\sum_i \epsilon_i - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} + \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - \int V_{xc}(\rho)\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = E(\rho) - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - \varepsilon_{xc}(\rho). \tag{52}$$

Isolando $E(\rho)$ na equação (52), obtemos:

$$\begin{aligned}
E(\rho) &= \sum_i \epsilon_i - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} + \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - \int V_{xc}(\rho)\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \varepsilon_{xc}(\rho), \\
E(\rho) &= \sum_i \epsilon_i + \varepsilon_{xc}(\rho) - \int V_{xc}(\rho)\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'.
\end{aligned} \tag{53}$$

Essa expressão nos fornece a forma de obter os valores para $E(\rho)$. A equação (53) demonstra que, para obtermos os valores da energia do sistema através da DFT, não basta apenas calcular os autovalores do Hamiltoniano de Kohn-Sham. Precisamos, também, dos valores tanto da energia quanto do potencial de troca e correlação. A dependência desses parâmetros adicionais nos acarreta um problema, pois esses termos não possuem uma forma exata. Devido a isso, são necessárias aproximações para que possamos obter acurácia nos valores.

No nosso caso, utilizamos o software VASP (66), porém, outros softwares também são mencionados e existem para fazer essas aproximações, como o Quantum Espresso (67) e o SIESTA (68).

Para as aproximações, existem dois métodos mais comuns que serão discutidos na próxima seção. São eles: GGA (General Gradient Approximation), que utilizamos para realizar nossos cálculos por meio do software VASP, e LDA (Local Density Approximation).

3.1.4 Aproximações usadas para cálculo do potencial e energia de troca e correlação

Essas aproximações são de grande auxílio para alcançar a acurácia tanto da energia quanto do potencial de troca e correlação, sendo utilizadas em inúmeras áreas, principalmente na física do estado sólido e na química. Como o GGA é uma derivação do LDA, discutiremos primeiramente a aproximação de densidade local (LDA) e, em seguida, a aproximação do gradiente generalizado (GGA).

3.1.4.1 LDA (Local Density Approximation ou Aproximação de Densidade Local)

Partindo da energia de troca e correlação $\varepsilon_{xc}(\rho)$ e da ideia de que essa energia se encontra em uma determinada posição \vec{r} , a energia nessa posição é igual à energia de troca e correlação para cada elétron dentro de um gás uniforme de elétrons, sendo que esses elétrons devem ter a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ nessa posição \vec{r} (69). Ou seja, não importa o elétron, se ele estiver em uma determinada posição ou local específico, sua energia deve ser a mesma (70).

A ideia aqui é a seguinte: para um sistema heterogêneo, obtém-se o mesmo resultado como se fosse tratado de forma semelhante a um sistema homogêneo de N volumes. Através disso, a aproximação de densidade local trata cada um desses volumes por sua densidade eletrônica, que, por sua vez, é considerada igual à densidade eletrônica de um gás uniforme (71). O interessante nesse tipo de tratamento é que um sistema heterogêneo se torna, localmente, um sistema homogêneo. Com isso, sólidos podem ser tratados como um sistema onde seu limite tende a se assimilar a um gás homogeneizado.

A partir disso, mencionando a energia do elétron para cada volume, podemos descrever essa energia como:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \sum_i \xi_{xc}^{hom}(\rho) \cdot \rho_i(\vec{r}) \quad (54)$$

Onde:

$$\xi_{xc}^{hom}(\rho) \cdot \rho_i(\vec{r}) = \frac{V_i}{N_i} \quad (55)$$

Calculando agora no limite onde a quantidade de volumes tende ao infinito, temos:

$$\begin{aligned}
\lim_{N_i \rightarrow \infty} \xi_{xc}^{hom}(\rho) \cdot \rho_i(\vec{r}) &= \lim_{N_i \rightarrow \infty} \frac{V_i}{N_i} \\
&= \lim_{N_i \rightarrow \infty} \frac{V_i}{\cancel{N_i}^{\infty}} \\
&= \lim_{N_i \rightarrow \infty} \frac{V_i}{\cancel{\infty}^0} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{56}$$

Como o volume tenderá a zero, a equação acima se torna uma integral da forma:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \int \xi_{xc}^{hom}(\rho) \cdot \rho_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \tag{57}$$

Para obtermos o potencial de troca e correlação V_{xc} , basta calcularmos a derivada da energia de troca e correlação em função da densidade ρ , tal que:

$$\begin{aligned}
V_{xc} &= \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \\
&= \frac{\partial \left[\int \xi_{xc}^{hom}(\rho) \cdot \rho_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right]}{\partial \rho}
\end{aligned} \tag{58}$$

O termo relativo à energia de troca e correlação $\xi_{xc}(\rho)$ pode ser dividido em duas partes, uma para a troca e outra para a correlação, onde:

$$\xi_{xc}(\rho) = \xi_x(\rho) + \xi_c(\rho) \tag{59}$$

Essa divisão é interessante, pois separa o termo de troca do termo de correlação. O termo de troca é conhecido, entretanto, o termo de correlação é de difícil solução e não possui uma forma exata de cálculo para um gás eletrônico homogêneo (72). Para calcular o valor da energia de correlação, são necessárias aproximações. A mais conhecida dessas aproximações é a relacionada à teoria de perturbação, feita através da parametrização de Perdew e Zunger, utilizando cálculos de Monte Carlo (quântico) pelo método de Ceperley e Alder para um gás eletrônico homogêneo (72; 71).

Esse método é bem empregado em casos onde a densidade eletrônica possui variações lentas e, com isso, ignora correções devido à heterogeneidade da densidade em regiões vizinhas à \vec{r} (72).

Como o método de LDA superestima o fator local ξ_x , acaba por não considerar, de forma necessária, o termo de correlação ξ_c , sendo este um ponto negativo do método. Para superar esse problema, uma solução utilizada é o uso do gradiente para a densidade $\rho(\vec{r})$. Essa aproximação, através do uso do gradiente para a densidade, é chamada de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Trataremos dessa aproximação na subseção seguinte (69):

3.1.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Partindo da Aproximação de Densidade Local, como tratada anteriormente, surge um problema: ao tratarmos, separadamente, a energia de troca e correlação em duas partes, tanto a de troca ξ_x quanto a de correlação ξ_c , vimos que a Aproximação de Densidade Local trata de forma significativa a parte de troca, porém, o tratamento da correlação é complexo demais para ser calculado. Para contornar isso, além de considerarmos apenas a densidade local, como na aproximação anterior, consideraremos também o gradiente dessa densidade. Assim, trataremos a energia de troca e correlação $\varepsilon_{xc}(\rho)$ da seguinte maneira:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \int f(\rho, \nabla \rho) d^3\vec{r} \quad (60)$$

Agora, a energia de troca e correlação para um sistema uniforme (homogêneo) se torna um problema tanto de densidade local quanto da relação com o gradiente de densidade (73). Para escolhermos uma função relativa a esses aspectos, tanto da densidade local quanto do seu gradiente, é necessário analisar o comportamento da energia de cada elétron, ou seja, a sua energia de troca e correlação própria $\xi_{xc}(\rho)$. Essa análise da energia deve ser feita através de algumas situações, utilizando alguns mecanismos, sendo o mais comum a parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (69).

Na seção seguinte, trataremos de algumas aproximações para calcular as energias e potenciais de troca e correlação, focando principalmente no método de pseudo-potenciais e no método PAW (Projector Augmented-Wave method).

3.1.4.3 Método dos Pseudo-Potenciais

Podemos olhar para os átomos e, a partir disso, o dividirmos em duas partes, a parte interna, constituída por elétrons de níveis mais baixos, próximos ao núcleo e o próprio núcleo, essa região mais interna é conhecida como "caroço", a outra parte, porém, será composta pelos elétrons de níveis de maiores energia ou níveis de valência. Essa parte é a principal responsável pelas ligações químicas, pois, levando em conta a grande atração dos elétrons de níveis menores de energia com o núcleo atômico. Logo, a maior parte das propriedades física de um sólido ou de uma sistema estão relacionadas com os elétrons de valência (64).

O método do pseudo-potencial é usado para vir a substituir o potencial real advindo da interação atrativa da região mais próxima do núcleo, entre elétrons de camadas mais internas e o próprio núcleo atômico - esse método foi construído pelo programa ATOM-. Para isso, os estados eletrônicos correspondentes a parte do "caroço" atômico são substituídos e, os elétrons de valência, serão descritos por uma "pseudo-função" de onda que não possui nós, isso quer dizer que, a função de onda na região do "caroço" onde está a ser representada por uma oscilação de grande magnitude, será substituída por essa pseudo-função de onda de menor magnitude (74). E, por isso, esse método descreve o comportamento, apenas dos elétrons de valência por meio de ondas planas, ignorando a contribuição (quase que irrelevante) da interação advinda das par-

tículas constituídas do "caroço". Com essa forma de lidar com o problema, torna-se simplificada a obtenção dos auto-vetores de **KS**. Além dessa simplificação para obtenção de auto-estados, o custo computacional, por sua vez, também será reduzido. Para realizar esse método, os pseudo-potenciais devem seguir algumas condições específicas, sendo elas:

- ❑ Os autovalores de Energia $\epsilon_i(KS)$, tanto reais quanto os obtidos através do pseudo-Hamiltoniano $\epsilon_i^{psd}(KS)$, devem ser exatamente iguais, ou seja: $\epsilon_i^{psd}(KS) = \epsilon_i(KS)$ (74)
- ❑ Os auto-estados relativos à solução total exata de todo o sistema, ou seja, tanto do caroço quanto relativo aos elétrons de valência, devem ser iguais aos auto-vetores obtidos através dos pseudo-potenciais se advindas a partir do raio de corte r_c (raio de uma esfera centrada no átomo):

$$\phi_i^{psd}(r) = \phi_i(r) \rightarrow \text{para } r > r_c; \quad (61)$$

- ❑ As integrais limitadas de 0 a r , tendo $r > r_c$ das densidades de carga que advém da solução exata, devem ser idênticas àsquelas soluções advindas através do uso de pseudo-potenciais, tal condição é denominada conservação de norma, onde:

$$\int_0^r |\phi_i(r)|^2 dr = \int_0^r |\phi_i^{psd}(r)|^2 dr, \text{ ou, } \langle \phi_i | \phi_i \rangle_{r_c} = \langle \phi_i^{psd} | \phi_i^{psd} \rangle_{r_c}; \quad (62)$$

- ❑ A derivada do logaritmo, que corresponde à pseudo-função de onda, deve ser correspondente à integral da função de onda exata:

$$2\pi \left[(r \cdot \phi_i^{psd})^2 \frac{d}{d\xi} \frac{d}{dr} \ln(\phi_i^{psd}) \right] = 4\pi \int_0^r |\phi(r)|^2 dr, \rightarrow \text{para } r > r_c; \quad (63)$$

- ❑ As pseudo-funções ϕ_i^{psd} devem se abster de nós, ou mesmo singularidades, além disso, as mesmas devem ser contínuas tanto em sua forma própria quanto as suas derivadas primeira e segunda; a pseudo-função a ser usada deve estar em inteira conformidade com as informações dos estados eletrônicos dos elétrons que se encontram na região de valência.

Devemos ter em mente que, ao considerarmos $r < r_c$, todos os itens estabelecidos acima devem ser obedecidos. Para a geração dos pseudo-potenciais de um átomo específico, os cálculos são feitos através do método de "*ab initio*", solucionando, assim, as equações de Kohn-Sham para a DFT (64). Além disso, de forma auto-consistente será solucionada, a equação de Dirac por meio da energia e potencial local e correlação (74). Que são obtidos por meio das já mencionadas LDA e GGA, onde uma é consequência da outra. Através dessa série de fatores, obteremos, então, o potencial, os auto-estados e, não menos importante, seus auto-valores.

O método de pseudo-potencial apesar de muito usado tem a desvantagem de não considerar a região do "caroço", logo, as informações referentes a essa região são perdidas (64).

Além do método de pseudo-potenciais, outro método conhecido como PAW (Projector Augmented-Wave method) criado por volta de 1994 também pode ser usado para a solução das equações de Kohn-Sham e será tratado na próxima seção (74).

3.1.5 PAW Method

O método PAW que foi criado por Peter. E. Blöchl e, diferentemente do método de pseudo-potenciais que ignora a região do "caroço" do átomo, ou seja, os elétrons de menor energia não são considerados, o PAW, porém, também vem a considerar tais elétrons encontrados nessa região mais próxima do núcleo. Devido a essas considerações generalizadas, ou seja, de todos os elétrons, esse método recebeu o pseudônimo de AE (All-electrons) e trabalha como uma generalização do método de pseudo-potenciais unificado a um método conhecido como AW (Augmented Wave) (74).

O PAW consiste, basicamente, em considerar parte de ambos os métodos e assim formar um mecanismo mais completo para tratar da Estrutura de Banda Eletrônica. Para isso, devemos levar em conta, então, o método AW, que consiste em analisar a região do "caroço", para isso, ele utiliza o método de expansão dos orbitais d advindo dos auto-estados eletrônicos e, para a região onde se encontram os elétrons de valência (de maior energia), serão utilizadas ondas planas. Para cada uma dessas regiões (valência e "caroço") irá ser obtida, parcialmente, uma solução, o método, porém, estabelece um interstício entre ambas as partes, garantido, assim, a continuidade e linearidade das funções de onda (74).

Logo, como esperado, a partir dessa análise, o método PAW, analisará os auto-estados de ambas as regiões. Comparado ao raio de corte r_c , podemos separar essas regiões, caso analisemos a sua semelhança a uma esfera que, a primeira região consiste na região interna dessa esfera, desde que não venha a existir nós a partir de r_c ; para que seja feito isso, os auto-estados são expandidos como orbitais atômicos. Agora, para a outra região (de Valência), fora da esfera, serão substituídos os auto-estados pelos por seu correspondente pseudo, e para isso, ela será expandida sobre uma base de ondas-planas (74). E, com isso, para que exista a continuidade, no interstício das regiões, os auto-estados devem se encontrar com o mesmo valor (75).

O método PAW, por considerar todas essas regiões, reduz os erros gerados quando se escolhe os conjuntos de base e, por isso, é uma ferramenta eficaz para cálculos de estruturas mais complexas (74).

3.2 VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)

Antes de prosseguirmos com os resultados desse trabalho, devemos tratar, brevemente, do software usado para realizar os cálculos referentes à nossa pesquisa. O software VASP é usado para realizar, computacionalmente, os cálculos de estrutura de banda e dinâmica molecular para muitos corpos. Esse software utiliza o princípio de "*ab initio*" e é baseada na Teoria do Funcional de Densidade, para que sejam solucionadas as equações de Kohn-Sham (76). Esse método tem como entrada coordenadas vetoriais no espaço recíproco, possui também base no método PAW, usando assim, ondas planas para gerar os auto-estados, os pseudo-potenciais para os elétrons da região interna (caroço) e as condições de contorno periódicas. Para que seja tratado o núcleo, especificamente, é utilizada a aproximação de Born-Oppenheimer.

Para o nosso trabalho, o main usado para realizar o funcional foi o próprio GGA e, para isso, utilizamos o formalismo PBE. Como esperado, esses mecanismos são usados para que sejam tratadas as estimativas necessárias para encontrar valores de energia de troca e correlação advindas das equações de Kohn-Sham (69).

Utilizamos o VASP devido ao seu alto nível de confiança e, também, pelo fato de usar as ondas planas como base para seus cálculos, como já descrito, isso amplia a área de análise em relação aos elétrons envolvidos tendo, como consequência, a redução de erros de saída. Dentre esses erros estão a superposição de base ao calcularmos a energia de formação, porém, isso eleva o custo computacional (76).

Para acessarmos o software VASP, além de trabalharmos com a capacidade de processamento das máquinas de nosso próprio laboratório, fomos auxiliados pelo CENAPAD - UNICAMP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho) o que, para trabalhos, principalmente remotos, nos ofertou maior ambiente de processamento (75).

Para o uso do software VASP, 4 arquivos de entrada são usados dar início aos cálculos, nesses arquivos irão estar inseridas as informações referentes ao sistema a ser analisado, no nosso caso o sistema de $NiTe_2$.

Como iremos trabalhar com sistemas que possuem estados não triviais, como Weyl e Dirac semimetals, é importante tratar um pouco sobre a topologia que envolve sistemas físicos e quando a mesma é trivial ou não. Os estados topológicos, que estão em alta e desde a descoberta do Efeito Hall Quântico, ainda estão a despertar curiosidade e muitos dos fatores que os envolvem estão por ser descobertos.

3.3 Topologia

A topologia, por definição, é um campo da matemática que envolve o estudo sobre deformações em um sistema sem gerar descontinuidades. Essas deformações, feitas de forma suave e mantendo uma característica entre dois sistemas diferentes, irá ser caracterizada pelo seu homeomorfismo, uma semelhança entre dois sistemas topológicos que, após feitas as deformações, ambos poderão ainda ser invertidos um no outro (77).

Essa característica que define essa semelhança pode ser traçada por um fator chamado genus- G . Esse fator é representado pela quantidade de "buracos" que um sistema topológico possui (78).

Para melhor compreensão, na figura 7, temos uma esfera que, após deformações contínuas e suaves, pode ser transformada em um paralelepípedo, tal transformação, dita reversível, acontece, pois, após deformarmos a esfera em paralelepípedo, é possível deformar o paralelepípedo de forma que o mesmo se torne, outra vez, uma esfera (79). Porém, uma esfera não pode ser naturalmente, por deformações suaves e contínuas, ser transformada em uma "rosquinha" ou, mais tecnicamente, um toro, como na figura 8; para isso seria necessário fazer um "buraco" na mesma e, a inversão para retornar a uma esfera, não seria possível, apenas por processos suaves e contínuos, ou seja, sem alterar. Essa diferença entre a esfera e o toro, por um "buraco" de diferença, é

o que separa o grupo topológico da esfera com o grupo do Toro e, a quantidade de buracos que terá no sistema, ou seja, o número de genus- G , é o que classifica esse grupo topológico (80). Diz-se que um mesmo grupo topológico é homeomorfo, que possui entre eles uma característica de inversão, ou seja, um pode ser alterado e depois revertido para o outro (81).

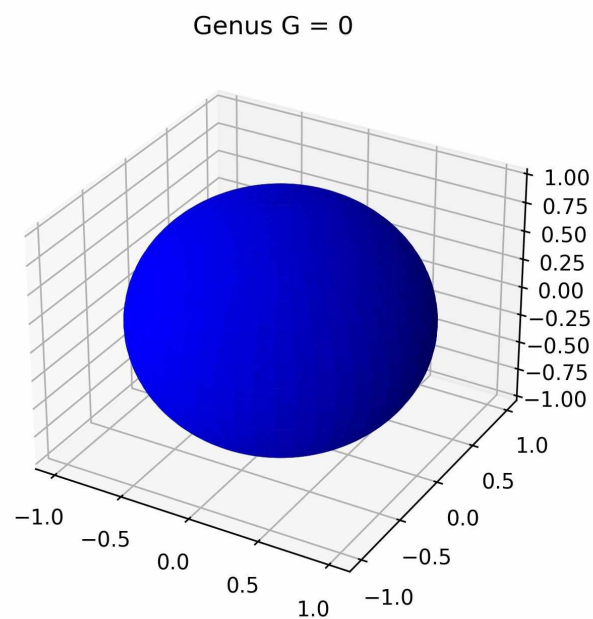


Figura 7 – Imagem gerada em python para representar uma esfera, ou seja, uma imagem sem "buracos" que, relativo a um grupo topológico como o Genus G é igual a 0.

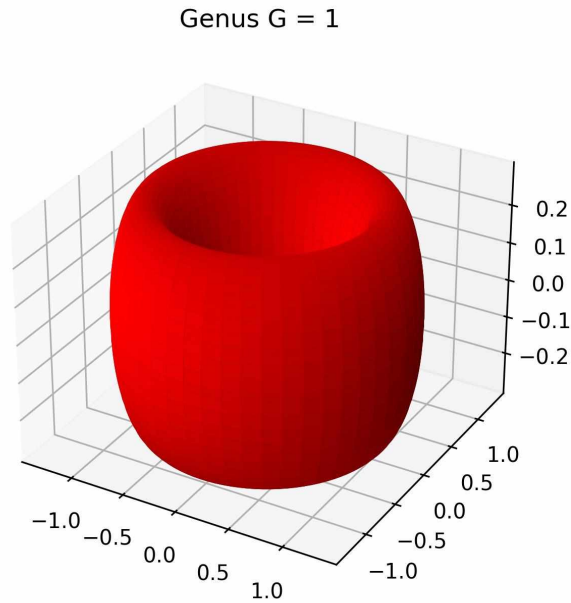


Figura 8 – Imagem gerada em python para representar um toro, ou seja, uma imagem com um "buraco" central que, relativo a um grupo topológico como o Genus G , é igual a 1.

As imagens 7 e 8, representam grupos de topologia que são invariantes, ou seja, podem ser revertidos e, após mudanças contínuas, sem gerar rasgos, serão transformadas em outras de mesma classe. Na Física, a topologia também está relacionado a grupos que possuem semelhanças entre si, mas, para isso, é aplicada a definição de topologia para os Hamiltonianos, mais especificamente, na mecânica quântica (82).

Para descrever o nível de condutância de um material, ou seja, se é: condutor, isolante, semimetal ou semiconductor; é relacionado ao Gap de energia entre bandas de valência e banda de condução, ou seja, o último estado de energia ocupado por um elétron e o primeiro estado desocupado, respectivamente. Se houver uma distância grande de energia entre esses estados ocupados e não ocupados, $> 4.5eV$, esse sistema é dito isolante, já, para valores $\approx 1 - 3eV$ são ditos semicondutores, porém, quando esse valor é pequeno, e a aproximação entre as bandas de valência e condução é quase nula, esse sistema é dito condutor (83). Alguns materiais têm comportamentos distintos e não triviais, onde, possuindo um forte acoplamento spin-órbita (SO), tal que, sendo de origem relativística, tem uma relação entre o momento de dipolo magnético de spin do elétron e o campo magnético interno do próprio átomo, esse por sua vez é uma consequência do próprio momento angular do elétron (84). A presença forte do SO acaba por ocasionar a inversão entre as bandas de valência e condução, gerando, assim, um gap entre eles e tornando o material isolante na região do bulk, porém, nas bordas, ou superfície, esse material apresenta características de um condutor (85). Esse fenômeno, conhecido como isolante topológico, é um tipo não trivial de propriedade interna de um sistema físico e, tais características, são protegidas pelo operador de reversão temporal que é bem detalhado no Apêndice A.1.2 desse

trabalho (86).

Para compreendermos melhor estados topológicos não triviais, como os isolantes topológicos, precisamos estudar o índice ν relativo a um invariante topológico. Esse termo é descrito relacionando um fator de fase conhecido como fase de Berry. Essa fase é gerada, quando, ao variarmos os parâmetros de um circuito C , há um acúmulo de estados que, de acordo com a Hamiltoniana de um determinado sistema, irá descrever o processo de evolução adiabática, quanticamente, do mesmo (87). Começaremos com a fase de Berry para entender os fenômenos relativos aos invariantes topológicos.

3.3.1 Fase de Berry

Para entendermos a fase de Berry, suponhamos que o Hamiltoniano $\hat{H}(t)$, ou seja, dependente do tempo, possa ser representado por parâmetros, também dependentes do tempo, ou seja (87):

$$\vec{R} \equiv \{R_1(t), R_2(t), R_3(t), \dots\} \quad (64)$$

Como o Hamiltoniano é escrito a partir desses termos, a energia dos autovalores a partir do mesmo Hamiltoniano, também, será dependente desses valores, logo:

$$\begin{aligned} \hat{H}(t) |n; t\rangle &\equiv \hat{H}(\vec{R}) |n; \vec{R}\rangle \\ E_n(t) |n; t\rangle &\equiv E_n(\vec{R}) |n; \vec{R}\rangle \end{aligned} \quad (65)$$

Onde o termo n , representa o n -ésimo auto estado do sistema. Portanto, a equação de Schrödinger dependente do tempo para o Hamiltoniano dependente do parâmetro $\vec{R}(t)$, será:

$$\hat{H}(\vec{R}) |n, \vec{R}\rangle = E_n(\vec{R}) |n, \vec{R}\rangle \quad (66)$$

Como o sistema será alterado adiabaticamente, de forma "lenta", declaremos que, para o parâmetro inicial, ou seja, em $t = 0$, o parâmetro $\vec{R}(t) = \vec{R}(t = 0) = \vec{R}_0$. A evolução para o próximo estado de tempo t , a partir do tempo $t = 0$, poderá ser escrita de forma a reescrevermos a equação de Schrödinger dependente do tempo como:

$$\hat{H}[\vec{R}(t)] |n, \vec{R}_0; t\rangle = i\hbar \partial_t |n, \vec{R}_0; t\rangle \quad (67)$$

Como a alteração no processo adiabático acontece lentamente, deve existir uma proporcionalidade entre o estado inicial e o n -ésimo autoestado $|n, \vec{R}(t)\rangle$ do Hamiltoniano temporal (88). Logo, para representar tal estado, temos:

$$\begin{aligned}
|n, \vec{R}_0; t\rangle &= \hat{1} |n, \vec{R}_0; t\rangle \\
\text{onde: } \hat{1} &= \sum_m |m, \vec{R}(t)\rangle \langle m, \vec{R}(t)| \\
\text{então: } |n, \vec{R}_0; t\rangle &= \sum_m |m, \vec{R}(t)\rangle \langle m, \vec{R}(t)| n, \vec{R}_0; t\rangle \\
\text{onde } \langle m, \vec{R}(t)| n, \vec{R}_0; t\rangle &= c_m e^{i\Theta_m(t)}, \\
\text{com } \Theta_m(t) &= -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_m(t') dt'
\end{aligned}$$

Aplicando \hat{H} sobre $|n, \vec{R}_0; t\rangle$, teremos:

$$\begin{aligned}
\hat{H} |n, \vec{R}(t)\rangle &= i\hbar \partial_t |n, \vec{R}_0; t\rangle \\
\hat{H} |n, \vec{R}(t)\rangle &= i\hbar \partial_t \sum_m C_m(t) e^{i\Theta_m(t)} |m, \vec{R}(t)\rangle \\
\hat{H} |n, \vec{R}(t)\rangle &= i\hbar \sum_m \partial_t [C_m(t) e^{i\Theta_m(t)}] |m, \vec{R}(t)\rangle \\
\hat{H} \sum_m [C_m(t) e^{i\Theta_m(t)}] |m, \vec{R}(t)\rangle &= i\hbar \sum_m \left\{ \partial_t [C_m(t) e^{i\Theta_m(t)}] |m, \vec{R}(t)\rangle + C_m \partial_t [e^{i\Theta_m(t)}] |m, \vec{R}(t)\rangle \right. \\
&\quad \left. + C_m e^{i\Theta_m(t)} \partial_t [|m, \vec{R}(t)\rangle] \right\} \\
\sum_m [C_m(t) e^{i\Theta_m(t)}] \hat{H} |m, \vec{R}(t)\rangle &= i\hbar \sum_m \left\{ \partial_t [C_m(t) e^{i\Theta_m(t)}] |m, \vec{R}(t)\rangle + C_m \partial_t [e^{i\Theta_m(t)}] |m, \vec{R}(t)\rangle \right. \\
&\quad \left. + C_m e^{i\Theta_m(t)} \partial_t [|m, \vec{R}(t)\rangle] \right\} \\
\sum_m [C_m(t) e^{i\Theta_m(t)}] E_m(t) |m, \vec{R}(t)\rangle &= i\hbar \sum_m \left\{ \partial_t [C_m(t) e^{i\Theta_m(t)}] |m, \vec{R}(t)\rangle + C_m E_m(t) e^{i\Theta_m(t)} |m, \vec{R}(t)\rangle \right. \\
&\quad \left. + C_m e^{i\Theta_m(t)} \partial_t [|m, \vec{R}(t)\rangle] \right\} \\
\sum_m [C_m(t) e^{i\Theta_m(t)}] E_m(t) |m, \vec{R}(t)\rangle &= i\hbar \sum_m \left\{ \partial_t [C_m(t) e^{i\Theta_m(t)}] |m, \vec{R}(t)\rangle + C_m E_m(t) e^{i\Theta_m(t)} |m, \vec{R}(t)\rangle \right. \\
&\quad \left. + C_m e^{i\Theta_m(t)} \partial_t [|m, \vec{R}(t)\rangle] \right\} \\
\sum_m \partial_t [C_m(t) e^{i\Theta_m(t)}] |m, \vec{R}(t)\rangle &= - \sum_m C_m e^{i\Theta_m(t)} \partial_t [|m, \vec{R}(t)\rangle]
\end{aligned} \tag{68}$$

Para resolver a equação diferencial e encontrar a constante $C_n(t)$, aplicamos o autoestado conjugado $\langle m, \vec{R}(t)|$. Ao realizar o produto interno com o autoestado $|n, \vec{R}(t)\rangle$, estes respeitarão as regras de ortogonalidade¹, tal que $\langle m, \vec{R}(t)| m, \vec{R}(t)\rangle = \delta_{m,n}$.

Essa transformação na equação é usada porque a variação lenta implica que a evolução temporal do sistema adiabático segue o autoestado instantâneo do Hamiltoniano².

¹ Ortogonalidade: A função de onda adiabática mantém sua ortogonalidade ao longo do tempo.

² Diabaticidade: A variação lenta implica que a evolução temporal do sistema adiabático segue o autoestado instantâneo do Hamiltoniano.

$$\begin{aligned}
\sum_n \partial_t [C_n(t)] \cdot e^{i\Theta_n(t)} \langle m, \vec{R}(t) | n, \vec{R}(t) \rangle &= - \sum_n C_n \cdot e^{i\Theta_n(t)} \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] \\
\sum_n \partial_t [C_n(t)] \cdot e^{i\Theta_n(t)} \delta_{m,n} &\xrightarrow{\partial_t C_m(t) \cdot e^{i\Theta_m(t)}} - \sum_n C_n \cdot e^{i\Theta_n(t)} \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] \\
\partial_t C_m(t) &= \frac{- \sum_n C_n \cdot e^{i\Theta_n(t)} \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle]}{e^{i\Theta_m(t)}} \\
\partial_t C_m(t) &= - \sum_n C_n \cdot e^{i[\Theta_n(t) - \Theta_m(t)]} \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] \\
\partial_t C_m(t) &= -C_m(t) \cdot \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|m, \vec{R}(t) \rangle] - \\
&\quad - \sum_{m \neq n} C_n(t) \cdot e^{i[\Theta_n(t) - \Theta_m(t)]} \cdot \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle]
\end{aligned} \tag{69}$$

Para continuarmos e podermos calcular o produto $\langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle]$, iremos analisar a relação diferencial para a equação de Schrödinger no n -ésimo estado dependente do tempo:

$$\begin{aligned}
\hat{H}(t) |n, \vec{R}(t)\rangle &= E_n(t) |n, \vec{R}(t)\rangle \\
\partial_t [\hat{H}(t) |n, \vec{R}(t)\rangle] &= \partial_t [E_n(t) |n, \vec{R}(t)\rangle] \\
\partial_t [\hat{H}(t)] |n, \vec{R}(t)\rangle + \hat{H}(t) \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] &= \partial_t [E_n(t)] |n, \vec{R}(t)\rangle + E_n(t) \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle]
\end{aligned} \tag{70}$$

Aplicando $\langle m, \vec{R}(t) |$ em ambos os lados, teremos:

$$\begin{aligned}
\langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [\hat{H}(t)] |n, \vec{R}(t)\rangle + \langle m, \vec{R}(t) | \hat{H}(t) \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] &= \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [E_n(t)] |n, \vec{R}(t)\rangle + \\
&\quad + \langle m, \vec{R}(t) | E_n(t) \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] \\
\langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [\hat{H}(t)] |n, \vec{R}(t)\rangle + \langle m, \vec{R}(t) | E_m(t) \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] &= \partial_t [E_n(t)] \langle m, \vec{R}(t) | n, \vec{R}(t) \rangle + \\
&\quad + E_n(t) \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] \\
\langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [\hat{H}(t)] |n, \vec{R}(t)\rangle &= -E_m(t) \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] + \\
&\quad + E_n(t) \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] \\
\langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [\hat{H}(t)] |n, \vec{R}(t)\rangle &= [E_n(t) - E_m(t)] \langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] \\
\langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [|n, \vec{R}(t) \rangle] &= \frac{\langle m, \vec{R}(t) | \partial_t [\hat{H}(t)] |n, \vec{R}(t)\rangle}{[E_n(t) - E_m(t)]}
\end{aligned} \tag{71}$$

Podemos usar a relação que encontramos na eq. 71 na eq. 69, o que nos dá:

$$\begin{aligned}\partial_t C_m(t) &= -C_m(t) \cdot \left\langle m, \vec{R}(t) \left| \partial_t \left[\left| m, \vec{R}(t) \right\rangle \right] \right. \right\rangle - \\ &\quad - \sum_{m \neq n} C_n(t) \cdot e^{i[\Theta_n(t) - \Theta_m(t)]} \cdot \left\langle m, \vec{R}(t) \left| \partial_t \left[\left| n, \vec{R}(t) \right\rangle \right] \right. \right\rangle \\ \partial_t C_m(t) &= -C_m(t) \cdot \left\langle m, \vec{R}(t) \left| \partial_t \left[\left| m, \vec{R}(t) \right\rangle \right] \right. \right\rangle - \\ &\quad - \sum_{m \neq n} C_n(t) \cdot e^{i[\Theta_n(t) - \Theta_m(t)]} \cdot \frac{\left\langle m, \vec{R}(t) \left| \partial_t [\hat{H}(t)] \left| n, \vec{R}(t) \right\rangle \right\rangle}{[E_n(t) - E_m(t)]}\end{aligned}\tag{72}$$

Como o resultado apresentado até o momento não é simples e, supondo que a variação que irá acontecer sobre o Hamiltoniano temporal $\partial_t \hat{H}$ seja sutil, podemos realizar a seguinte aproximação:

$$\begin{aligned}\frac{\left\langle m, \vec{R}(t) \left| \partial_t [\hat{H}(t)] \left| n, \vec{R}(t) \right\rangle \right\rangle}{[E_n(t) - E_m(t)]} &\equiv \frac{1}{\tau} \ll \left\langle m, \vec{R}(t) \left| \partial_t \left[\left| m, \vec{R}(t) \right\rangle \right] \right. \right\rangle \\ &\approx \frac{E_m}{\hbar}\end{aligned}\tag{73}$$

Interpretando a relação apresentada na eq. 73, o fator temporal τ para as alterações que ocorrem sobre o Hamiltoniano será tão grande que, comparado ao inverso da frequência natural relacionada ao fator de fase do estado, fará com que o operador Hamiltoniano tenha uma alteração extremamente mais sutil ("lenta") do que a frequência de oscilação do sistema. Sendo assim, a alteração temporal relativa ao Hamiltoniano no último termo do lado direito da eq. 73 tenderá a zero e poderá ser desprezada. Isso simplificará a eq. 73 para:

$$\partial_t C_m(t) \approx -C_m(t) \cdot \left\langle m, \vec{R}(t) \left| \partial_t \left[\left| m, \vec{R}(t) \right\rangle \right] \right. \right\rangle\tag{74}$$

ou, da mesma forma, para o estado $\left| n, \vec{R}(t) \right\rangle$:

$$\partial_t C_n(t) \approx -C_n(t) \cdot \left\langle n, \vec{R}(t) \left| \partial_t \left[\left| n, \vec{R}(t) \right\rangle \right] \right. \right\rangle\tag{75}$$

A solução para a EDO acima é dada da seguinte forma:

$$C_n(t) = C_n(0) e^{i\gamma_n(t)}\tag{76}$$

Tal que, o fator $\gamma_n(t)$ é equivalente à seguinte integral:

$$\gamma_n(t) \equiv i \int_0^t \left\langle n, t' \left| \partial_{t'} \left[\left| n, t' \right\rangle \right] \right. \right\rangle dt'\tag{77}$$

Até agora, como estamos relacionando o sistema de forma a ser alterado adiabaticamente, caso o sistema esteja inicialmente no estado $|n\rangle$ do Hamiltoniano em $t = 0$, ele seguirá para o estado $\left| n, \vec{R}(t) \right\rangle$ do Hamiltoniano no tempo, com a diferença de um fator de fase.

Se agora expandirmos $|\psi, t\rangle$, referente à função de onda do Hamiltoniano temporal, para o mesmo autoestado $|n, \vec{R}(t)\rangle$, então poderemos reescrever a função de onda como:

$$|\psi, t\rangle = e^{-i\gamma_n(t)} e^{i\Theta_n(t)} |n, \vec{R}(t)\rangle \quad (78)$$

Se lembrarmos que o fator t , para o fator paramétrico \vec{R} , a fase $\gamma_n(t)$, que consta na equação 77, é um vetor de parâmetros de $(1, 2, 3, \dots)$, então teremos:

$$\begin{aligned} \gamma_n(t) &= i \int_0^t \langle n, t' | \partial_{t'} | n, t' \rangle dt' \\ \gamma_n(t) &\equiv i \int_0^t \langle n, t' | \left(\nabla_{\vec{R}(t')} | n, t' \rangle \right) \partial_{t'} \vec{R}(t') dt' \\ \gamma_n(t) &\equiv i \int_{\vec{R}(0)}^{\vec{R}(t)} \langle n, \vec{R}(t) | \left(\nabla_{\vec{R}} | n, \vec{R} \rangle \right) d\vec{R} \end{aligned} \quad (79)$$

Como agora escrevemos o fator de fase γ dependente do vetor de parâmetros $\vec{R}(t)$, ele pode ser expresso como uma integral de caminho. Mantendo o Hamiltoniano temporal inalterado em um circuito fechado C , durante um processo adiabático, ou seja, para $\vec{R}_{(t)} = \vec{R}_{(0)}$, a alteração de fase γ será dada como:

$$\gamma_n^B(t) = i \oint_C \langle n, \vec{R}(t) | \left(\nabla_{\vec{R}} | n, \vec{R}(t) \rangle \right) d\vec{R}(t) \quad (80)$$

Essa relação foi acima foi descoberta em 1956 e redescoberta em 1984 por Sir Michael Victor Berry (87). Essa relação que descreve a fase γ acumulada ao longo de um circuito fechado é conhecida como fase de Berry, mas, como o próprio Sir. Michael Victor Berry a descreve, é conhecida como fase geométrica.

A eq. 80 é uma integral relativa ao espaço de parâmetros, pois utilizamos o auto estado relativo ao vetor de parâmetros. Essas integrais são conhecidas na mecânica quântica quando consideramos campos eletromagnéticos. Assim, para o "sanduíche" que evolui o gradiente, podemos relacioná-lo com o potencial vetor $\vec{A}_n(\vec{R})$ que, relativo à fase γ , é conhecido como potencial de Berry. Essa relação é a seguinte (89):

$$\vec{A}_n(\vec{R}) = -i \langle n, \vec{R}(t) | \left(\nabla_{\vec{R}} | n, \vec{R}(t) \rangle \right) \quad (81)$$

A integral para a fase de berry se tornará a seguinte:

$$\gamma_n^B(t) = i \oint_C \vec{A}_n(\vec{R}) \cdot d\vec{R}(t) \quad (82)$$

Como sabemos, há uma relação, também, entre o campo magnético \vec{B} e o potencial vetor \vec{A} , onde $\vec{B}_n(\vec{R}) = \nabla_{\vec{R}} \times \vec{A}_n(\vec{R})$. Essa relação, relativo à fase de Berry γ , é chamada de curvatura de Berry, pois, se expressarmos a integral que consta na eq. 82 por meio do teorema de Stokes, a

mesma irá se tornar uma integral de superfície, mas dependente do campo magnético \vec{B} . Pelo teorema de Stokes, a eq. 82 se torna (87):

$$\begin{aligned}\gamma_n^B(t) &= i \oint_C \vec{A}_n(\vec{R}) \cdot d\vec{R}(t) \\ \gamma_n^B(t) &= i \int_S \left(\nabla_{\vec{R}} \times \vec{A}_n(\vec{R}) \right) \cdot d\vec{A} \\ \gamma_n^B(t) &= i \int_S \vec{B}_{\vec{R}} \cdot d\vec{A}\end{aligned}\quad (83)$$

Agora a relação da fase de Berry $\gamma_n^B(t)$ é relativa ao fluxo advindo do campo generalizado pela curvatura de Berry $\vec{B}_{\vec{R}}$, e tal fluxo está delimitado pela superfície S do circuito C após completar o espaço de parâmetros $\vec{R}(t)$. Além disso, podemos amplificar essa análise demonstrando que a fase de Berry é a mesma independentemente do calibre a ser adotado. Para isso, iremos aplicar sobre a função de onda uma transformação de calibre, tal que, sobre ela, multiplicaremos um fator de fase arbitrário que tornará a mudança sobre o vetor $\vec{R}(t)$ bem suave. Segue-se que:

$$|n, \vec{R}(t)\rangle \rightarrow e^{i\chi(\vec{R})} |n, \vec{R}(t)\rangle \quad (84)$$

Como fizemos a relação entre o potencial (conexão) de Berry $\vec{A}_n(\vec{R})$ com $i \langle n, \vec{R}(t) | \cdot (\nabla_{\vec{R}} |n, \vec{R}(t)\rangle)$, podemos reescrevê-lo agora, aplicando também o fator de fase arbitrário:

$$\begin{aligned}\vec{A}_n(\vec{R}) &= i \langle n, \vec{R}(t) | \cdot (\nabla_{\vec{R}} |n, \vec{R}(t)\rangle) \\ \vec{A}_n(\vec{R}) &= i \langle n, \vec{R}(t) | e^{-i\chi(\vec{R})} \cdot (\nabla_{\vec{R}} e^{i\chi(\vec{R})} |n, \vec{R}(t)\rangle) \\ \vec{A}_n(\vec{R}) &= i \langle n, \vec{R}(t) | \cancel{e^{-i\chi(\vec{R})}} e^{i\chi(\vec{R})} \cdot (\nabla_{\vec{R}} |n, \vec{R}(t)\rangle) + \\ &\quad + \langle n, \vec{R}(t) | e^{-i\chi(\vec{R})} \cdot |n, \vec{R}(t)\rangle \cdot \left(\cancel{\nabla_{\vec{R}} e^{i\chi(\vec{R})}} \right) i e^{i\chi(\vec{R})} \cdot (\nabla_{\vec{R}} \chi(\vec{R})) \\ \vec{A}_n(\vec{R}) &= i \langle n, \vec{R}(t) | (\nabla_{\vec{R}} |n, \vec{R}(t)\rangle) + i \cancel{e^{-i\chi(\vec{R})}} e^{i\chi(\vec{R})} \langle n, \vec{R} | n, \vec{R} \rangle (\nabla_{\vec{R}} \chi(\vec{R})) \\ \vec{A}_n(\vec{R}) &= \vec{A}_n(\vec{R}) - \nabla_{\vec{R}} \chi(\vec{R})\end{aligned}\quad (85)$$

Para a curvatura de Berry $\vec{B}_n(\vec{R})$, podemos proceder a partir do potencial de Berry, tal que, aplicando o rotacional sobre ele, obtemos o seguinte:

$$\begin{aligned}
\vec{B}_n(\vec{R}) &= \nabla_{\vec{R}} \times \vec{A}_n(\vec{R}) \\
\vec{B}_n(\vec{R}) &= \nabla_{\vec{R}} \times \left[\vec{A}_n(\vec{R}) - \nabla_{\vec{R}} \chi(\vec{R}) \right] \\
\vec{B}_n(\vec{R}) &= \nabla_{\vec{R}} \times \vec{A}_n(\vec{R}) - \nabla_{\vec{R}} \left(\nabla_{\vec{R}} \chi(\vec{R}) \right) \xrightarrow{0} \\
\vec{B}_n(\vec{R}) &= \nabla_{\vec{R}} \times \vec{A}_n(\vec{R}) \\
\therefore \vec{B}_n(\vec{R}) &= \vec{B}_n(\vec{R})
\end{aligned} \tag{86}$$

Com isso, demonstramos que, mesmo na presença de um calibre sobre a conexão de Berry e, inserindo uma fase, essa fase é irrelevante para a curvatura de Berry, que não se altera na sua presença. Resta-nos apenas analisar agora as consequências sobre a fase $\gamma_n(t)$ que será acumulada em um caminho escolhido arbitrariamente. Faremos a análise da mesma também considerando a na presença de um calibre.

$$\begin{aligned}
\gamma_n(t) &= \int_{\vec{R}_0}^{\vec{R}_t} \vec{A}_n(\vec{R}) \cdot d\vec{R} \\
\gamma_n(t) &= \int_{\vec{R}_0}^{\vec{R}_t} \vec{A}_n(\vec{R}) \cdot d\vec{R} - \int_{\vec{R}_0}^{\vec{R}_t} \left(\nabla_{\vec{R}} \chi(\vec{R}) \right) \cdot d\vec{R} \\
\gamma_n(t) &= \gamma_n(t) - \int_{\vec{R}_0}^{\vec{R}_t} d\chi(\vec{R}) \\
\gamma_n(t) &= \gamma_n(t) - \left[\chi(\vec{R}_t) - \chi(\vec{R}_0) \right]
\end{aligned} \tag{87}$$

Analisando a equação 87, a fase de Berry será alterada conforme a diferença entre $\left[\chi(\vec{R}_t) - \chi(\vec{R}_0) \right]$. Entretanto, como essa transformação depende dos pontos inicial e final do vetor de parâmetros $\vec{R}(t)$, ela pode ser escolhida de forma que, ao escolher o caminho correto, possa ser cancelada, fazendo com que a função de onda $|\psi, t\rangle$ tenha apenas uma fase dinâmica.

Esse fator parecia irrelevante e foi negligenciado até Berry considerá-lo durante uma evolução cíclica, ou seja, quando os pontos inicial e final do parâmetro $\vec{R}(t)$ fossem iguais. Considerando isso, Berry descreveu o calibre $e^{i\chi(\vec{R})}$ para quando os pontos iniciais fossem iguais, ou seja, tendo um valor único no início e no final. Logo:

$$\begin{aligned}
e^{i\chi(\vec{R}_0)} &= e^{i\chi(\vec{R}_t)} \\
e^{i\chi(\vec{R}_0)} e^{-i\chi(\vec{R}_t)} &= e^{i\chi(\vec{R}_t)} e^{-i\chi(\vec{R}_t)} \\
e^{i[\chi(\vec{R}_0) - \chi(\vec{R}_t)]} &= 1 \\
\cos [\chi(\vec{R}_0) - \chi(\vec{R}_t)] + i \sin [\chi(\vec{R}_0) - \chi(\vec{R}_t)] &= 1
\end{aligned} \tag{88}$$

Considerando a parte real, teremos:

$$\cos [\chi(\vec{R}_0) - \chi(\vec{R}_t)] = 1$$

Considerando a parte imaginária, teremos:

$$\sin [\chi(\vec{R}_0) - \chi(\vec{R}_t)] = 0$$

Para que a igualdade da parte real seja igual a 1 e da parte imaginária seja igual a 0 na equação 88, o fator relativo ao cosseno deve ser igual a $2\pi m$, para valores inteiros de m , ou seja, $m = \dots, -1, 0, 1, \dots$. A importância desse resultado é que, para a fase de Berry $\gamma_n(t)$ que será acumulada dentro de um caminho fechado de um circuito C durante um processo adiabático, é uma quantidade física invariante na presença do calibre aplicado e que só poderá sofrer alterações na presença de valores múltiplos inteiros de m , para o fator $2\pi m$. Assim, ela não poderá ser removida de forma negligente (90; 91).

A curvatura de Berry, trabalhada aqui, é fundamental para o trabalho que estamos realizando, pois, no caminho fechado em torno do ponto de Weyl que emerge na região da primeira zona de Brillouin do nosso sistema, ao calcularmos tal curvatura e obtendo valores inteiros diferentes de zero, ou seja, o número de Chern, isso definirá a quiralidade do nó de Weyl encontrado. No capítulo 4 (Resultados), iremos demonstrar como a curvatura de Berry funcionará como fonte ou sumidouro em torno dessas regiões (90; 91).

3.3.2 Modelo para Semimetais de Dirac

O modelo que iremos usar foi proposto por Mitchell (92) e tem como intuito desenvolver um método para o caso mais geral de semimetais de Dirac/Weyl. O modelo é o seguinte:

$$\hat{H} = \hat{H}_D + \delta \hat{H} \tag{89}$$

Onde o primeiro termo do lado direito da equação, \hat{H}_D , é dado pela seguinte equação:

$$\hat{H}_D(\mathbf{k}) = v_f \hat{\tau}_z \otimes \mathbf{k} \cdot \hat{\sigma} \tag{90}$$

Tal relação descreve o material pristino que apresenta o nó de Dirac, e o termo $\delta \hat{H}$ é introduzido para descrever a simetria que será escolhida para quebra. Os operadores $\hat{\tau}$ e $\hat{\sigma}$ representam as matrizes de Pauli que agem, respectivamente, sobre o spin e os orbitais. Por último, o termo

v_f representa a velocidade de Fermi efetiva nos sistemas de baixa energia da matéria condensada. Ainda, de acordo com Mitchell, o termo que irá perturbar o sistema pela quebra de simetria $\delta\hat{H}$ é dado por:

$$\delta\hat{H} = (\vec{a} \cdot \vec{\tau} + a_0\tau_0) \otimes (\vec{b} \cdot \vec{\sigma} + b_0\sigma_0) \quad (91)$$

onde, na eq. 91, os termos \vec{a} e \vec{b} representam os parâmetros que envolvem a simetria de inversão e reversão temporal, respectivamente e, a_0 e b_0 são constantes. No Hamiltoniano, caso os parâmetros que envolvem as simetrias de inversão e reversão sejam conservados, o sistema pristino irá manter o nó de Dirac intacto, porém, caso uma das simetrias seja quebrada, o nó de Dirac será dividido em nós de Weyl com metade da degenerescência do ponto de Dirac. Para isso, usaremos um modelo encontrado em (93) e, o mesmo, é dado da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{imp} + \hat{H}_v \quad (92)$$

No modelo encontrado na eq. 92, \hat{H}_0 representa o modelo puro para multi férmions de Dirac/Weyl, \hat{H}_{imp} representa o Hamiltoniano para as impurezas que podem ser adicionadas ao sistema e, \hat{H}_v é a representação da hibridização entre eles, puro e com a impureza.

Vamos introduzir o spinor de forma que:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger = (c_{\mathbf{k}+\uparrow}^\dagger, c_{\mathbf{k}+\downarrow}^\dagger, c_{\mathbf{k}-\uparrow}^\dagger, c_{\mathbf{k}-\downarrow}^\dagger) \quad (93)$$

os termos que representam $c_{\mathbf{k}\pm\uparrow\downarrow}^\dagger$ são operadores de criação que irão gerar férmions com momento \mathbf{k} e quiralidade, $\pm\chi$ e, também, spin $s = \uparrow, \downarrow$, com essas informações, poderemos escrever o Hamiltoniano do sistema puro da seguinte forma:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \mathcal{H}_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}} \quad (94)$$

O termo na equação $\mathcal{H}_{\mathbf{k}}$ pode ser decomposto da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}} = \tau_z \otimes [v_\perp k_0 (\tilde{k}^J \sigma_+ + \tilde{k}^J \sigma_-) + v_z k_z \sigma_z - Q_0 \sigma_0] - v_z Q \tau_0 \otimes \sigma_z - \mu \tau_0 \otimes \sigma_0 \quad (95)$$

onde, μ é o potencial químico e será usado para descrever se o material é metal ou semimetal; no caso da temperatura do sistema for igual a 0, o potencial químico será a própria energia de Fermi. v_\perp e v_z são, respectivamente, as velocidades de Fermi em suas partes perpendicular e paralela com respeito à direção z e, $\tilde{k}_\pm = \frac{(k_x \pm i k_y)}{k_0}$, sendo k_0 uma constante que depende do sistema adotado. Esses parâmetros mencionados são constantes e iguais a um. Agora, para entendermos melhor o funcionamento entre os pontos de Dirac e nós de Weyl, serão utilizados os seguintes parâmetros relativos às simetrias de reversão temporal e inversão, respectivamente, esses parâmetros são Q e Q_0 e, tais parâmetros serão responsáveis por nos dar os sistemas de Dirac/Weyl e, a forma como apresentarão, dependerá de como escolhemos os valores. O expoente

J que aparece na equação 95 representa o número de enrolamento que está associado à topologia envolvendo multi Dirac/Weyl e será responsável pela relação que descreve a anisotropia e dispersão do sistema (31). Analisando a equação quanto ao termo J , se o mantivermos igual a 1, tanto o índice k_x e k_y que estão relacionados ao termo \tilde{k} , terão a dimensão igual ao do termo k_z e, com isso, levará aos casos comuns de Dirac/Weyl. Porém, caso o termo J seja maior do que 1, casos distintos aos comuns encontrados para Dirac e Weyl serão apresentados e, assim, permitirá casos novos e diversos (31). Por fim, os demais termos σ e τ , como já mencionado, representam as matrizes de Pauli que atuarão sobre o spin e quiralidade dentro do espaço de Hilbert. Já os termos σ_0 e τ_0 são matrizes identidades. Para descrever de forma mais sucinta as matrizes de Pauli, usaremos a seguinte relação $\sigma_{\pm} = \frac{\sigma_x \pm i\sigma_y}{2}$ (31).

Agora, voltando à equação 92, o termo do Hamiltoniano relacionado às impurezas do material pode ser escrito como:

$$\hat{H}_{imp} = \sum_{s=\uparrow,\downarrow} (\epsilon_d - \mu) d_s^\dagger d_s + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \quad (96)$$

Os operadores d_s^\dagger e d_s representam operadores para criar (aniquilar) um elétron em uma impureza com spin s e energia ϵ_d que se encontra no local da impureza (92).

Vamos assumir agora que a impureza do material vem a hibridizar, igualmente, com todas as bandas que possuem um valor para \tilde{k} que independe do elemento da matriz V ; pois, ao assumirmos essa independência, implicará uma hibridização pontual entre a impureza e os orbitais que, para um sistema mais real, como o de $NiTe_2$ que usamos nesse trabalho, necessitará levar em consideração os orbitais que estarão envolvidos em tal hibridização. Como consequência, o Hamiltoniano \hat{H}_V poderá ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_v = \sum_k (\Psi_k^\dagger \hat{V} \Psi_d + H.c) \quad (97)$$

onde $\Psi^\dagger = (d_\uparrow^\dagger, d_\downarrow^\dagger)$, e o operador \hat{V} é uma matriz definida como (92; 94):

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} V & 0 & V & 0 \\ 0 & V & 0 & V \end{pmatrix} \quad (98)$$

Como estamos a falar da física da matéria condensada que, em outras palavras, pode ser descrita como física de baixas energias, é empregado o método conhecido como grupo de renormalização numérico (GRN) (95; 94)³, ou em inglês, "numerical renormalization group (NRG)" que permite calcular as propriedades espectrais de pureza e também as propriedades termodinâmicas. Com esse método, poderá ser descrito o efeito total envolvido no material em que será inserida a impureza, e essa descrição será dada por uma função de hibridização $\Gamma(\omega)$ (95). A obtenção dessa quantidade é feita usando um tipo de função de Green local dada, para a impureza, da seguinte forma:

³ Método que utiliza a capacidade computacional para realizar cálculos que são, de certa forma, impraticáveis analiticamente.

$$\hat{G}_{imp}(\omega) = [(\omega - \epsilon_d) \sigma_0 - \hat{\Sigma}^{(I)}(\omega) - \hat{\Sigma}^{(0)}(\omega)]^{-1} \quad (99)$$

onde, $\hat{\Sigma}^{(I)}(\omega)$ e $\hat{\Sigma}^{(0)}(\omega)$ são as auto-energias de interação e hibridização, sendo que o segundo termo relativo ao índice superior 0 indica o efeito dos férmions que estão hospedados na impureza e é escrito formalmente como (95):

$$\hat{\Sigma}^{(0)}(\omega) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hat{V} \hat{G}_{\mathbf{k}}^{host}(\omega) \hat{V}^\dagger \quad (100)$$

e o termo relativo à função de Green para o hospedeiro $\hat{G}_{\mathbf{k}}^{host}$ é descrito como (95),

$$\hat{G}_{\mathbf{k}}^{host} = (\omega \mathbb{I} - \hat{H}_{\mathbf{k}})^{-1} \quad (101)$$

Consideremos agora as coordenadas para o momento k em termos esféricos, teremos, para $k_x = k \sin \theta \cos \phi$, $k_y = k \sin \theta \sin \phi$ e $k_z = k \cos \theta$. Reescrevendo a função de Green relativa a k , $\hat{G}_{\mathbf{k}}^{host}$, matricialmente, teremos:

$$\hat{G}_{\mathbf{k}}^{host} = \begin{pmatrix} g_{+,Q_0,Q}(k, \theta) & -e^{iJ\phi} F_{Q_0,Q}(k, \theta) & 0 & 0 \\ -e^{iJ\phi} F_{Q_0,Q}(k, \theta) & g_{-,Q_0,Q}(k, \theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{-,-Q_0,-Q}(k, \theta) & e^{iJ\phi} F_{-Q_0,-Q}(k, \theta) \\ 0 & 0 & e^{iJ\phi} F_{-Q_0,-Q}(k, \theta) & g_{+,-Q_0,-Q}(k, \theta) \end{pmatrix} \quad (102)$$

onde, o termo $g_{\pm,\pm Q_0,\pm Q}(k, \theta)$ é definido por:

$$g_{\pm,\pm Q_0,\pm Q}(k, \theta) = \left[\omega + \mu + Q_0 \mp v_z (k \cos \theta - Q) - \frac{k_0^2 v_\perp^2 (\tilde{k} \sin \theta)^{2J}}{\omega + \mu + Q_0 \pm v_z (k \cos \theta - Q)} \right]^{-1} \quad (103)$$

e o termo $F_{Q_0,Q}(k, \theta)$ será escrito como:

$$F_{Q_0,Q}(k, \theta) = \frac{k_0 v_\perp (\tilde{k} \sin \theta)^J}{k_0^2 v_\perp^2 (\tilde{k} \sin \theta)^{2J} + v_z^2 (Q - k \cos \theta)^2 - (\mu + Q_0 + \omega)^2} \quad (104)$$

A partir desses termos, a parte que será integrada na equação 100, com exceção da constante $\frac{1}{(2\pi)^3}$, será escrita matricialmente da seguinte forma:

$$\hat{V} \hat{G}_{\mathbf{k}}^{host}(\omega) \hat{V}^\dagger = V^2 \cdot \begin{pmatrix} A_{Q_0,Q}(k, \theta) & e^{-iJ\phi} B_{Q_0,Q}(k, \theta) \\ e^{iJ\phi} B_{Q_0,Q}(k, \theta) & A_{-Q_0,-Q}(k, \theta) \end{pmatrix} \quad (105)$$

onde os fatores relativos a A e B , são descritos em função de g_\pm e $F_{\pm Q_0,\pm Q}$, da seguinte forma:

$$A_{Q_0,Q}(k, \theta) = g_{+,Q_0,Q}(k, \theta) + g_{-,-Q_0,-Q}(k, \theta) \quad (106)$$

e,

$$B_{Q_0, Q}(k, \theta) = F_{-Q_0, -Q}(k, \theta) - F_{Q_0, Q}(k, \theta) \quad (107)$$

Se, agora, substituirmos os termos dentro da integral que envolvem a equação 100 em coordenadas esféricas, clarificará a visualização relativa aos termos fora da diagonal, pois esses desaparecerão quando integrados sob o ângulo azimutal ϕ e, os termos relativos à diagonal, permanecerão. Assim, para os termos que restam, a integral poderá ser escrita como:

$$\Sigma_s^{(0)}(\omega) = \frac{V^2}{4\pi} \int_0^\infty k^2 dk \int_0^\pi d\theta \sin \theta A_{sQ_0, sQ}(k, \theta, \omega) \quad (108)$$

Os índices que estão representados por s na segunda integral para $d\theta$, representam, respectivamente, $s = \pm 1$ e substituem a relação de spin \uparrow, \downarrow . Essa relação apenas serve para descrever os índices e não de forma relativa a spins, mas sim apenas como sinais para acompanhar os termos Q e Q_0 . Como queremos tratar de problemas reais e mais práticos, é definido um ponto de corte k_c que irá separar uma parte da integral sobre o termo k^2 . Agora, para descrever o efeito no material hospedeiro na impureza, pode-se usar a função de hibridização Γ que mencionamos anteriormente e, tal função, poderá ser escrita como:

$$\Gamma_s(\omega) = -\Im(\Sigma_s^{(0)}(\omega + i0^+)) \quad (109)$$

A solução para a integral que foi definida na equação 108 não tem solução analítica, sendo necessário recorrer a cálculos computacionais por meio do que foi mencionado como (GRN). Para contornar esse problema, é usado o esquema de discretização logarítmica numérica, que utiliza a função de hibridização mencionada na equação 109 (95). Quando relacionado com as quatro bandas que envolvem a degenerescência para um sistema pristino do tipo que possui multinós de Dirac/Weyl, usa-se a função de hibridização $\Gamma_s(\omega)$ que irá descrever um conjunto de parâmetros para o Hamiltoniano hospedeiro. Esse conjunto de parâmetros é obtido por meio da diagonalização do Hamiltoniano e é escrito como:

$$\epsilon_{hs\vec{k}} = h \left[k_0^2 v_\perp^2 \tilde{k}_\perp^{2J} + v_z^2 (Q - s k_z)^2 - s Q_0 - \mu \right]^{1/2} \quad (110)$$

Na equação acima, o termo $k_0^2 \tilde{k}_\perp^2 = k_x^2 + k_y^2$, o termo h representa as bandas de condução (+) e valência (-), e o termo $s = \pm$ está relacionado com os números quânticos resultantes da combinação linear entre os spins originais e os números quânticos relativos à quiralidade.

Assim, essa descrição acima pode descrever a relação de dispersão para o Hamiltoniano \mathcal{H}_k , onde o momento das direções k_x, k_y e k_z estão relacionados com o valor do índice J (31). O modelo descrito aqui, e usado por Pedrosa (93), não pode ser descrito de forma analítica precisa e, assim, seus parâmetros exigem capacidade computacional. Porém, eles preveem uma boa relação com os diferentes tipos de Weyl alterando os parâmetros J, Q_0 e Q . Outros modelos para previsão do comportamento de semimetais de Weyl, como o usado por Timothy (96), descrevem a relação de Hamiltonianos com os semimetais de Weyl, tanto tipo 1 quanto tipo 2, por meio da diferença entre energia cinética e potencial. Esse modelo também usa sistemas reais específicos,

com parâmetros específicos para descrever a quebra de simetria de reversão temporal e inversão. O modelo, de uma forma geral, pode ser visto na próxima subseção e mostra a diferença entre os Weyls pontuais e a inclinação no espaço momento quando a energia potencial é maior do que a energia cinética na região onde estão presentes os nós de Weyl.

3.3.3 Modelo de Semimetais de Weyl por McCormick et al.

As características para definir um semimetal de Weyl topológico são os nós de energia que se cruzam na zona de Brillouin. Para isso, um Hamiltoniano como modelo mínimo de rede para um semimetal de Weyl topológico deve ter, ao menos, duas bandas, de forma que (96):

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger [\hat{H}(\mathbf{k})]_{\alpha\beta} \hat{c}_{\mathbf{k}\beta} \quad (111)$$

onde o operador $\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger$, irá aniquilar (criar) um elétron no momento \mathbf{k} no orbital α e, o termo \hat{H} , pode ser escrito como:

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \sum_{i=0,1,2,3} d_i \mathbf{k} \hat{\sigma}_i \quad (112)$$

A relação dada na eq. 112, descreve uma relação com as matrizes de Pauli $\hat{\sigma}_i$, onde cada índice corresponde a um grau de liberdade relativo ao orbital e, para o índice 0, uma matriz identidade do tipo 2×2 . Se esse Hamiltoniano tem, ao menos, dois pontos em no entorno, então, o Hamiltoniano nessa região local, pode ser escrito como (96):

$$\hat{H}_{WP}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1,2,3} \gamma_i k_i \hat{\sigma}_0 + \sum_{i,j=1,2,3} k_i A_{ij} \hat{\sigma}_i \quad (113)$$

O Hamiltoniano \hat{H}_{WP} descreve um semimetal de Weyl com nós de quiralidade χ que tem uma relação com o fator A_{ij} , onde $\chi = \det(A_{ij})$ (31).

Com a relação da eq. 113, podemos mostrar o espectro de energia que está ali intrínseco. Tal que, sendo a matriz $\sigma_0 = 1$ e separando o somatório para i e j e elevando esse termo à $\frac{2}{2}$, teremos:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1,2,3} \gamma_i k_i \pm \sqrt{\sum_{j=1,2,3} \left(\sum_{i=1,2,3} k_i A_{ij} \right)^2} \quad (114)$$

Os dois termos do lado direito da equação correspondem, respectivamente, à energia potencial e à energia cinética, ou seja, $T(\mathbf{k}) \pm U(\mathbf{k})$.

Onde, de acordo com o valor de $T(\mathbf{k})$, o cone de Weyl sofrerá inclinação. Para isso, o semimetal de Weyl do tipo 2, que ocorre em uma inclinação dentro do espaço momento, requererá que a energia potencial tenha um valor maior que a energia cinética na direção \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin onde está hospedado o nó de Weyl; ou seja, para ocorrer a inclinação, $T(\mathbf{k}) > U(\mathbf{k})$ (31).

Como já foi discutido, desde que a presença das simetrias de inversão e reversão temporal estejam presentes, o ponto de Dirac irá manter-se intacto, e a curvatura de Berry naquela região terá um valor igual a 0. Porém, caso ou a simetria de inversão ou a de reversão temporal sejam quebradas, o ponto de Dirac será separado em dois nós de Weyl com quiralidades opostas e com metade da degenerescência do ponto de Dirac (31). Para isso, usaremos o operador \hat{P} para descrever quando a simetria de inversão é quebrada e, para a quebra de simetria de reversão, será usado o seguinte operador \hat{T} . Consideremos agora férmions sem spin, a representação que será usada para os operadores de inversão e reversão temporal serão os seguintes, respectivamente, $\hat{P} \leftrightarrow \hat{\sigma}_1$ e $\hat{T} \leftrightarrow \hat{K}$.

Onde o operador \hat{K} é o complexo conjugado de um operador anti-hermitiano. Lembrando, como detalhado no apêndice dessa tese, tanto o operador de inversão quanto o de reversão, irão inverter o sinal do momento, tal que $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ (31).

Esse modelo, quando usado, também mostra a diferença para os diferentes valores de γ , tal que, para valores no modelo onde o Hamiltoniano considerado para um átomo de hidrogênio com quebra de reversão temporal é apresentado, o mesmo demonstra a diferença quando os Weyls são pontuais, ou seja, do tipo 1, e quando estão inclinados, do tipo 2 (96).

Depois da apresentação desses modelos que podem descrever o comportamento dos nós de Weyl dentro da zona de Brillouin, falaremos um pouco sobre a anomalia quiral que ocorre nos sistemas na presença de semimetais de Weyl.

3.3.4 Anomalia Quiral

Primeiramente, a quiralidade na mecânica quântica refere-se a um fenômeno que envolve a imagem espelhada de um objeto (90). Em outras palavras, a duplicata de um objeto é refletida de forma idêntica, exceto que sua imagem será invertida na direção perpendicular em relação ao plano espelhado. Para partículas sem massa, como os bósons, para definir a quiralidade, basta entender o fenômeno de helicidade que envolve a partícula (91). Como uma das características das partículas quânticas é o spin, a helicidade determina que, se a direção do spin for a mesma do movimento da partícula (no caso de partículas sem massa), esta será definida como tendo helicidade/quiralidade positiva. Por outro lado, se a direção do spin for oposta à do movimento, a partícula será determinada como tendo helicidade/quiralidade negativa.

Entretanto, quando se trata de partículas com massa diferente de zero, o conceito de quiralidade se torna mais complexo. Para entendermos isso, o referencial é de suma importância. Para um observador que se mova de forma a ir mais rápido do que a partícula com spin, parecerá que a partícula está se movendo no sentido oposto, ou seja, para trás (90). A sua helicidade, que está relacionada com o spin oposto ao movimento, parecerá com sinal oposto. Essa definição mostra que a helicidade, nesse caso, é diferente da quiralidade, pois aqui o movimento será constante, mas, como a posição relativa aos referenciais muda, a simetria de Lorentz não é conservada.

O contrário ocorre com a quiralidade nas partículas massivas. Para elas, a posição e o tempo serão constantes e a simetria de Lorentz é invariante, mas as constantes de movimento relativas

a elas serão alteradas (91).

O caso para as partículas não massivas pode ser explicado a partir disso, pois, com as mesmas viajam na velocidade da luz e por impossibilidade de um referencial ser mais rápido que elas, não haverá a inversão de helicidade aparente e, assim, a direção comparativa entre o spin e movimento não se altera para referenciais distintos (97).

Para os férmions de Dirac ψ , a quiralidade é definida por meio do operador $\hat{\gamma}^5$, e pode ser escrito como $\hat{\gamma}^5 = -i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ e suas descrições, estão relacionadas com as

matrizes de Pauli, tal que $\gamma^j = i\sigma^2 \otimes \sigma^j$ e, $\gamma^0 = \sigma^3 \otimes I_2$. As matrizes σ^j correspondem as matrizes de Pauli para x,y e z e são representadas por 1, 2 e 3 respectivamente, o operador I_2 é uma matriz identidade 2x2. Os autovalores para a matriz γ^5 são ± 1 e, esses valores, determinam a quiralidade da partícula que, por definição, quando positiva determina quiralidade no sentido horário e, negativa, quiralidade no sentido anti-horário, de forma que, qualquer que seja o campo de Dirac, poderá ser descrito como anti-horário ou horário por meio dos operadores de projeção, respectivamente, para anti-horário e horário como $\frac{1}{2}(1 - \hat{\gamma}^5)$ ou $\frac{1}{2}(1 + \hat{\gamma}^5)$ atuando sobre a função de onda ψ de Dirac.

3.3.4.1 Simetria Quiral

A quiralidade é de suma importância para o entendimento da simetria do universo cosmológico, como do mundo quântico. Até hoje, os físicos que trabalham com partículas, tem observado e deduzido que, os férmions como partículas, tem sido encontrados apenas com quiralidade anti-horária (ou canhota) e, para as antipartículas Fermiônicas (ou antiférmions), apenas quiralidade horária (ou destra), isso para interações fracas carregadas ⁴. Devido a isso, o universo parece prevalecer a presença de férmions com quiralidade anti-horária e, devido a essa "preferência", a simetria de paridade é violada (98). A simetria quiral pode ser definida se usarmos a teoria dos medidores vetoriais ⁵ com campos relativos aos férmions de Dirac sem massa, pois, se rotacionarmos os componentes desses férmions, seja de forma horária ou anti-horária, a diferença não será visível. Essa rotação sobre a função de onda ψ de Dirac, pode ser vista por um fator de fase, tal que:

$$\psi_L \rightarrow e^{i\theta_L}\psi_L \text{ e } \psi_R \rightarrow \psi_R \quad (115)$$

Ou, para o processo inverso,

⁴ Interações que envolvem força fraca, ou seja, que estão relacionadas com o decaimento radioativo e regidas pelos bósons W e Z.

⁵ Teoria de campo onde o lagrangiano, ou seja, a dinâmica relativa ao próprio sistema, é invariante diante de operadores que realizam transformações locais de forma suave, semelhante ao processo adiabático definido nesse capítulo.

$$\psi_L \rightarrow \psi_L \text{ e } \psi_R \rightarrow e^{i\theta_R} \psi_R \quad (116)$$

De forma geral, pode ser escrita essa rotação por meio dos operadores de projeção que serão representados agindo sobre um spinor, onde, para os estados anti-horário e horário, respectivamente, teremos:

$$P_R = \frac{1 + \gamma^5}{2} \quad (117)$$

e

$$P_L = \frac{1 - \gamma^5}{2} \quad (118)$$

Essas relações de transformação são válidas apenas para férmions sem massa, pois, os férmions massivos naturalmente quebram a simetria quiral. Devido a isso, para entender o processo de quebra de simetria, começaremos a trabalhar com o lagrangiano que descreve férmions não massivos, pois os mesmos não quebram naturalmente a simetria quiral (99).

Temos que:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2g^2} \text{Tr} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} + \sum_{i=1}^{N_f} i\bar{\psi}_i \not{D} \psi_i \quad (119)$$

O termo \not{D} representa o operador de Dirac e é escrito como $\not{D} = \not{\partial} - i\gamma^\mu A_\mu$ e, mais uma vez, as matrizes γ^μ podem ser explicitadas em termos das matrizes de Pauli como já mencionado. Na física de partículas, o índice i do somatório, que vai de 1 até N_f , representa a espécie de férmion, mais precisamente os quarks e, esse índice, geralmente é chamado de sabor. As simetrias relacionadas à teoria por trás da simetria quiral, muitas vezes só é manifestada quando é decomposto o termo cinético para os férmions em parte anti-horária (canhota) e parte horária (destra) (100). Assim, o Lagrangiano é escrito em função dessas partes, de forma que:

$$\sum_{i=1}^{N_f} i\bar{\psi}_i \not{D} \psi_i = \sum_{i=1}^{N_f} i\psi_{+i}^\dagger \bar{\sigma}^\mu D_\mu \psi_{+i} + \psi_{-i}^\dagger \sigma^\mu D_\mu \psi_{-i} \quad (120)$$

A partir da relação dada agora, representando termos canhotos e destros, o Lagrangiano clássico tem a seguinte simetria $G_F = U(N_f)_L \times U(N_f)_R$ e essa age sobre a função de onda ψ_i , tal que, para a parte canhota $U(N_f)_L : \psi_{-i} \rightarrow L_{ij} \psi_{-j}$ e, para a parte destra, $U(N_f)_R : \psi_{+i} \rightarrow R_{ij} \psi_{+j}$, onde os termos L e R são adivindos do produto externo $N_f \times N_f$ e são matrizes unitárias (100). O operador de simetria $U(1)_v$ irá agir sobre as funções de onda ψ_- e ψ_+ da mesma forma como descrito nas equações 115 e 116, sendo equivalentes $\mp \rightarrow L$ e R , respectivamente. E assim a simetria dos quarks aqui, é invariante sob esse operador, independentemente da lateralidade, seja canhota ou destra. No contexto relativo à cromodinâmica quântica, esse fenômeno é conhecido como número bariônico (100). O outro operador simétrico abeliano $U(1)_A$ relativo à simetria axial, por sua vez, irá sim transformar os férmions canhotos e destros (\pm para defini-los), irão se transformar por uma fase oposta, onde $\psi_{\pm,i} \rightarrow e^{\pm i\beta} \psi_{\pm,i}$ é devido a essa simetria que

uma anomalia será gerada, o que significa que a simetria de grupo global para a teoria quântica é $G_F = U(1)_V \times SU(N_f)_L \times SU(N_f)_R$, com isso, ao analisar as consequências sobre as duas simetrias não abelianas mencionadas, elas agirão como descrito nas eqs. 115 e 116, onde os termos relativos à lateralidade canhota e direita (L e R, respectivamente); estão agora associadas à $SU(N_f)$ no lugar de $U(N_f)$ (100).

Na física de baixa energias, como no nosso caso, mais especificamente para a matéria condensada, o termo N_f (número de sabores relativos aos quarks) é esperado que seja suficientemente baixo e que, a física de baixas energias, seja dominada apenas por dois fenômenos logicamente independentes, sendo eles: o confinamento e o próprio condensado de quarks.

O fenômeno conhecido como condensado de quarks ou mesmo condensado quiral, é uma expectativa da presença de vácuo dos operadores compostos $\bar{\psi}_{-i}(x)\psi_{+j}(x)$, de forma que a forte interação dinâmica entre as teorias de calibre, que não são Abelianas, dará origem a um valor $\langle \bar{\psi}_{-i}(x)\psi_{+j}(x) \rangle = i\delta_{ij}$, onde, para essa relação σ é uma constante com dimensões de massa e não relacionada às matrizes de Pauli, isso porque os férmions livres nas dimensões $\mu = 1, 2, 3 + (t)$, terão dimensões $[\phi] = \frac{3}{2}$ (100).

Na existência de condensados de quarks, está imbuído que para o vácuo do espaço, haverá presença (ou povoamento), tanto de quarks quanto de antiquarks, como acontece no caso de supercondutores⁶ (durante a formação dos pares de Cooper) e, nesses supercondutores, a instabilidade para formar condensados de elétrons, está relacionado com a existência da superfície de Fermi juntamente à força fraca advinda da presença de quasipartículas como os fônons. A formação de condensados de quarks, porém, é mais complexa, pois, no vácuo, não é a presença da força fraca que agirá sobre os quarks, mas sim devido a motivos dimensionais (100). A existência de condensados de quarks, descreve que, diante do acoplamento no regime forte, o termo relativo ao Hamiltoniano para o quark, que mistura o vácuo com um estado que contém um par quark e antiquark, muda na presença de glúons (bósons responsáveis pela presença da força forte), o que faz com que o número total entre os pares de quark e antiquark se alterem. Com isso, o estado fundamental irá portar um número indefinido de pares de quarks e antiquarks, o que, para o vácuo, é uma surpresa ser preenchido por pares de quarks e antiquarks e ainda preservar a simetria de Lorentz. Para que isso ocorra, os pares de quarks deverão ter números quânticos opostos, tanto para o momento quanto para o momento angular e, ainda, a cor formada pelo condensado forme um canal singlete, no lugar de um adjunto repulsivo (potencial estático no calibre de Lorentz e Coulomb) (100).

⁶ Na teoria da supercondutividade, os elétrons ao se emparelharem formam pares de Cooper (pares de elétrons com spins opostos em baixas temperaturas) e geram comportamentos semelhantes aos dos bósons de spin inteiro. Tais bósons formam um condensado que flui através de um material sem gerar dispersão o que torna a condutividade mais livre e é conhecida como supercondutividade. Essa característica acontece, principalmente, na presença dessa baixa temperatura, pois, na sua presença a resistência do material tende a zero e a corrente elétrica ali amplia para valores muito altos, mas, ao atingirem uma "corrente crítica" (a alta mobilidade dos elétrons geram um campo magnético crítico sobre a superfície do caminho da corrente e, esse campo magnético gerado pela própria corrente, interfere no próprio movimento livre no material e cessa a supercondutividade ao ter a combinação entre os pares de elétrons rompida.)

3.3.4.2 Quebra da Simetria Quiral

Como mencionado, o condensado de quarks preserva a invariância de Lorentz no vácuo, mas não é verdade se tratando de todas as simetrias globais envolvidas. A melhor forma de observar isso é voltando a falar dos operadores que envolvem a rotação quiral $SU(N_f)_L \times SU(N_f)_R$ e dados por:

Para o sentido anti-horário,

$$\psi_{-i} \rightarrow L_{ij} \psi_{-j} \quad (121)$$

e, para o sentido horário,

$$\psi_{+i} \rightarrow R_{ij} \psi_{+j} \quad (122)$$

Como mencionado, o estado fundamental para a teoria não é invariante e a presença do condensado o transforma assim:

$$\langle \bar{\psi}_{-i} \psi_{+j} \rangle \rightarrow \sigma(L^\dagger R)_{ij} \quad (123)$$

Na equação 123, temos um exemplo de quebra de simetria espontânea. No contexto que estamos desenvolvendo, é conhecida como quebra de simetria quiral e abreviada como χSB (do inglês "chiral symmetry breaking"). A única forma de manter o condensado intacto é quando $L = R$. De acordo com a quebra de simetria padrão, isso é dado por meio de:

$$G_F = U(1)_v \times SU(N_f)_L \times SU(N_f)_R \rightarrow U(1)_v \times SU(N_f)_v \quad (124)$$

onde o termo $SU(N_f)_v$ é o subgrupo diagonal que envolve o produto vetorial entre $SU(N_f)_L$ e $SU(N_f)_R$ (100).

Como observamos até aqui, a simetria quiral é quebrada espontaneamente em sistemas condensados. Muitos fenômenos estão sendo descobertos e analisados nos sistemas que contêm semimetais de Dirac/Weyl, como a própria anomalia quiral. É importante entender como ela se comporta nesses sistemas. Na próxima subseção, veremos um modelo relativo à quiralidade que envolve esses materiais (101).

3.3.4.3 Anomalia Quiral em Sistemas de Baixas Energias

De forma sucinta, a anomalia quiral está relacionada à não conservação, de forma anômala, da corrente quiral (102). A corrente quiral, também conhecida como corrente axial, é a corrente que se conserva de acordo com a simetria quiral, ou seja, que é invariante conforme é feita a rotação, seja horária ou anti-horária. Ela é definida pelo operador j_5^μ que se relaciona com as matrizes γ de Dirac, tal que $j_5^\mu = \bar{\psi} \gamma^5 \gamma^\mu \psi$, onde ψ é o campo de partículas representadas pelo spinor de Dirac, pois é representado, normalmente, para partículas de spin 1/2 ou, mais claramente, para férmions.

A primeira vez que isso foi observado aconteceu por meio de um fenômeno chamado anomalia de Adler-Bell-Jackiw, onde uma corrente elétrica axial, que é conservada como uma simetria na eletrodinâmica clássica, acaba por ser quebrada ao ser quantizada. A relação dos fenômenos de anomalia ligados à corrente elétrica e ao campo magnético aplicado é essencial para entender a natureza quiral do nível mais baixo de Landau (103). Níveis de Landau são níveis relativos às energias das órbitas ciclotrons em férmions de Weyl que se encontram no bulk de um sistema.

Quando os estados eletrônicos dentro de um bulk de um semimetal convencional são submetidos à presença de um forte campo magnético, este paralelo ao eixo \hat{z} , são quantizados para os níveis de Landau $(LL)_n$, que podem ser descritos, em ordem crescente de energia, como $n = 1, 2, \dots$; onde, para cada (LL) , a energia irá dispersar da seguinte forma:

$$E(n, k_z) = \frac{(\hbar k_z)^2}{2m_z} \quad (125)$$

onde m_z é a massa efetiva que será dispersada conforme o deslocamento paralelo à \hat{z} (31). O que é distinto na presença dos nós de Weyl é que, ao tratarmos do nível mais baixo de energia de Landau, $(LL)_0$ será quiral. O termo de energia que depende do nível de Landau na equação 125 terá o seguinte formato (31):

$$E(n = 0, k_z) = \pm v_f k_z \quad (126)$$

O sinal \pm representará a quiralidade relativa ao nó de Weyl, ou seja, para $\chi = +1$, a inclinação é positiva, o que descreve $v \parallel \mathbf{B}$ e, para a quiralidade oposta $\chi = -1 \rightarrow v \parallel -\mathbf{B}$ (31). Como consequência, quando B exceder o valor de B_Q (campo magnético onde o potencial químico fará parte de $(LL)_0$), haverá duas populações distintas e independentes de férmions sem massa, denominadas N_L e N_R . Essas populações terão densidades de correntes distintas e conservadas independentemente, sendo \mathbf{J}_R e \mathbf{J}_L . Mesmo que ambas sejam independentes, a conservação de densidade de carga total se manterá e está relacionada com as diferentes densidades de carga, tal que $\mathbf{J} = \mathbf{J}_L + \mathbf{J}_R$, e a densidade de corrente diferencial, ou corrente quiral \mathbf{J}^5 , também é conservada, ou seja, $\mathbf{J}^5 = \mathbf{J}_L - \mathbf{J}_R$, que pode ser escrito como (31):

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (127)$$

e,

$$\partial_t \rho^5 + \nabla \cdot \mathbf{J}^5 = 0 \quad (128)$$

onde ρ e ρ^5 são as respectivas densidades de carga após serem refletidas pela matriz γ^5 relativa à quiralidade. Isso representa a simetria para férmions sem massa que estão no nível 0 de Landau (31).

Quando se aplica um campo elétrico paralelo ao campo magnético que está também paralelo ao eixo z , isso fará com que uma parte da população, relativa à densidade de corrente canhota, incline-se de forma decrescente, aumentando a inclinação do potencial dito como N_R . Como efeito oposto, o ramo ascendente diminuirá na mesma proporção, quebrando a simetria quiral por

meio do acoplamento entre o campo elétrico \mathbf{E} e o campo magnético \mathbf{B} . A taxa de bombeamento das populações quanto à sua inclinação é dada pelo produto, em duas dimensões, entre $\frac{dN^5}{dt}$ e $D_0 = \frac{L^2}{2\pi l_B^2}$ relativo ao estado de energia mais baixo de Landau (31). A taxa de aumento dos estados disponíveis que são impulsionados na presença do campo elétrico \mathbf{E} é dada por $\frac{dn}{dt} = \frac{1}{dt} \left[\left(\frac{L^3}{2\pi} \right) dk_z \right]$, onde L^3 representa o volume da amostra a ser trabalhada e $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$ é chamado de comprimento magnético. Com esses novos parâmetros, podemos escrever a seguinte relação:

$$\frac{1}{L^3} \frac{dN^5}{dt} = \frac{1}{2\pi l_B^2} \frac{1}{2\pi} \frac{eE}{\hbar} = \frac{e^2}{4\pi^2 \hbar^2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{B} \equiv \mathcal{A} \quad (129)$$

Essa relação descreve a anomalia quiral \mathcal{A} , que age como a fonte da quebra de conservação de corrente \mathbf{J}^5 . Por meio desse termo, podemos reescrevê-la assim:

$$\partial_t \rho^5 + \nabla \cdot \mathbf{J}^5 = \mathcal{A} \quad (130)$$

De forma que a relação para $\rho^5 = \frac{N^5}{L^3}$ (31).

A equação 130 representa a anomalia quiral presente em um semimetal, o que implica o surgimento de uma nova corrente axial (quiral) que aumentará grandemente a condutividade σ_{zz} , caso o tempo de relaxamento axial τ_A seja muito maior que τ_0 para o tempo de vida em um transportador comum. Esse aprimoramento é observável por meio de uma grande e negativa Magnetorresistência Longitudinal (em inglês "Longitudinal Magnetoresistance" (LMR)), onde o campo magnético é paralelo ao campo elétrico aplicado ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{E}$) (31).

Esses fenômenos discutidos aqui, que envolvem topologia e fenômenos consequentes da presença de semimetais de Weyl, foram usados para clarificar os mecanismos para identificação desse novo estado da matéria que emerge como quasipartícula em sistemas de baixa energia. No capítulo seguinte, entraremos, por fim, nos resultados do nosso trabalho e descreveremos os mecanismos usados para descrever se no sistema há presença de nós de Weyl. Usamos ferramentas como softwares para cálculos por meio de primeiros princípios como o *Vienna ab-initio Simulation Package* (VASP) e o Quantum Espresso. Também fizemos uso de ferramentas que consideram as interações dos primeiros vizinhos *Tight binding* por meio do software *Wannier-Tools*. Todos os resultados são discutidos conforme apresentados.

Resultados

Neste capítulo, apresentaremos e analisaremos os dados coletados por meio de cálculos de Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Esses dados fornecerão a base para as análises subsequentes, que abordaremos de forma detalhada.

Dividiremos esta seção para analisar a estrutura de bandas de $NiTe_2$ antes e após a quebra de simetria de inversão ou reversão temporal. Todos os cálculos realizados neste trabalho foram executados com o auxílio dos códigos computacionais *VASP* e *Quantum Espresso*, além das ferramentas do pacote *wannier_tools*. Por meio do método *ab initio*, obtivemos os valores necessários para a construção das estruturas de bandas aqui apresentadas. Esses cálculos estão fundamentados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), já discutida no capítulo anterior.

4.1 Estrutura de Banda de $NiTe_2$

Diferentemente da Física Clássica, que trata a energia como contínua, a Mecânica Quântica, ao encontrar os autovalores e autovetores por meio da equação de Schrödinger, apresenta a energia em valores discretos. Ou seja, existem valores específicos de energia, múltiplos de uma constante fundamental na mecânica quântica, h , conhecida como constante de Planck. Esta constante foi nomeada em homenagem ao físico alemão Max Planck, que foi o primeiro a determinar seu valor.

Quando lidamos com sistemas de muitos corpos, como, por exemplo, sólidos, os elétrons isolados estão sujeitos à interação com os átomos vizinhos. Ao aproximarmos um átomo isolado de outros, os níveis de energia que lhe pertencem serão levemente perturbados pelos níveis dos demais. Isso ocorre devido ao princípio da exclusão de Pauli. Conforme aproximamos mais e mais átomos, esses níveis de energia tornam-se cada vez mais próximos e podem ser vistos como um quase contínuo de energia. Esse contínuo é o que chamamos de banda.

Além disso, é importante notar que a constante de Planck (h) é fundamental para a teoria quântica, pois ela define a escala de energia em que os efeitos quânticos se tornam importantes. Quando os sistemas têm energias muito maiores do que h , os efeitos quânticos podem ser negligenciados e a física clássica pode ser usada. No entanto, para sistemas com energias na

escala de h ou de alguns múltiplos naturais dessa constante, os efeitos quânticos não podem ser ignorados (53).

O princípio da exclusão de Pauli, mencionado anteriormente, é outro conceito fundamental na mecânica quântica. Ele afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. Isso tem implicações profundas para a estrutura da matéria e é responsável pela estabilidade dos átomos e dos sólidos.

Logo, o conceito de banda de energia é crucial para entender as propriedades dos sólidos. Em um sólido, os átomos estão tão próximos uns dos outros que seus níveis de energia individuais se sobrepõem, formando bandas de energia. A estrutura dessas bandas determina muitas das propriedades físicas do sólido, como sua condutividade elétrica e térmica. Por exemplo, os metais são bons condutores de eletricidade porque têm muitos estados de energia disponíveis para os elétrons dentro da banda de condução, enquanto os isolantes têm uma grande lacuna de energia entre a banda de valência e a banda de condução, impedindo o movimento dos elétrons (?). As bandas são formadas por um conjunto de níveis de energia, que, por sua vez, têm um número muito grande de estados possíveis. Para cada um desses estados, está ligado um ponto k . Esses pontos podem ser vistos dentro da Zona de Brillouin (53).

No estado sólido, para trabalharmos com elétrons livres, usamos a representação de Bloch, que trata os elétrons como ondas progressivas. Se usarmos condições de contorno periódicas impositivas sobre esses elétrons, os valores de \vec{k} representados na função de onda de Bloch $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ serão restringidos e, também, uma restrição sobre os valores de energia poderá surgir. Devido a isso, os valores de energia que eram contínuos são agora discretos e, como já mencionado, a energia será quantizada.

Para entendermos melhor o comportamento de elétrons em cristais, ao analisarmos as ondas progressivas que ali estão, as mesmas sofrerão as conhecidas reflexões de Bragg. Isso acontece quando $(\vec{K} - \vec{G})^2 = \vec{K}^2$, onde \vec{G} é um vetor da rede recíproca. Essas reflexões levarão a locais conhecidos como regiões de energia proibida. Esse nome é usado porque essas regiões não são autovalores do Hamiltoniano na equação de Schrödinger. Como consequência, surgirão os gaps de energia (espaços entre regiões populadas por elétrons).

Os gaps de energia são importantes para extrairmos informações do material analisado, tais como sua condutividade, resistividade elétrica, absorção óptica, dentre outras.

4.1.0.1 Informações relativas à $NiTe_2$ para cálculos *ab initio*

Para que possamos dar início ao cálculo de estrutura de Banda para a sistema de $NiTe_2$, primeiramente, foi feito o relaxamento do material com energia de corte $ENCUT = 400eV$. Para a malha de pontos \vec{k} , como iremos trabalhar com o $NiTe_2$ em três dimensões para analisar o seu "bulk", usamos a configuração de 25x25x25 (Monkhorst Pack), para os cálculos realizados. A estrutura de bandas foi calculada para os pontos de alta simetria que serão mais detalhadas nas seções seguintes.

4.1.0.2 Determinação da Estrutura de Bandas de $NiTe_2$ sem quebra de simetria

Usando as informações mencionadas na subseção anterior, escolhemos o caminho que será usado na 1ª Zona de Brillouin para que possamos, assim, determinar a estrutura de bandas que nos dará informações sobre os níveis de energia do sistema $NiTe_2$. Para isso, foram calculadas as estruturas de bandas sem considerar e após considerarmos o acoplamento spin-órbita, isso foi feito, pois após considerarmos esse acoplamento, esperamos a inversão de bandas e também um deslocamento de níveis degenerados, e, assim, após a inversão das bandas, apenas o ponto de Dirac deve manter um cruzamento entre as bandas de condução e valência no bulk. A figura 9 representam a estrutura de banda eletrônica para $NiTe_2$, como já mencionado, sem e com spin órbita, lembrando que o caminho usado aqui, é o referenciado na Figura 9 e foi o seguinte: $\Gamma - A - M - L - K - \Gamma$.

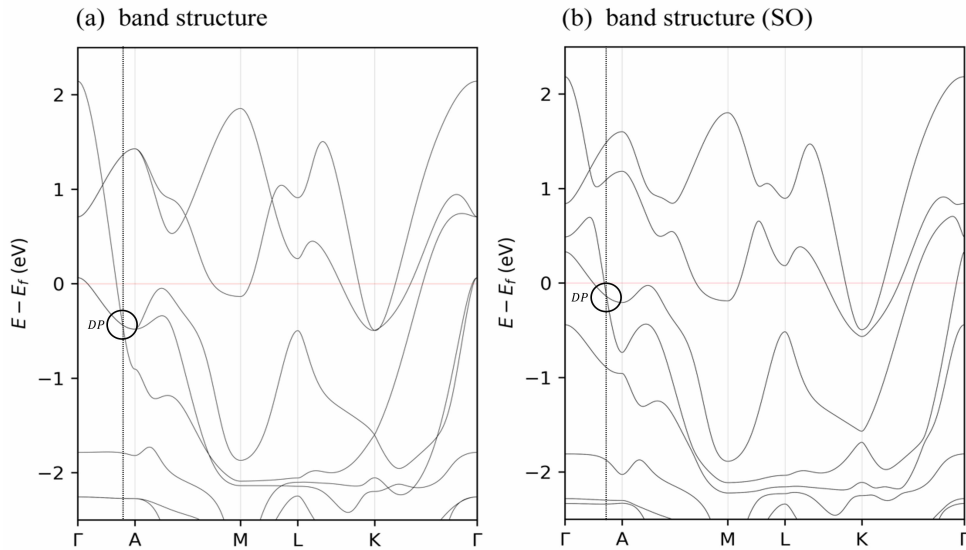


Figura 9 – Estrutura eletrônica do sistema $NiTe_2$, onde: a) Representação sem spin-órbita e b) com o acoplamento spin-órbita. O ponto de Dirac se encontra entre Γ e A

Na figura 9 vemos que, após considerarmos o acoplamento spin-órbita (SOC), as bandas que se tocam no ponto de Dirac se mantêm. Para que seja considerado semimetal de Dirac essa continuidade deve existir e, mesmo após a inversão de bandas na presença desse acoplamento e, devido a presença de simetria de inversão e reversão temporal do sistema, simultâneas, o cruzamento é mantido. $NiTe_2$, também, tem simetria tripla de rotação C_3 na região onde se encontra o ponto de Dirac $\Gamma - A$ e a lacuna entre esses pontos de alta simetria é um espaço invariante de C_3 ; devido a essa característica, é impedida a hibridização e o par de pontos de Dirac resultante é quadruplamente degenerado e não possui lacunas.

Dentro da primeira zona de Brillouin, o ponto onde acontece o toque entre buraco e elétron é exatamente onde se encontra o ponto de Dirac e, por isso, confirma sua identidade como ponto de Dirac (DP) tipo II. Nessa representação, após utilizarmos a interferência do acoplamento spin-órbita, o ponto de Dirac (DP) se manteve em um estado de energia muito próximo do nível

de Fermi, $E \approx -0.15\text{eV}$. O que está de acordo com a literatura, onde, normalmente, esse ponto se encontra em aproximadamente $\pm 0.2\text{ eV}$ (104).

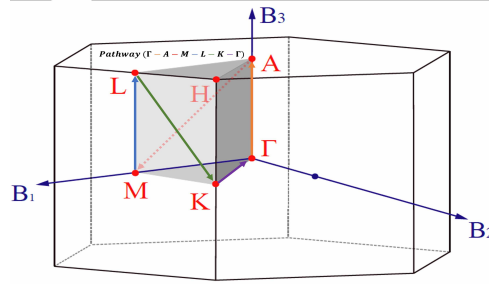


Figura 10 – Caminho usado para varredura da primeira zona de Brillouin dentro da rede hexagon do sistema NiTe_2 .

Na Figura 11, observa-se uma ampliação da região correspondente ao ponto de Dirac, localizado próximo ao nível de Fermi, ao longo do caminho de alta simetria Γ –A. Nessa figura, é apresentado o cruzamento das bandas eletrônicas, comparando-se os casos com e sem a inclusão do acoplamento spin-órbita (SOC). A análise revela de forma clara a existência de uma região de toque entre bandas de valência e condução — caracterizando a presença simultânea de estados tipo elétron e tipo buraco — elemento central na definição de um ponto de Dirac.

Além disso, destaca-se a inversão de bandas que ocorre imediatamente após esse ponto de toque. Tal inversão é identificável por meio da troca no caráter orbital dominante entre os orbitais p_{xy} e p_z dos átomos de Telúrio. Antes da introdução do SOC, os estados com simetria p_z ocupam posições inferiores em energia em relação aos orbitais p_{xy} . No entanto, com a inclusão do acoplamento spin-órbita, essa hierarquia orbital se inverte, configurando uma transição de fase topológica característica. Essa troca de dominância orbital evidencia a chamada *inversão de bandas*, frequentemente associada à emergência de estados eletrônicos não triviais do ponto de vista topológico.

O ponto de Dirac observado nessa região apresenta uma degenerescência quádrupla, resultado da combinação das simetrias de rotação e inversão do cristal com os efeitos relativísticos do SOC, conforme será discutido detalhadamente na subseção 4.11 deste capítulo. Essa análise posterior esclarecerá os mecanismos responsáveis pela formação e estabilidade dos pontos de Dirac no sistema NiTe_2 .

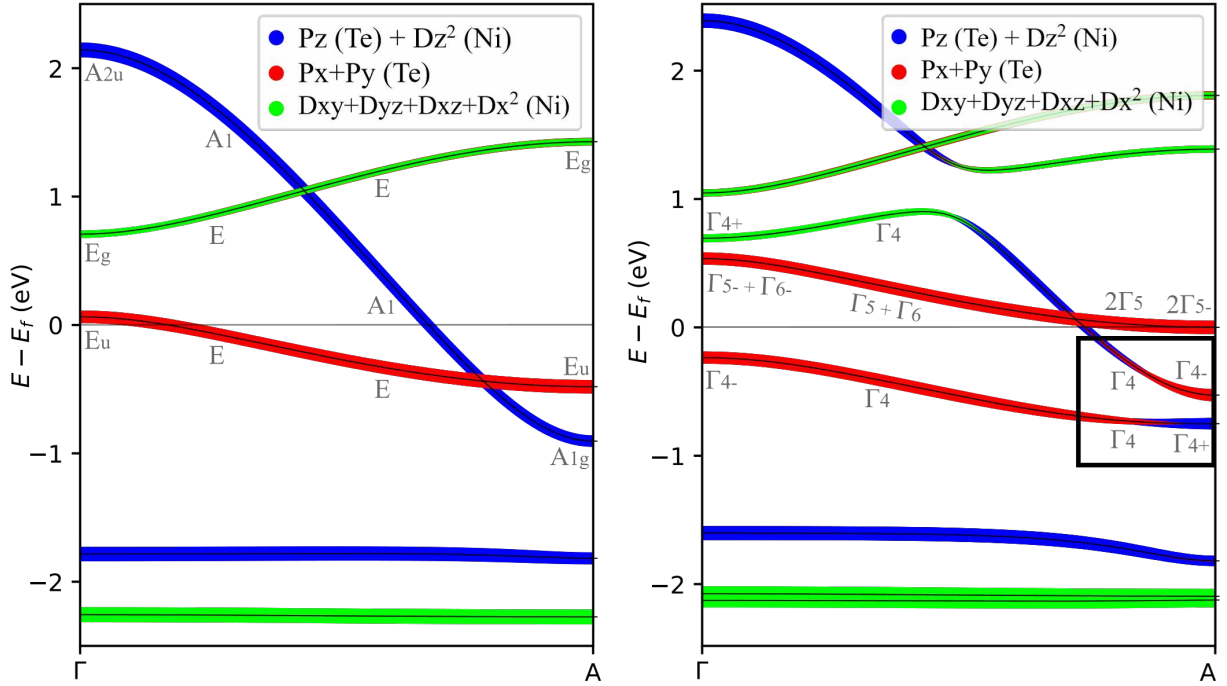


Figura 11 – Ponto de Dirac (DP) para a estrutura de bandas considerando os orbitais atômicos dos átomos de Níquel (Ni) e Telúrio (Te) antes e após a ativação do acoplamento spin-órbita (SO). Além dessa região ter uma aproximação muito mais significativa do ponto de Dirac é, também, possível ver a inversão de bandas na presença de SOC, mas ainda mantendo o cruzamento que forma o DP.

A Figura 11 apresenta uma ampliação da região correspondente ao ponto de Dirac. Nela, é possível observar que os orbitais p associados ao átomo de Telúrio sofrem uma inversão logo após o cruzamento das bandas. Essa inversão caracteriza uma troca na dominância orbital entre os estados p_z e $p_{x,y}$, e é uma assinatura da influência do acoplamento spin-órbita (SOC) na estrutura de bandas eletrônicas do material.

Como discutido anteriormente, o composto NiTe_2 pertence ao grupo pontual de simetria D_{3d} , o qual preserva a simetria de inversão espacial. Em função dessa simetria, qualquer ponto de Dirac que surge ao longo do caminho de alta simetria Γ – A deve necessariamente apresentar uma contraparte equivalente no caminho simetricamente oposto, ou seja, ao longo da direção $-A$ – Γ .

Essa hipótese é confirmada por meio do cálculo da estrutura de bandas ao longo do percurso estendido ($-A$ – Γ – A), conforme ilustrado na Figura 12. Para que a simetria de inversão seja devidamente observada no espectro eletrônico, o ponto de Dirac deve ocorrer em ambos os sentidos de propagação na zona de Brillouin. Como evidenciado na figura, mesmo após a inclusão do acoplamento spin-órbita, o cruzamento entre as bandas de valência e condução — isto é, o ponto de Dirac — permanece presente e protegido pelas simetrias do sistema.

Adicionalmente, embora o SOC introduza um pequeno gap entre os estados envolvidos, a inversão de bandas pode ser identificada pela mudança na sequência e no caráter dos orbitais antes e depois do ponto de cruzamento. Essa transição evidencia uma reestruturação orbital que, apesar da descontinuidade visual nas bandas devido ao gap, ainda revela uma continuidade

topológica implícita. Tal comportamento reforça o caráter robusto do ponto de Dirac frente a perturbações que respeitam as simetrias de paridade e cristalinas do sistema.

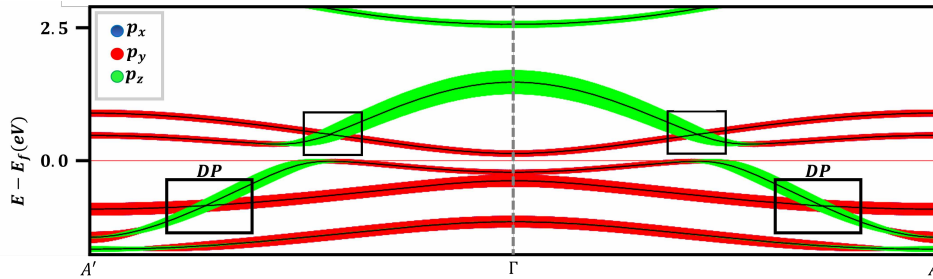


Figura 12 – Análise de simetria de Inversão, onde a estrutura de banda da sistema de NiTe_2 foi analisada tanto na região positiva quanto negativa, de ΓA . O eixo y representa a energia em eV e, o eixo x, corresponde ao caminho usado na zona de Brillouin.

Na Figura 12, onde são representados os orbitais p_z , p_x e p_y , torna-se mais evidente a inversão de bandas induzida pelo acoplamento spin-órbita (SOC) na estrutura hexagonal do sistema NiTe_2 . Observa-se que a forte hibridização intracamada entre os orbitais p pertencentes aos átomos de telúrio (denotados aqui como T_1 e T_2) origina estados moleculares do tipo ligante e antiligante¹.

Como resultado da presença do forte campo cristalino gerado pela rede hexagonal de NiTe_2 , os orbitais p_z tornam-se energeticamente distintos dos orbitais p_x e p_y , que permanecem degenerados devido à simetria do plano. Quando o acoplamento spin-órbita é considerado, essa separação é intensificada, levando à inversão da ordem dos orbitais em torno do ponto de Dirac — efeito que pode ser visualmente identificado na figura.

Na Figura 13, assim como em 12, observa-se a estrutura de bandas ao longo da direção $\Gamma-A$ e também no caminho oposto, respeitando a simetria de inversão do sistema. Nota-se que os cruzamentos de bandas que formam os pontos de Dirac são preservados em ambas as direções. Nesta representação, são considerados os orbitais s e d do átomo de níquel, além dos orbitais p dos átomos de telúrio. A inversão de bandas permanece visível com a introdução do SOC, porém, sem afetar a localização dos pontos de Dirac, mesmo em direções opostas na zona de Brillouin, evidenciando a robustez topológica desses estados eletrônicos.

¹ Os elétrons que permanecem por mais tempo entre os núcleos de dois átomos — em orbitais de menor energia — estão associados a estados de ligação (bonding), contribuindo para a estabilidade do sistema. Em contraste, elétrons localizados em regiões mais afastadas dos núcleos — orbitais de maior energia — ocupam estados antiligantes (antibonding), o que tende a desestabilizar a molécula (105).

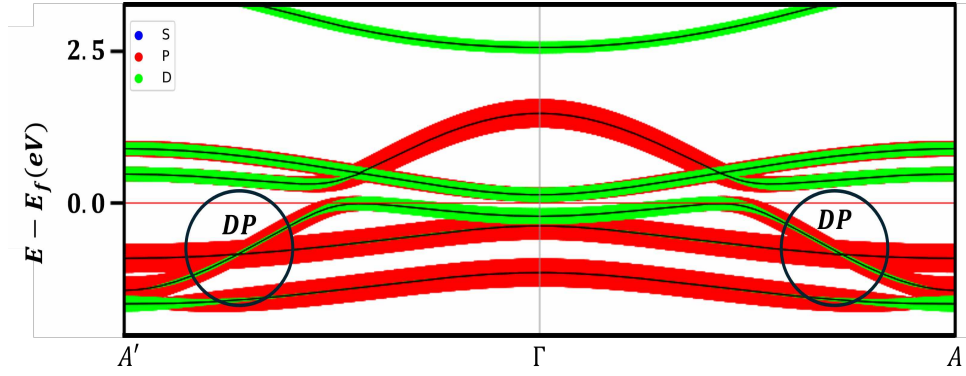


Figura 13 – Orbitais (s, p e d) do sistema NiTe_2

Como o ponto de Dirac localizado na região de *bulk* do sistema apresenta dispersão linear tridimensional, é fundamental visualizá-lo como um ponto imerso no volume, e não apenas como uma singularidade superficial. Na região volumétrica, o cone típico observado na superfície manifesta-se como um *hipercone* tridimensional.

Na Figura 14, realizamos uma análise da estrutura do cone de Dirac no interior do *bulk*, considerando uma janela de varredura ao longo da direção k_y no intervalo $[-0,005, 0,005]$. Como o ponto de Dirac de interesse está situado entre os pontos de alta simetria Γ e A , mais precisamente entre os valores de $k_z = 0,356999993$ e $k_z = 0,3630000005$ (em unidades reduzidas), realizamos uma varredura nessa faixa de momento ao longo de k_z , mantendo $k_x = 0$.

A visualização resultante evidencia a formação de um hipercone de Dirac tridimensional, confirmando a natureza pontual e topológica da degenerescência dentro do volume do cristal. Tal representação é fundamental para ilustrar o comportamento de excitações quasipartículas *massless* com dinâmica relativística emergente no interior do material.

A figura 14 demonstra a representação gráfica do hipercone de Dirac considerando a região que foi mencionada acima.

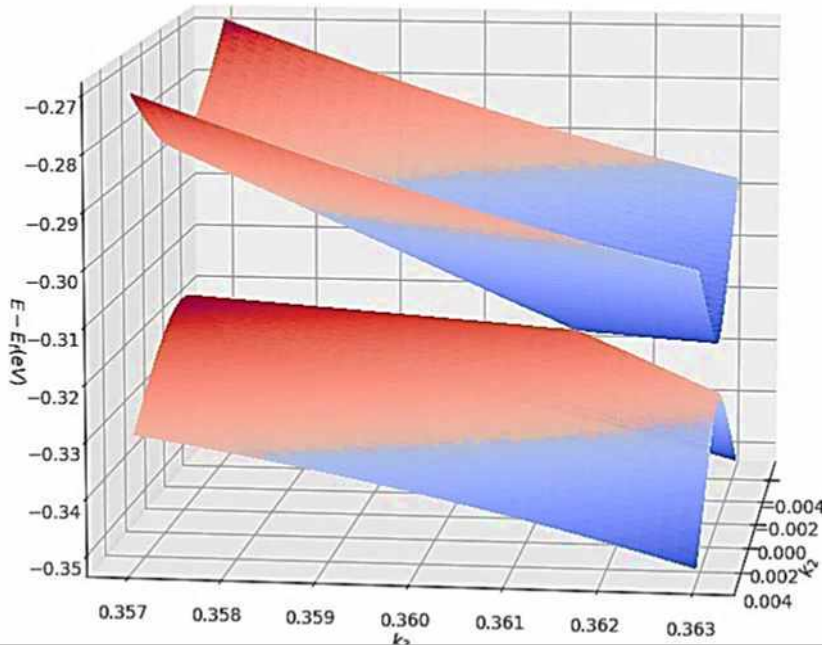


Figura 14 – Hipercone de Dirac plotado em 3D no plano $k_y - k_z$

4.1.1 Formação dos pontos de *Dirac* em NiTe_2

De forma sucinta, descreveremos a seguir o processo de formação dos pontos de *Dirac* no composto NiTe_2 .

Com o intuito de auxiliar o leitor na compreensão da contribuição dos orbitais associados aos átomos de Telúrio (Te) e Níquel (Ni), a Figura 15 ilustra, da esquerda para a direita, a evolução das divisões desses orbitais em função das interações internas e externas do sistema, de acordo com a dispersão eletrônica. A imagem evidencia como o acoplamento entre os orbitais e o campo cristalino leva à separação dos níveis de energia e, conseqüentemente, à formação dos estados degenerados responsáveis pelo surgimento dos pontos de Dirac.

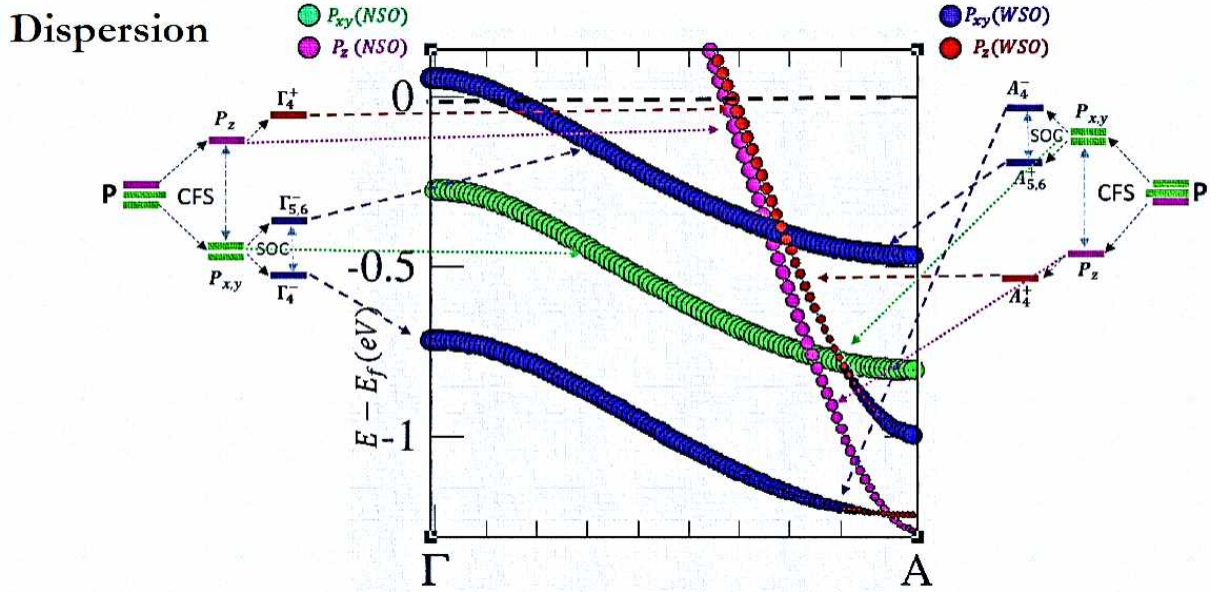


Figura 15 – Hierarquia dos níveis de energia derivada do orbital p nos pontos Γ e A mostrando os gaps de banda invertidos (IBG), pontos de Dirac (BDP) e estados topológicos. As irreps. Γ_i^\pm e A_i^\pm rotulam a simetria dos estados e \pm está relacionado à paridade. Plot da figura na região entre $\Gamma(0.0, 0.0, 0.0) - A(0.0, 0.0, 0.5)$ por meio de cálculos feitos pelo software *Quantum Espresso*.

As linhas verde e magenta correspondem aos orbitais p_{xy} e p_z , respectivamente, antes da inclusão do acoplamento spin-órbita (SOC). Já as linhas azul e vermelha representam os mesmos orbitais p_{xy} e p_z , porém após a consideração do SOC.

Os orbitais $p_{x,y,z}$ dos átomos de Telúrio são originalmente triplamente degenerados. Entretanto, devido à presença do campo cristalino no material, essa degenerescência é quebrada, dividindo-se os orbitais em p_{xy} e p_z . Ao ativarmos o acoplamento spin-órbita, os orbitais p_{xy} se desdobram nos singletos Γ_4^- e $\Gamma_{5,6}^-$. Consequentemente, a separação energética entre os orbitais p_{xy} e p_z torna-se mais acentuada, sendo que o orbital p_z é caracterizado pela representação irreduzível Γ_4^+ .

Nos pontos de supersimetria Γ e A , localizados na primeira zona de Brillouin — especificamente em $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ para Γ e em $\mathbf{k} = (0, 0, \frac{\pi}{c})$ para A — os orbitais p se organizam em níveis *bonding* e *antibonding*. Em termos das representações irreduzíveis, essas divisões se transformam de Γ para A . Quando a largura de banda dos estados derivados do orbital p_z ultrapassa as interações associadas ao CFS (*Crystal Field Splitting*) e ao SOC, ocorre um cruzamento entre os orbitais p_{xy} e p_z ao longo da direção k_z . Esse cruzamento gera a inversão de bandas, formando o ponto de *Dirac* (106).

Na seção seguinte, apresentaremos os resultados obtidos após a quebra da simetria de inversão no sistema, detalhando também o procedimento adotado para essa quebra.

4.1.2 Determinação da Estrutura de Bandas com quebra de simetria de Inversão

Nessa seção, trataremos da quebra da simetria de inversão relativa ao sistema de NiTe_2 que, pertencendo ao grupo espacial D_{3d} ou $P3m1$, apresenta tal simetria. Focando inicialmente no ponto de Dirac localizado abaixo do nível de Fermi e na região Γ -A, iremos analisar os resultados referentes a esse ponto após deslocarmos o átomo de Ni na direção z .

A alteração da posição do átomo de Ni em z foi realizada de forma linear, variando desde a posição inicial $z = 0.00$ até $z = 0.24$ em incrementos de 0.01. Analisamos o entorno do ponto de Dirac, que se encontra entre $k_z = 0.360$ e $k_z = 0.365$, mantendo as componentes k_x e k_y fixas em zero.

Na Figura 17 são apresentados os resultados relativos ao ponto de Dirac após o deslocamento do átomo de Níquel ao longo do eixo z em diferentes posições. Também foram analisados os orbitais p_x , p_y e p_z para as diferentes posições de z , evidenciando a inversão de orbitais nos pontos onde ocorrem os cruzamentos. Para cada plot foram utilizados 1001 pontos em k .

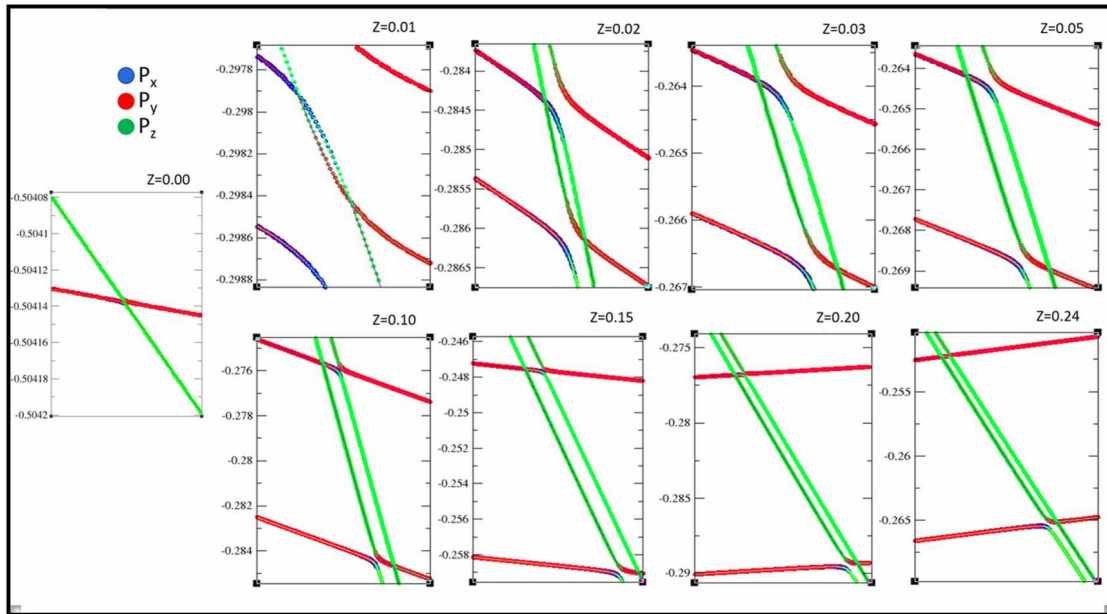


Figura 16 – Representação dos orbitais (p_x , p_y e p_z) para as diferentes posições de Ni na direção de z .

A figura a seguir corresponde aos orbitais s , p e d de NiTe_2 para diferentes posições do átomo de Ni ao longo do eixo z :

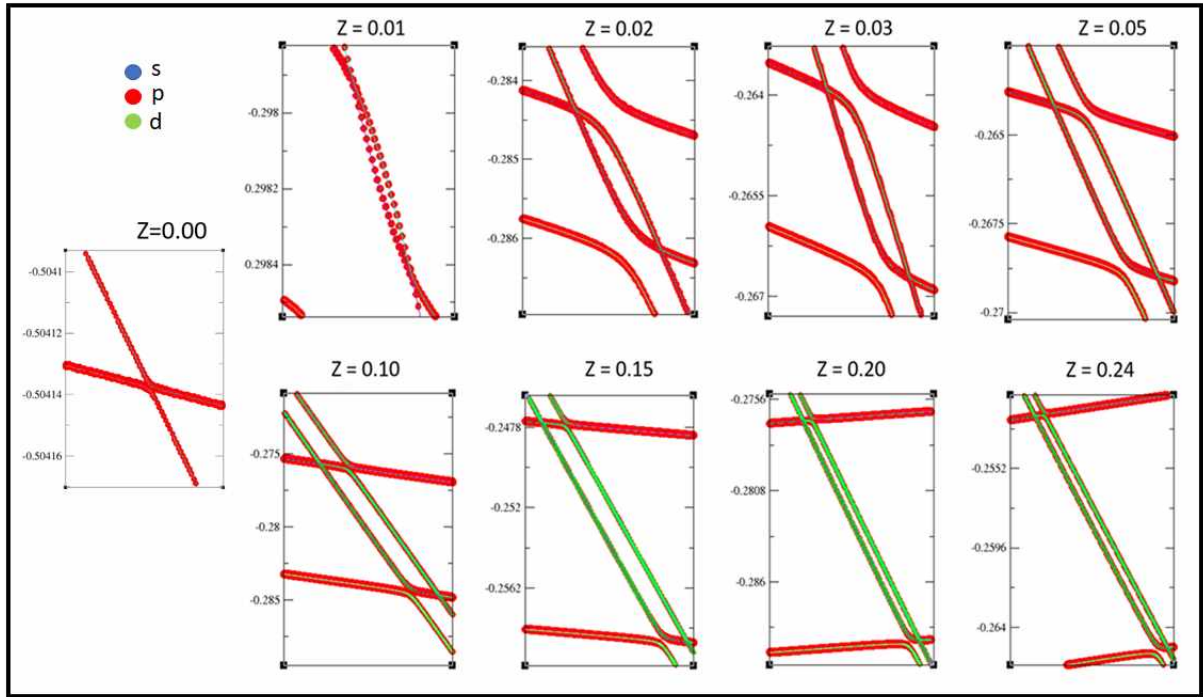


Figura 17 – Orbitais s, p e d representados para o sistema de NiTe_2 após a quebra de simetria de inversão. As energias e a região no espaço momento são deslocadas, como esperado, conforme se altera a posição do átomo de níquel, assim, a representação dos Weyls não só amplia a diferença de energia entre eles, mas altera o valor da energia onde se encontram.

Ao alterarmos a posição do átomo de Ni ao longo do eixo z , a simetria do sistema — naturalmente considerando a aplicação de um campo elétrico sobre o material — também é modificada. A partir dessa alteração, o sistema transita do grupo de simetria D_{3d} para o grupo C_{3v} , resultando na quebra da simetria de inversão.

A Figura 18, apresentada a seguir, ilustra a comparação entre os grupos de simetria do sistema NiTe_2 antes e após a quebra da simetria de inversão.

D_{3d}	E	\bar{E}	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3C_2$	$3\bar{C}_2'$	i	\bar{i}	$2S_6$	$2\bar{S}_6$	$3\sigma_v$	$3\bar{\sigma}_v$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
E_g	2	2	-1	-1	0	0	2	2	-1	-1	0	0
E_u	2	2	-1	-1	0	0	-2	-2	1	1	0	0
Γ_{4+}	2	-2	1	-1	0	0	2	-2	1	-1	0	0
Γ_{4-}	2	-2	1	-1	0	0	-2	2	-1	1	0	0
Γ_{5-}	1	-1	-1	1	i	$-i$	-1	1	1	-1	$-i$	i
Γ_{6-}	1	-1	-1	1	$-i$	i	-1	1	1	-1	i	$-i$
C_{3v}	E	\bar{E}	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3\sigma_v$	$3\bar{\sigma}_v$						
A_1	1	1	1	1	1	1						
E	2	2	-1	-1	0	0						
Σ_4	2	-2	1	-1	0	0						
Σ_5	1	-1	-1	1	i	$-i$						
Σ_6	1	-1	-1	1	$-i$	i						

Figura 18 – As representações irreduzíveis (IRREPs) relevantes para a caracterização de cruzamentos de bandas nos materiais analisados pertencem ao grupo pontual D_{3d} — tanto em sua forma simples quanto dupla — e ao seu subgrupo C_{3v} . Essas representações são fundamentais para identificar simetrias que permitem ou proíbem degenerescências nos espectros eletrônicos, especialmente em pontos de alta simetria da zona de Brillouin (2).

O novo grupo C_{3v} demonstra que o sistema ainda é protegido pela simetria de rotação de 120 graus em z , tanto no sentido horário quanto antihorário, assim como pelas simetrias de reflexão vertical nos planos xy , xz e yz .

Entretanto, é importante destacar que uma das simetrias específicas, a simetria de inversão (representada por i na Tabela 1), não está mais presente — ou seja, ela foi quebrada. Essa informação é fundamental, pois a não preservação da simetria de inversão é necessária para que um ponto de Dirac se divida em dois cones de Weyl. Nesse caso, esperava-se, caso essa divisão ocorresse, a formação de Weyl tipo II, caracterizado por uma inclinação no espaço de momento. Como mencionado anteriormente, essa inclinação resulta da quebra da invariância de Lorentz e está associada ao toque entre um elétron e um buraco.

Na Figura 19, observamos os cones de Dirac no gráfico referente ao deslocamento do átomo de Ni em ± 0.05 na região entre $-\Gamma$ e ΓA .

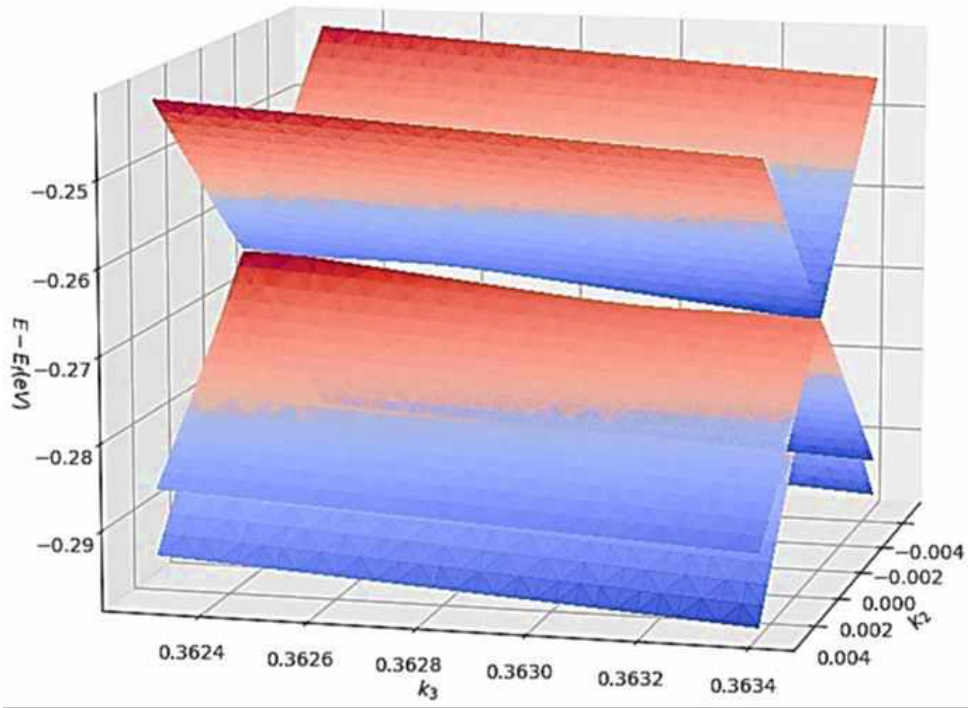


Figura 19 – Representação dos hipercones de Weyl, originados pela quebra da simetria de inversão sobre o ponto de Dirac entre $\Gamma - A$. Para obtermos a figura, usamos um intervalo em torno do ponto de Dirac $k_z = (0.35 - 0.36) \cdot a$, assim como, o valor de k_y foi variado de $-0.005 \cdot a$ a $0.005 \cdot a$, k_x foi mantido fixo em 0.

4.1.3 Identificação dos pontos de Weyl

Para identificar se os pontos que emergiram após a quebra da simetria de inversão são realmente nós de Weyl, utilizamos a ferramenta *Wannier Tools*. Essa ferramenta não apenas verifica o número de Chern desses pontos, mas também identifica novos pontos de Weyl que possam ter surgido dentro da primeira zona de Brillouin do sistema NiTe_2 , além de determinar suas respectivas posições nesse sistema.

No *Wannier Tools* (107), para identificar os nós de Weyl, utilizou-se a função `find nodes`, que requer alguns argumentos obrigatórios para realizar a busca. São eles:

- Nk_i , com $i = 1, 2, 3$: número de fatias para cada vetor da rede recíproca, k_x , k_y e k_z , respectivamente;
- `KCUBE_bulk`: especifica a região da superfície da primeira zona de Brillouin a ser analisada;

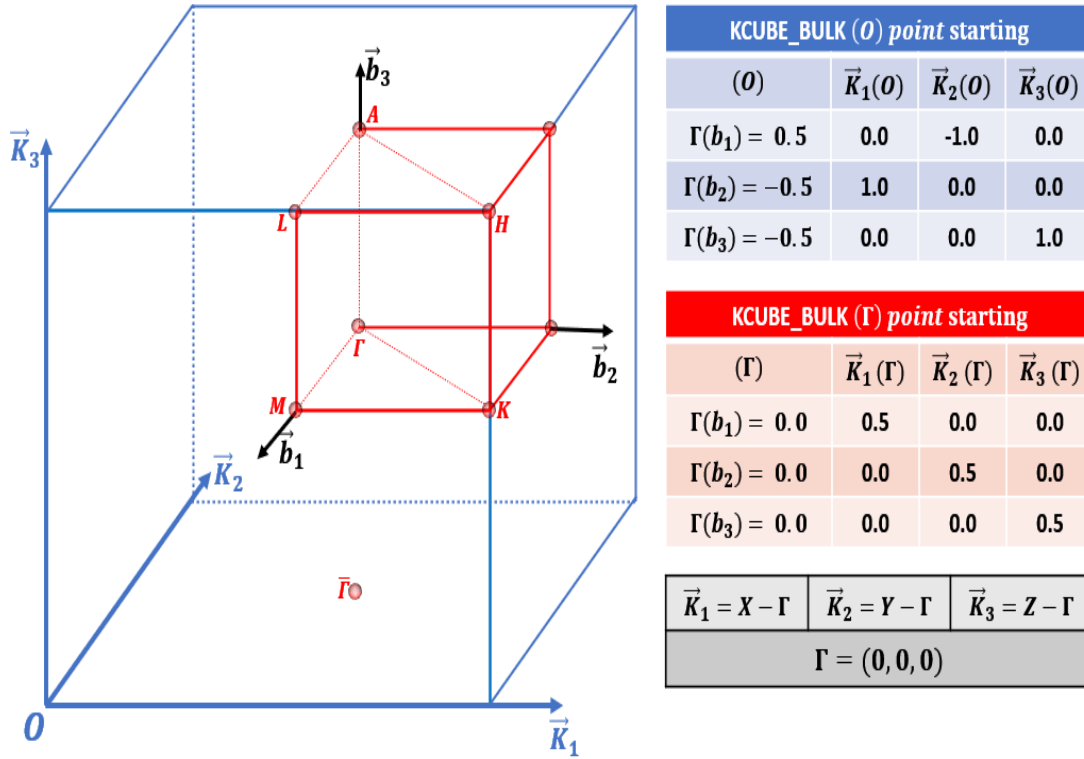


Figura 20 – Imagem ilustrativa para entender o comando **KCUBE_bulk**, de forma a representar a primeira zona de *Brillouin* com os pontos de alta simetria da rede Hexagonal. As tabelas representam, respectivamente, a primeira zona de Brillouin completa (azul) - centrada em Γ , um quarto da primeira zona de Brillouin (vermelha). Relação dos vetores \vec{K}_1 , \vec{K}_2 e \vec{K}_3 . E, os vetores, \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 ; estão representados na unidade da rede recíproca $\left(\frac{1}{\text{\AA}}\right)$.

Para varrer toda a primeira zona de *Brillouin* e buscar os nós de Weyl ali, usamos a configuração da tabela azul da imagem.

Para representar os parâmetros no arquivo de entrada do *Wannier Tools*, utilizou-se a seguinte configuração:

Para determinar a quantidade de pontos k e o caminho escolhido para a varredura em busca dos nós de Weyl, foram usados os seguintes valores nos parâmetros do *Wannier Tools*:

```
& PARAMETERS
NK1 = 21      ! Número de pontos k ao longo do vetor \(\vec{k}_1\)
NK2 = 21      ! Número de pontos k ao longo do vetor \(\vec{k}_2\)
NK3 = 21      ! Número de pontos k ao longo do vetor \(\vec{k}_3\)
gap_threshold = 1.0e-5 ! Critério para considerar um ponto como nó (gap de energia em eV)
KCUBE_bulk
-0.50 -0.50 -0.50 ! Ponto de origem \(\Gamma\)
1.00 0.00 0.00    ! Vetor \(\vec{k}_1\)
0.00 1.00 0.00    ! Vetor \(\vec{k}_2\)
0.00 0.00 1.00    ! Vetor \(\vec{k}_3\)
```

/

Com essas configurações e realizando a varredura na primeira zona de Brillouin, foram encontrados 28 pontos de Weyl, correspondendo a 14 pares de nós. Suas posições são as seguintes:

WP	$E - E_F (\text{eV})$	(k_1, k_2, k_3)	Q
1	0.10666	(0.0000058, -0.0000187, 0.3645384)	1
2	0.10666	(-0.0000058, 0.0000187, -0.3645384)	1
3	0.10642	(-0.0000189, 0.0000222, 0.3645767)	-1
4	0.10642	(0.0000189, -0.0000222, -0.3645767)	-1
5	-0.88783	(-0.2332420, 0.0481118, 0.3322473)	1
6	-0.89195	(0.1846588, -0.2339611, 0.3274634)	1
7	-0.89855	(0.0491887, 0.1853091, 0.3272531)	1
8	-0.89041	(-0.0468452, 0.2327161, 0.3304569)	-1
9	-0.89170	(0.2348508, -0.1844246, 0.3284067)	-1
10	-0.89590	(-0.1848084, -0.0492727, 0.3280808)	-1
11	-0.88783	(0.2332420, -0.0481118, -0.3322473)	1
12	-0.89195	(-0.1846588, 0.2339611, -0.3274634)	1
13	-0.89855	(-0.0491887, -0.1853091, -0.3272531)	1
14	-0.89041	(0.0468452, -0.2327161, -0.3304569)	-1
15	-0.89170	(-0.2348508, 0.1844246, -0.3284067)	-1
16	-0.89590	(0.1848084, 0.0492727, -0.3280808)	-1
17	-1.41792	(0.3241517, -0.2930173, 0.2216675)	1
18	-1.41905	(-0.2922623, -0.0311503, 0.2206977)	1
19	-1.42222	(-0.0303856, 0.3251945, 0.2204145)	1
20	-1.41626	(0.0315388, 0.2916269, 0.2217860)	-1
21	-1.42066	(-0.3247052, 0.0305504, 0.2211281)	-1
22	-1.42276	(0.2945114, -0.3250812, 0.2199008)	-1
23	-1.41792	(-0.3241517, 0.2930173, -0.2216675)	1
24	-1.41905	(0.2922623, 0.0311503, -0.2206977)	1
25	-1.42222	(0.0303856, -0.3251945, -0.2204145)	1
26	-1.41626	(-0.0315388, -0.2916269, -0.2217860)	-1
27	-1.42066	(0.3247052, -0.0305504, -0.2211281)	-1
28	-1.42276	(-0.2945114, 0.3250812, -0.2199008)	-1

Figura 21 – Localização, energia e quiralidade, para cada um dos 28 pontos de Weyl presentes no bulk de NiTe_2 para $\Delta z = 0.05a$. Os WPs 1 a 4 são relativos aos pontos de Dirac, enquanto os WPs 5 a 28 originam-se do toque de bandas em virtude da distorção do campo cristalino.

As quiralidades encontradas para cada ponto *Weyl* também foram calculadas utilizando as ferramentas do *Wannier Tools*. Para isso, empregou-se a função `Weyl_Chirality_calc`, que é bastante simples de usar.

Para realizar o cálculo, é necessário informar:

- ☐ a quantidade de pontos k para cada vetor da rede recíproca;
- ☐ o número total de pontos de Weyl encontrados;
- ☐ o tipo de coordenadas usadas para definir a posição dos pontos de Weyl (cartesianas ou recíprocas);
- ☐ as posições dos pontos de Weyl.

Considerando que os Weyls são tratados como pontos, os pontos k são distribuídos em duas dimensões relativas à superfície que envolve cada nó.

Dessa forma, os parâmetros utilizados para calcular a quiralidade dos 28 pontos encontrados foram:

```
& PARAMETERS
Nk1 = 51          ! Número de pontos k para o primeiro vetor da rede recíproca
Nk2 = 51          ! Número de pontos k para o segundo vetor da rede recíproca

Weyl_CHIRALITY
28                ! Número de pontos de Weyl encontrados na primeira zona de Brillouin
Cartesian         ! Tipo de coordenadas usadas para a posição dos Weyl (cartesianas)
0.0004            ! Raio da superfície esférica ao redor de cada ponto de Weyl
! Posições dos pontos de Weyl
/
```

4.1.4 Gráficos das posições relativas aos Weyls Points

A seguir, na figura 22, estão representados os pontos de Weyl sobre a superfície da primeira zona de Brillouin.

Os pontos de Weyl relativos aos Diracs originais, aqueles próximos ao nível de Fermi e encontrados na literatura, possuem um distanciamento tão pequeno entre si que é necessário um zoom específico para visualizá-los.

Já os demais pontos de Weyl podem ser visualizados na primeira zona de Brillouin de forma clara e bem visível.

A imagem representa todos os pontos de Weyl no *bulk*, refletidos sobre a superfície.

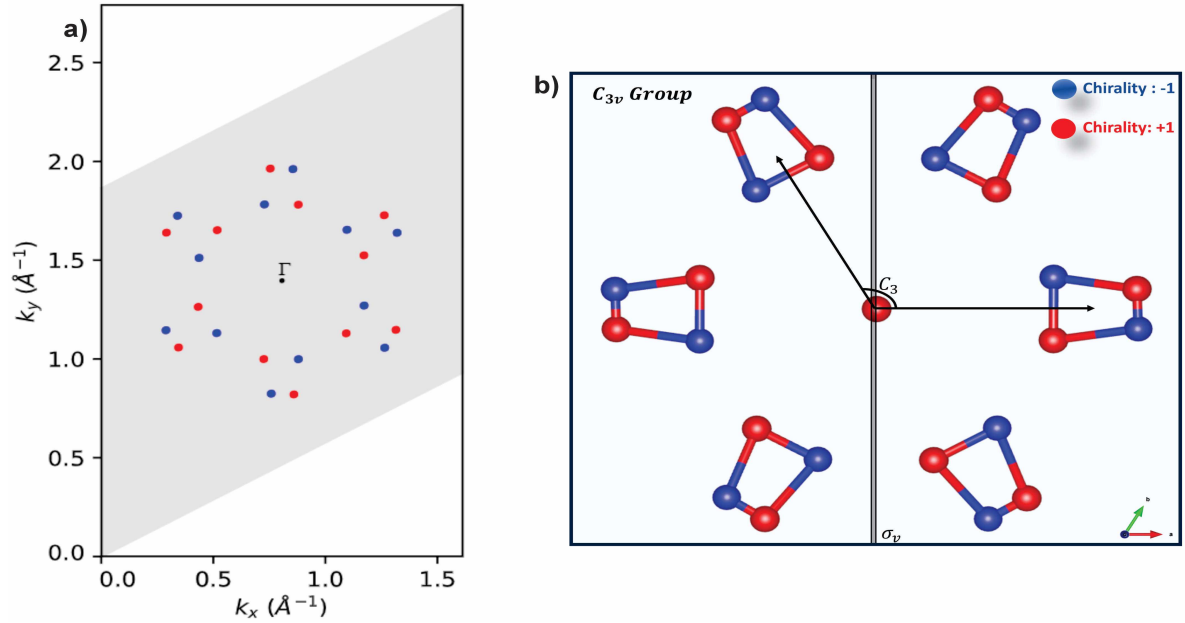


Figura 22 – Nós de Weyl dispersos na superfície da primeira zona de Brillouin com centro focado em $\bar{\Gamma}$. a) Plot dos nós de Weyl em coordenadas K_1 e K_2 . b) Plot dos nós de Weyl em função dos parâmetros de rede a , b e c e com respeito às simetrias C_3 e σ_v correspondentes ao Grupo Pontual C_{3v} . Os pontos mais internos representam aos nós de Weyl que estão na região de energia de ≈ -0.98 eV e, os mais externos, são aqueles localizados próximo do nível de energia de ≈ -1.66 eV.

Os nós de Weyl, diferentemente do que se esperava, surgiram em 14 pares. Por inspeção do comportamento da estrutura de bandas em função da magnitude do deslocamento Δz , investigamos a origem dos 12 pares (24 nodos) adicionais, os quais verificamos corresponder a cruzamentos de bandas induzidos pelo deslocamento do átomo de Ni, ou seja, oriundos da distorção do campo cristalino da rede. Para cada valor de Δz , avaliamos a quantidade de nodos, bem como sua posição na 1st BZ (primeira zona de Brillouin).

De acordo com a figura 23, à medida que aumentamos a magnitude de Δz , inicialmente constatamos o surgimento de 12 novos pontos de contato para $\Delta z = 0.0175a$, a uma energia de aproximadamente -0.98 eV. Estes pontos de contato ocorrem em posições e energia muito afastados dos pontos de Dirac do bulk pristino de NiTe_2 , de forma que não estão relacionados diretamente entre si, mas sim à topologia geral do sistema. Inicialmente, cada par de nodos encontra-se praticamente degenerado, afastando-se para valores crescentes de Δz , até que em $\Delta z = 0.03a$, 12 novos nodos surgem com energia em torno de -1.66 eV.

Esse fenômeno está intimamente ligado à quebra da simetria de inversão, que modifica o grupo espacial do sistema de D_{3d} para C_{3v} , e à distorção do campo cristalino induzida pelo deslocamento do átomo de Ni. A alteração do potencial periódico local causa uma modificação na separação energética e no acoplamento entre os orbitais atômicos, especialmente os orbitais p do Telúrio e d do Níquel, permitindo que bandas anteriormente separadas passem a se cruzar em regiões distintas da primeira zona de Brillouin e em energias mais baixas.

Além disso, a simetria de inversão, que protege certos cruzamentos de bandas (como os

pontos de Dirac), é perdida, fazendo com que os pontos de Dirac se dividam em pares de nós de Weyl com quiralidades opostas. A emergência de múltiplos novos pares de nós de Weyl pode ser interpretada como uma redistribuição da carga topológica no espaço de momentos, necessária para preservar as invariantes topológicas do sistema.

O surgimento desses novos nós somente ocorre a partir de um valor crítico do deslocamento $\Delta z \approx 0.0175a$, indicando uma transição topológica impulsionada pela distorção estrutural. Com o aumento de Δz , os pares inicialmente quase degenerados se afastam, evidenciando a complexidade da nova fase topológica emergente.

Dessa forma, a análise detalhada confirma que os 12 pares adicionais de nós de Weyl encontrados não são artefatos, mas sim consequência direta da alteração estrutural e da consequente modificação da topologia eletrônica do sistema NiTe_2 .

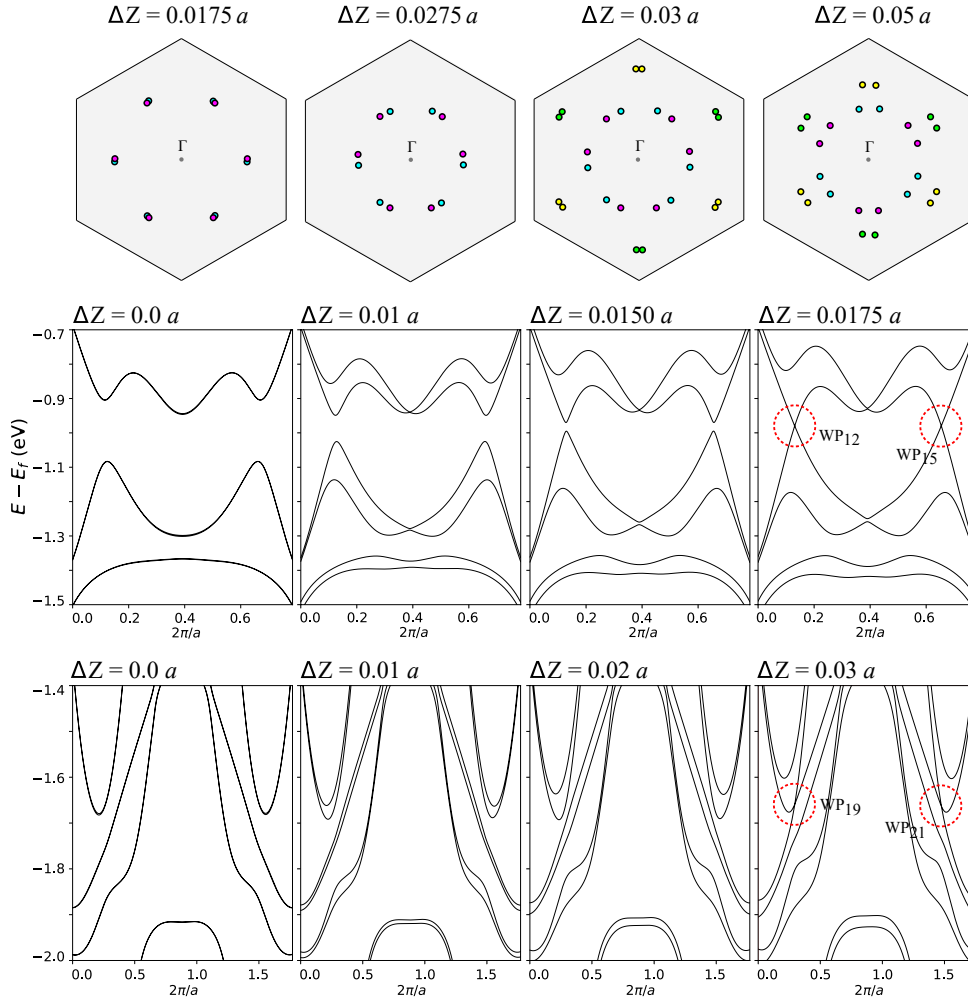


Figura 23 – Surgimento dos 2 conjuntos de pares de nodos em função do deslocamento ΔZ aplicado sobre o átomo de Ni. Nos quadros superiores, a cor interna de cada círculo indica diferentes valor de k_z , além de fazer referência as posições indicadas na figura 21. Os quadros central e inferior, mostram o processo de formação dos nodos adicionais, por meio do toque das bandas em função da distorção do campo cristalino.

Tais fenômenos podem ser atribuídos principalmente ao deslocamento relativo das bandas,

ocasionado pelo reposicionamento do átomo de Níquel dentro da célula primitiva ao longo da direção z . Esse deslocamento modifica o potencial periódico e, consequentemente, o acoplamento entre os orbitais atômicos, o que resulta no surgimento de toques de bandas, especialmente entre as bandas de valência e condução. Além disso, nós dispersos nas bandas de condução foram identificados, apresentando topologia não trivial caracterizada por um número de Chern inteiro, ± 1 , definido pela curvatura de Berry local ao redor desses pontos.

Esses nós de Weyl respeitam as simetrias do novo grupo espacial C_{3v} , do qual o sistema NiTe_2 passa a fazer parte após a quebra da simetria de inversão. Em particular, eles mantêm a simetria rotacional C_3 em torno do eixo z , bem como as simetrias de reflexão vertical σ_v associadas aos planos contendo esse eixo. Dessa forma, os nós de Weyl emergentes estão alinhados com as restrições impostas pela nova simetria cristalográfica, o que é fundamental para a proteção topológica desses pontos.

Vale destacar que sistemas análogos, como o WT_2 , para o qual se prevê a existência de apenas quatro nós de Weyl relacionados aos pontos de Dirac conhecidos, apresentam comportamento similar ao de NiTe_2 , no qual inicialmente também se esperava um número comparável de nós de Weyl (108). Entretanto, a distorção estrutural e a consequente modificação do campo cristalino podem levar à emergência de múltiplos nós adicionais, como observado.

Os pontos analisados, apresentados na figura 21, foram avaliados não apenas quanto ao número de Chern, mas também pela curvatura de Berry em suas proximidades, permitindo a identificação precisa de fontes e sumidouros topológicos, conforme evidenciado pela convergência das linhas de campo da curvatura sobre a superfície. A figura 24 ilustra essa caracterização por meio da direção das setas: nós de Weyl que funcionam como fontes exibem setas divergentes (saindo), enquanto sumidouros apresentam setas convergentes (chegando). Essa distinção é crucial para diferenciar pontos topológicos não triviais (exóticos) daqueles que são triviais, confirmando a natureza não trivial da topologia eletrônica do sistema.

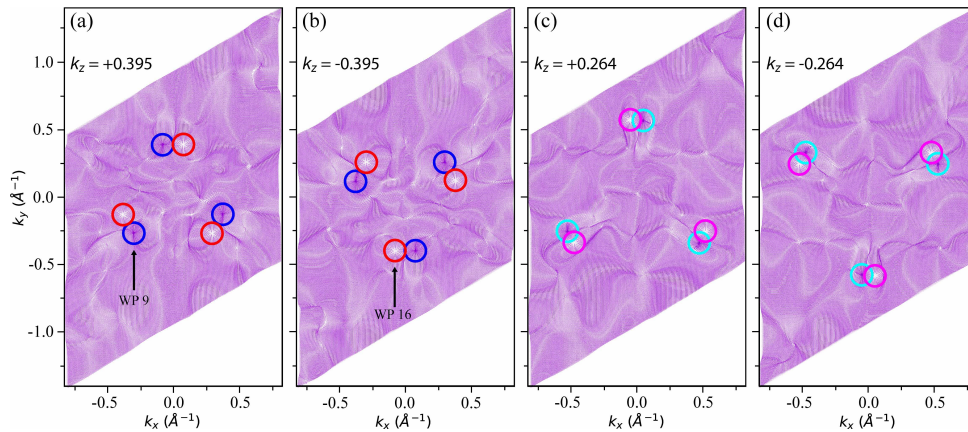


Figura 24 – Curvatura de Berry sobre os nós de Weyl encontrados na varredura da primeira zona de Brillouin pela ferramenta *wannier_tools*. a,d) Fluxo da curvatura de Berry sobre o plano $k_x k_y$ da ZB do bulk de NiTe_2 para diferentes valores de k_z , os círculos azuis e vermelhos indicam as quiralidades -1 (sumidouro) e $+1$ (fonte) respectivamente.

A figura 25 tem, como intuito, mostrar a aproximação da curvatura de Berry sobre um par de nós de Weyl e suas devidas quiralidades: +1 para fontes ou -1 para sumidouros, esses cálculos envolvem a evolução dos centros de carga de wannier (CCW ou WCC em inglês - *Wannier Charge Centers*)².

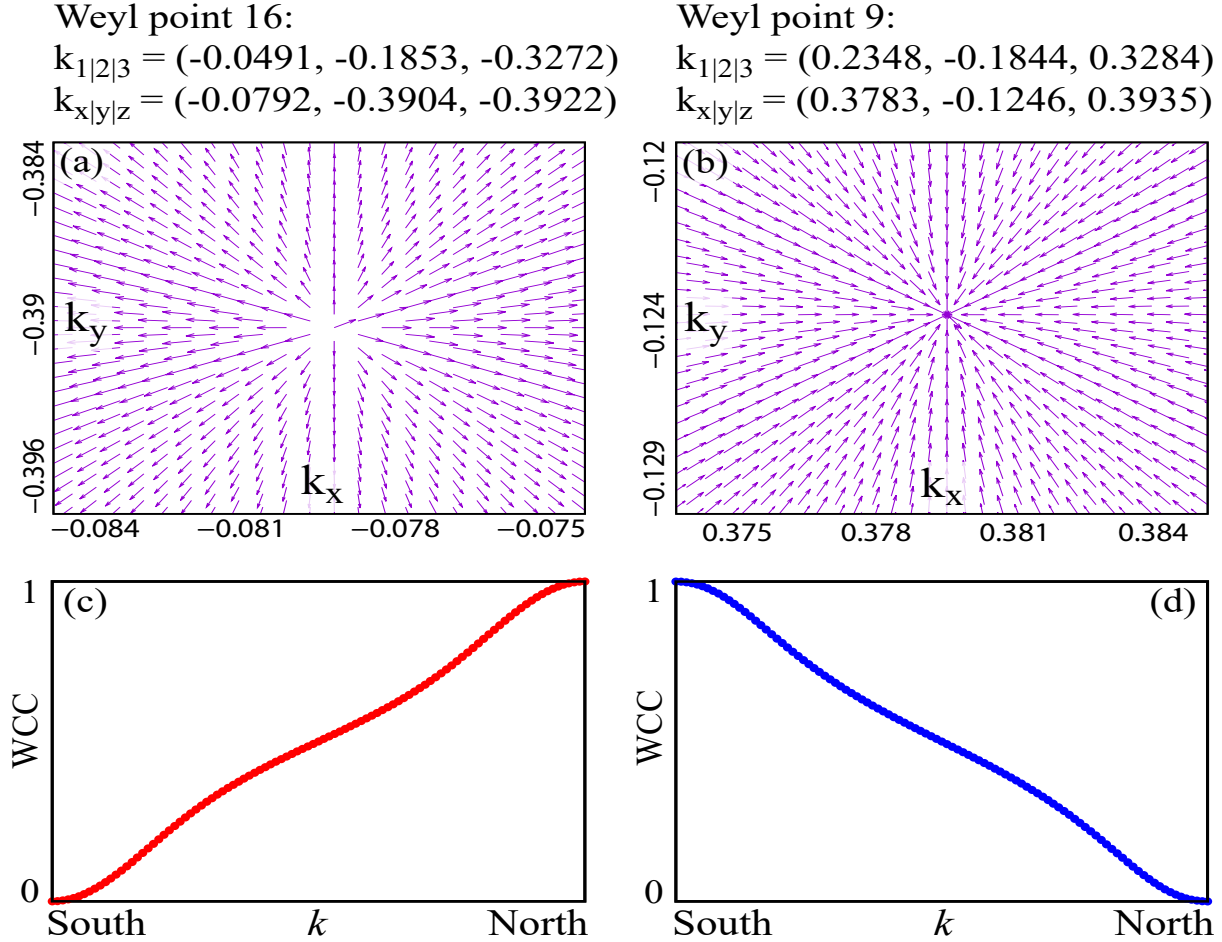


Figura 25 – (a,d) Fluxo da curvatura de Berry sobre o plano $k_x k_y$ da ZB do bulk de NiTe_2 para diferentes valores de k_z , os círculos azuis/ciano e vermelhos/magenta indicam a posição dos pontos de Weyl de quiralidades -1 (sumidouro) e +1 (fonte), respectivamente.

Na Figura 26, podemos ver a aproximação das bandas conforme aumentamos o deslocamento do átomo de Níquel (Ni) na direção \hat{z} . Quanto mais aumentamos o deslocamento do átomo, maior a aproximação das bandas e, assim, gerando possíveis novos nós de *Weyl*, a partir de "degenerações acidentais"(109) como é possível ver na figura 23, novas regiões de cruzamento surgem e são separadas conforme alteramos a posição do átomo de níquel. .

² (WCC ou CCW - Centro de carga de Wannier) - é uma propriedade do bulk que pode ser usada para caracterizar isolantes topológicos. O método do centro de carga de Wannier utiliza a transformação de Fourier das funções de Bloch periódicas para gerar um conjunto de funções locais chamadas funções de Wannier. O quadrado das funções de Wannier pode representar a densidade de carga. O centro de carga de uma função de Wannier maximamente localizada (MLWF) pode ser usado para representar a localização de um elétron ou par de elétrons em um isolante quântico. O método *Z2Pack* utiliza centros de carga de Wannier híbridos para calcular e identificar isolantes topológicos. Este método funciona em todos os níveis de modelagem de materiais, incluindo modelos contínuos $\vec{k} \cdot \vec{p}$, modelos de ligação forte e cálculos ab initio.

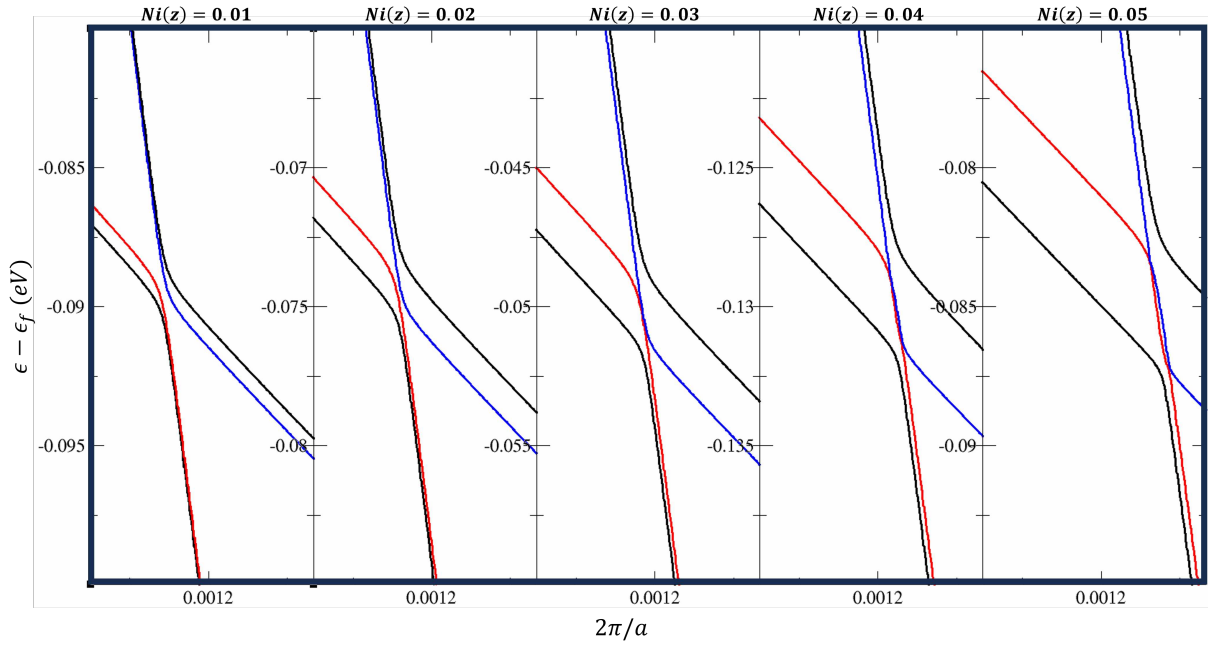


Figura 26 – Aproximação de bandas conforme se amplia o deslocamento do átomo de níquel na direção z . A degenerescência das bandas é quebrada e as bandas se aproximam até formar um novo nó de *Weyl*, assim, dentro da região do *bulk*, as demais bandas formam novos nós de *Weyl* que, mesmo antes não representando pontos de *Dirac*, foram criados pelo toque desse deslocamento das bandas devido o reposicionamento do átomo de níquel. A diferença de energia entre as bandas também aumenta, proporcionalmente, ao aumento do deslocamento do átomo de níquel na direção \hat{z} . O range de energia para cada um dos plots é de $\epsilon - \epsilon_f = 0.02 \text{ eV}$. A figura representa a aproximação dos pontos de *Weyl* 1 e 4 encontrados na tabela da figura 21

A aproximação das bandas pode ter gerado os novos nós de *Weyl*, porém, ao analisar suas posições no *bulk* do sistema, observa-se que esses nós respeitam as simetrias do grupo C_{3v} e podem ser considerados consistentes com as expectativas teóricas. Ainda assim, para confirmar que tais pontos são realmente nós de *Weyl*, é necessário verificar se eles dão origem a arcos de *Fermi* na superfície do material.

A identificação dos arcos de *Fermi*, mesmo na literatura especializada, nem sempre é clara ou consensual. Em geral, os arcos de *Fermi* se comportam como semicorrentes que conectam nós de *Weyl* com quiralidades opostas, as quais podem ser interpretadas como cargas topológicas. Para que esses arcos sejam visualizados experimentalmente, os nós de *Weyl* precisam estar suficientemente afastados. Contudo, nos sistemas do tipo-II, esses pontos frequentemente estão muito próximos, dificultando sua detecção por técnicas como espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (*ARPES*). Além disso, o comportamento estendido desses estados em torno do nível de *Fermi* promove uma forte hibridização entre os estados de *bulk* e de superfície, o que pode tornar a identificação dos arcos de *Fermi* imprecisa ou até mesmo enganosa (108).

Para investigar a presença dos arcos de *Fermi*, utilizamos novamente a ferramenta *WannierTools*, aplicando a função de cálculo dos estados de superfície análoga àquelas usadas em

experimentos para varredura superficial. Essa função, denominada *Surface State ARPES calculation* (110), realiza o cálculo dos estados superficiais em um intervalo de energia definido sobre uma superfície cristalográfica previamente selecionada, produzindo um mapa que simula a resposta obtida em experimentos de ARPES.

Como parâmetros do cálculo, definimos um intervalo de energia de -4.0 a 4.0 eV em relação ao nível de Fermi, com uma discretização de 501 pontos para varrer detalhadamente o espectro superficial. O caminho de alta simetria adotado para a análise foi $\Gamma - M - K - M - \Gamma$, enquanto a superfície analisada está ilustrada na figura 27.

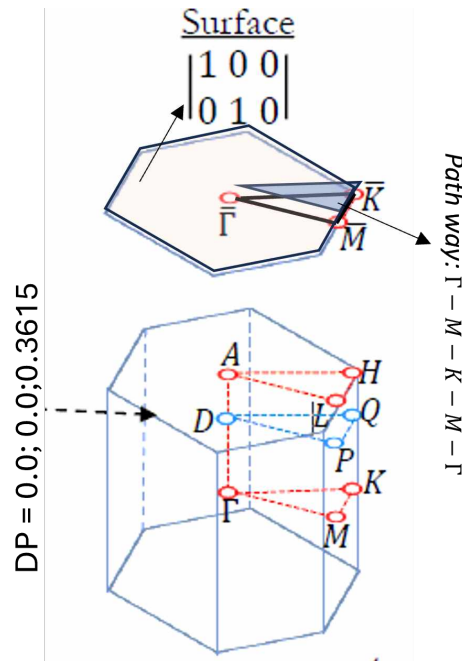


Figura 27 – Imagem relativa à superfície varrida para encontrar arcos de Fermi. DP representa o ponto de Dirac original (relativo ao pristino e sob o nível de Fermi) em sua posição na rede hexagonal para fins de orientação. O caminho usado para buscar nós de Weyl está entre os pontos de alta simetria Γ , M e K .

Os resultados para as superfícies considerando os estados do bulk, estão na figura 28 onde, ao sobrepor a posição dos 28 nós de *Weyl* encontrados, podem ser observados pequenos arcos entre os nós de quiralidade opostas (vermelho para negativo e azul para positivo).

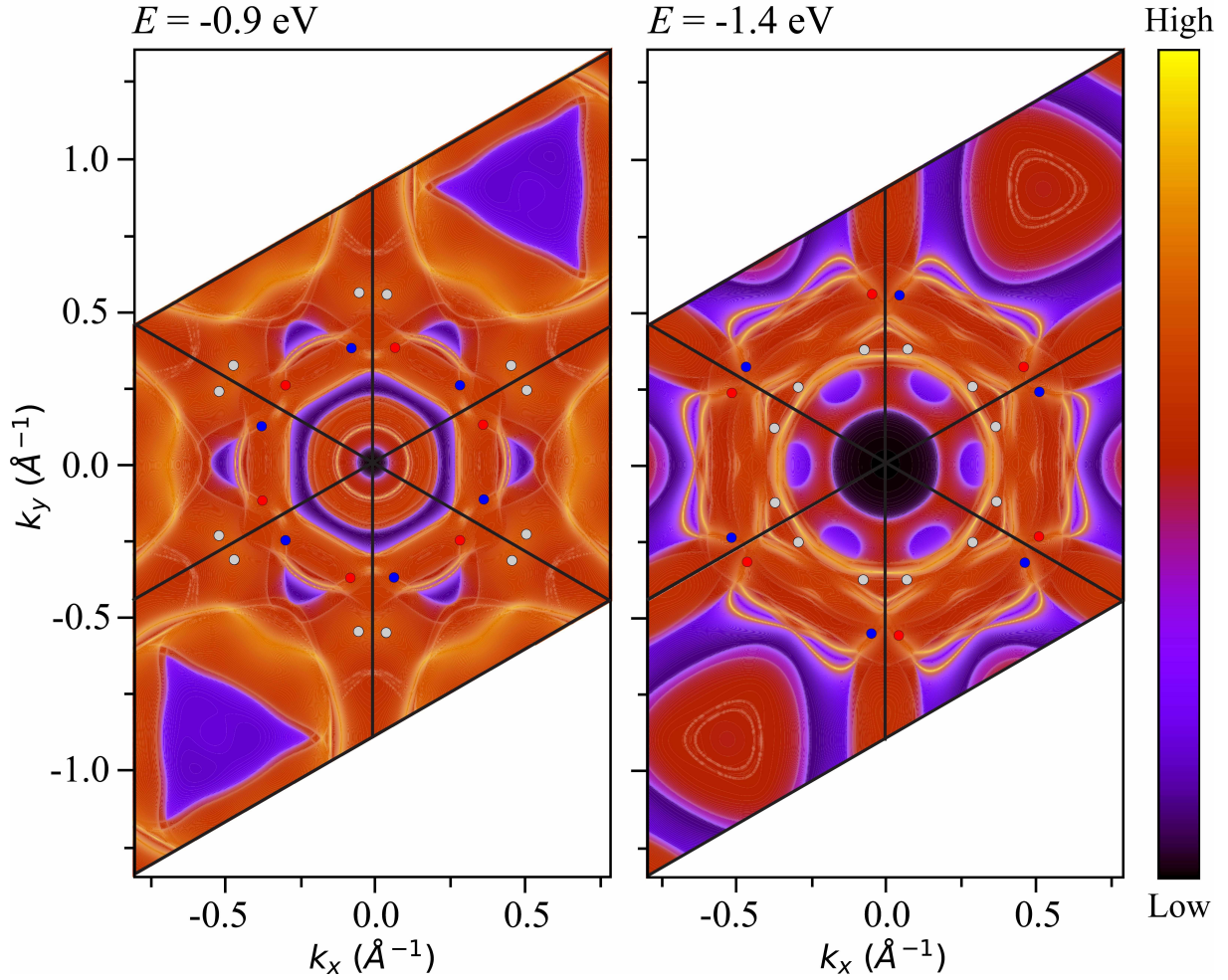


Figura 28 – Projeção dos estados de Superfície para o empilhamento de NiTe_2 ($\Delta z = 0.05a$) ao longo da direção $[001]$, indicando a possível presença de arcos para as energias de Fermi correspondentes aos WPs adicionais (-0.9 e -1.4 eV). Em cada quadro, as esferas cinzas denotam WPs não atrelados a correspondente energia de Fermi.

Por fim, para verificarmos a presença dos arcos de Fermi, realizamos o confinamento do bulk de NiTe_2 com deslocamento $\Delta z = 0.05a$ ao longo da direção $[001]$ — perpendicular ao plano das camadas, conforme ilustrado na figura 28a. Em seguida, calculamos os contornos de Fermi com a projeção da contribuição dos estados de superfície, utilizando o pacote *WannierTools*.

Conforme observado na figura 28, a projeção dos estados de superfície nas energias correspondentes aos dois conjuntos adicionais de pontos de Weyl (aproximadamente -0.9 e -1.4 eV) revela contornos de Fermi que se apresentam tanto abertos quanto fechados. Dentre esses contornos, alguns possuem extremidades que conectam diretamente as projeções dos nós de Weyl (WPs) do bulk, constituindo uma evidência robusta da existência dos arcos de Fermi neste sistema. Tal resultado reforça a afirmação de que os pares de nodos originados pela distorção do campo cristalino realmente correspondem a pontos de Weyl.

Entretanto, é importante salientar a coexistência de numerosos outros estados de superfície para as mesmas energias, os quais podem ter origens diversas, incluindo tanto estados topológicos não triviais do NiTe_2 quanto estados de caráter trivial. Adicionalmente, a forte hibridização

entre os estados de superfície e de bulk pode levar à atenuação ou esmaecimento dos estados em certas regiões, tornando visualmente difícil distinguir com clareza os arcos de Fermi. Portanto, mesmo diante de evidências consistentes da presença dos arcos de Fermi, sua visualização e caracterização precisa são prejudicadas pela competição entre múltiplos estados superficiais e do bulk.

Conclusão

Neste trabalho, exploramos em profundidade os efeitos da quebra da simetria de inversão no material NiTe_2 , revelando a emergência de propriedades topológicas não triviais em sua estrutura eletrônica. Ao aplicar um deslocamento controlado do átomo de níquel na direção \hat{z} , induzimos uma distorção no campo cristalino que não apenas fragmentou os pontos de Dirac originais em pares de nós de Weyl, como também promoveu o surgimento de múltiplos novos nós, elevando o número total para 14 pares com quiralidades opostas. Esse resultado desafia a expectativa teórica usual de que a quantidade de nós de Weyl estaria rigidamente vinculada ao número de pontos de Dirac presentes no sistema pristino. Nossa análise mostra que alterações estruturais mínimas — desde que suficientemente intensas para produzir cruzamentos de bandas com curvatura de Berry não nula — podem perturbar a topologia do sistema de forma significativa, resultando em estados fortemente correlacionados e topologicamente robustos. No caso particular do NiTe_2 , verificamos que parte dos novos nós emergem profundamente nos estados de valência. Isso impõe limitações práticas à sua observação por técnicas como espectroscopia ARPES, dada a possível hibridização com estados do bulk e a competição com outras contribuições superficiais. Apesar disso, a existência desses nós foi firmemente sustentada por análises da curvatura de Berry e do fluxo topológico em seu entorno. A caracterização minuciosa da fase de semimetal de Weyl obtida — incluindo o cálculo das cargas de quiralidade e das projeções dos arcos de Fermi em superfícies específicas — evidencia que a modulação estrutural é um caminho viável e controlável para acessar fases topológicas complexas a partir de sistemas originalmente triviais ou diracianos. Em outras palavras, mostramos que perturbações locais podem servir como instrumentos eficazes de engenharia topológica. Este trabalho, portanto, oferece uma importante contribuição ao campo da matéria condensada topológica ao:

- Demonstrar um mecanismo alternativo de geração de nós de Weyl via distorção do campo cristalino;
- Apresentar um modelo adaptável a outros sistemas com simetrias similares;
- Validar teoricamente a possibilidade de manipular a topologia eletrônica por métodos estruturais;
- Estabelecer uma ponte entre simetrias fundamentais e possíveis aplicações em sistemas reais com potencial para tecnologias quânticas.

A utilidade deste estudo não se limita à compreensão conceitual dos semimetais de Weyl, mas abre portas para investigações experimentais e simulações

em materiais correlacionados, sistemas quiralmente ativos, ou mesmo dispositivos baseados em transporte topológico. Em suma, revelamos que a topologia pode ser conduzida por *design* — e que o NiTe_2 , com suas peculiaridades estruturais, é um palco exemplar para investigar como geometrias locais afetam propriedades globais. Acreditamos que os conceitos aqui desenvolvidos podem orientar futuras investigações em novos materiais funcionais, contribuindo para o avanço da física quântica da matéria e para o desenvolvimento de tecnologias topologicamente protegidas.

Referências

- ARMITAGE, N. P.; MELE, E. J.; VISHWANATH, A. Weyl and dirac semimetals in three-dimensional solids. **Rev. Mod. Phys.**, v. 90, p. 015001, 2018.
- KOSTER, G. F. et al. **Properties of the Thirty-Two Point Groups**. [S.l.]: MIT Press, 1963. v. 24. (MIT Press Research Monograph Series, v. 24). ISBN 9780262110245.
- KATZER, G. **Character Table for Point Group D_{3d}**. 2025. <http://gernot-katzers-spice-pages.com/character_tables/D3d.html>. Acesso em: jul. 2025.
- PESKIN, M. E.; SCHROEDER, D. V. **An Introduction to Quantum Field Theory**. [S.l.]: Addison-Wesley, 1995.
- AL., S.-Y. X. et. Discovery of a weyl fermion semimetal and topological fermi arcs. **Science**, v. 349, n. 6248, p. 613–617, 2015.
- AL., A. A. S. et. Type-ii weyl semimetals. **Nature**, v. 527, p. 495–498, 2015.
- AL., Q. H. W. et. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature Nanotechnology**, v. 7, p. 699–712, 2012.
- AL., M. C. et. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature Chemistry**, v. 5, p. 263–275, 2013.
- AL., S. M. et. 2d transition metal dichalcogenides. **Nature Reviews Materials**, v. 2, p. 17033, 2017.
- AL., X. X. et. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. **Nature Physics**, v. 10, p. 343–350, 2014.
- KLEIN, O. Die reflexion von elektronen an einem potentialsprung nach der relativistischen dynamik von dirac. **Z. Phys.**, v. 53, p. 157–165, 1929.
- ZIMAN, J. M. **Principles of the Theory of Solids**. 2nd. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 1972.
- SON, D. T.; SPIVAK, B. Z. Chiral anomaly and classical negative magnetoresistance of weyl metals. **Phys. Rev. B**, v. 88, p. 104412, 2013.
- AL., S. M. et. Fermi-crossing type-ii dirac fermions and topological surface states in nite₂. **Scientific Reports**, v. 10, p. 15084, 2020.

- AL., R. P. D. et. Nanostructures of type-ii topological dirac semimetal nite₂. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 37, n. 4, p. 042903, 2019.
- AL., B. G. et. Observation of bulk states and spin-polarized topological surface states in transition metal dichalcogenide dirac semimetal candidate nite₂. **Phys. Rev. B**, v. 100, p. 195134, 2019.
- WEYL, H. Elektron und gravitation. i. **Z. Phys.**, v. 56, p. 330–352, 1929.
- GROUP), P. A. Z. et al. P. D. Review of particle physics. **Prog. Theor. Exp. Phys.**, v. 2020, n. 8, p. 083C01, 2020.
- XU, S.-Y. et al. Discovery of a weyl fermion semimetal and topological fermi arcs. **Science**, v. 349, n. 6248, p. 613–617, 2015.
- WAN, X. et al. Topological semimetal and fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates. **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 205101, 2011.
- YAN, B.; FELSER, C. Topological materials: Weyl semimetals. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 8, p. 337–354, 2017.
- HASAN, M. Z. et al. Discovery of weyl fermion semimetals and topological fermi arc states. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 8, p. 289–309, 2017.
- HUANG, S.-M. et al. Topological materials discovery using high-throughput density functional theory and machine learning. **Nature Reviews Materials**, v. 5, p. 860–875, 2020.
- LV, B. Q. et al. Experimental discovery of weyl semimetal taas. **Phys. Rev. X**, v. 5, p. 031013, 2015.
- TURNER, A. M.; VISHWANATH, A. Beyond band insulators: Topology of semi-metals and interacting phases. **arXiv preprint**, 2013.
- BURKOV, A. A. Topological semimetals. **Nature Materials**, v. 15, p. 1145–1148, 2016.
- LV, B. Q. et al. Experimental discovery of weyl semimetal taas. **Physical Review X**, v. 5, n. 3, p. 031013, 2015.
- DAMASCELLI, A.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z.-X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. **Reviews of Modern Physics**, v. 75, n. 2, p. 473–541, 2003.
- PESKIN, M. E.; SCHROEDER, D. V. **An Introduction to Quantum Field Theory**. [S.l.]: Westview Press, 1995. ISBN 9780201503975.
- FUJIKAWA, K.; SUZUKI, H. **Path Integrals and Quantum Anomalies**. [S.l.]: Oxford University Press, 2004. ISBN 9780198529132.
- ARMITAGE, N. P.; MELE, E. J.; VISHWANATH, A. Weyl and dirac semimetals in three-dimensional solids. **Reviews of Modern Physics**, v. 90, n. 1, p. 015001, 2018.
- SOLUYANOV, A. A. et al. Type-ii weyl semimetals. **Nature**, v. 527, p. 495–498, 2015.
- SHARMA, G.; GOSWAMI, P.; TEWARI, S. Chiral anomaly and longitudinal magnetotransport in type-ii weyl semimetals. **Physical Review B**, v. 96, n. 4, p. 045112, 2017.

- ZHANG, C. et al. Signatures of the adler–bell–jackiw chiral anomaly in a weyl fermion semi-metal. **Nature Communications**, v. 7, p. 10735, 2016.
- NIEMANN, A. C. et al. Chiral magnetoresistance in the weyl semimetal nbp. **Scientific Reports**, v. 7, p. 43394, 2017.
- ADHIKARI, R. et al. Positive magnetoresistance and chiral anomaly in exfoliated type-ii weyl semimetal td-wte₂. **Nanomaterials**, v. 11, n. 10, p. 2755, 2021.
- LIU, G.-B. et al. Three-band tight-binding model for monolayers of group-vib transition metal dichalcogenides. **Phys. Rev. B**, v. 88, p. 085433, 2013.
- ZHENG, X.; ZHANG, X. Excitons in two-dimensional materials. **arXiv preprint arXiv:1911.00087**, 2019. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/1911.00087>>.
- CHERNIKOV, A. et al. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer ws₂. **Physical Review Letters**, v. 113, n. 7, p. 076802, 2014.
- ROSS, J. S. et al. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. **Nature Communications**, v. 4, p. 1474, 2013.
- MAK, K. F. et al. Tightly bound trions in monolayer mos₂. **Nature Materials**, v. 12, p. 207–211, 2013.
- DONCK, M. V. der; ZARENIA, M.; PEETERS, F. M. Excitons, trions, and biexcitons in transition-metal dichalcogenides: Magnetic-field dependence. **Physical Review B**, v. 97, n. 19, p. 195408, 2018.
- WANG, Z.; GRESCH, D.; SOLUYANOV, A. A. Excitonic instability in type-ii weyl semimetals. **Nature Communications**, v. 12, p. 1473, 2021.
- WANG, Z. et al. Hourglass fermions. **Nature**, v. 532, p. 189–194, 2016.
- FERREIRA, P. P. et al. Strain engineering the topological type-ii dirac semimetal nite₂. **Physical Review B**, v. 103, n. 12, p. 125134, 2021.
- JUNIOR, M. G. O. et al. Weyl semimetal engineering by symmetry control in nite₂. **arXiv preprint**, 2025. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2506.13908>>.
- JE, Y. et al. Analysis of physical and electrical properties of nite₂ single crystal grown via molten salt flux method. **Electronic Materials Letters**, v. 19, n. 4, p. 452–461, 2023.
- BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. ISBN 9780198505921.
- ATELINOV, A.; MEDVEDEV, M. V. Thermal stability of transition metal chalcogenides: A first-principles study. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, p. 12345–12356, 2021.
- PETTIFOR, D. G. **Bonding and Structure of Molecules and Solids**. [S.l.]: Oxford University Press, 1995. ISBN 9780198506362.
- JONG, M. D. et al. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. **Scientific Data**, v. 2, p. 150009, 2015.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 10th. ed. [S.l.]: Wiley, 2018. ISBN 9781119405498.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. [S.l.]: Saunders College, 1976. ISBN 9780030839931.

ZHENG, F. et al. Emergent superconductivity in two-dimensional crystals. **Phys. Rev. B**, v. 101, p. 100505, 2020.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

BLASE, X. Introduction to density functional theory. In: PAVARINI, E.; KOCH, E.; ZHANG, S. (Ed.). **Many-Body Methods for Real Materials**. Forschungszentrum Jülich, 2019. p. 1–22. Disponível em: <<https://hal.science/hal-03070870/document>>.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 15–50, 1996.

GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780521782852.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. [S.l.]: Oxford University Press, 1994. ISBN 9780195092769.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, v. 54, p. 11169–11186, 1996.

GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002.

- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. **Reviews of Modern Physics**, v. 61, n. 3, p. 689–746, 1989.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.
- BLöCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994.
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, 1999.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 15–50, 1996.
- MUNKRES, J. R. **Topology**. 2nd. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2000. ISBN 9780131816299.
- STILLWELL, J. **Classical Topology and Combinatorial Group Theory**. 2nd. ed. [S.l.]: Springer, 1993. v. 72. (Graduate Texts in Mathematics, v. 72). ISBN 9780387979700.
- ARMSTRONG, M. A. **Basic Topology**. [S.l.]: Springer, 1983. (Undergraduate Texts in Mathematics). ISBN 9780387908397.
- HATCHER, A. **Algebraic Topology**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2002. ISBN 9780521795401.
- MASSEY, W. S. **Algebraic Topology: An Introduction**. [S.l.]: Springer-Verlag, 1977. v. 56. (Graduate Texts in Mathematics, v. 56). ISBN 9780387902715.
- THOULESS, D. J. et al. Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. **Physical Review Letters**, v. 49, n. 6, p. 405–408, 1982.
- KANE, C. L.; MELE, E. J. z_2 topological order and the quantum spin hall effect. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 14, p. 146802, 2005.
- BERNEVIG, B. A.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 10, p. 106802, 2006.
- HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: Topological insulators. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 4, p. 3045–3067, 2010.
- MOORE, J. E. The birth of topological insulators. **Nature**, v. 464, p. 194–198, 2010.
- BERRY, M. V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 392, n. 1802, p. 45–57, 1984.

SIMON, B. Holonomy, the quantum adiabatic theorem, and berry's phase. **Physical Review Letters**, v. 51, n. 24, p. 2167–2170, 1983.

FAVARATO, C. C. **Um estudo sobre a fase geométrica de Berry e o efeito Aharonov-Bohm dual**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Brasil, 2014. Disponível em: <<http://repositorio.ufes.br/handle/10/7457>>.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Quantum Mechanics**. 2nd. ed. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2005. ISBN 9780131118928.

SHANKAR, R. **Principles of Quantum Mechanics**. 2nd. ed. [S.l.]: Springer, 2011. ISBN 9780306447907.

MITCHELL, A. K.; FRITZ, L. Kondo effect in three-dimensional dirac and weyl systems. **Physical Review B**, v. 102, n. 12, p. 121109, 2020.

PEDROSA, G. T. D.; SILVA, J. F.; VERNEK, E. Kondo screening regimes in multi-dirac and weyl systems. **Physical Review B**, v. 103, n. 4, p. 045137, 2021.

Lü, H.-F. et al. Quantum impurity in topological multi-weyl semimetals. **Physical Review B**, v. 99, n. 11, p. 115109, 2019.

BULLA, R.; COSTI, T. A.; PRUSCHKE, T. Numerical renormalization group method for quantum impurity systems. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, n. 2, p. 395–450, 2008.

MCCORMICK, T. M.; KIMCHI, I.; TRIVEDI, N. Minimal models for topological weyl semimetals. **Physical Review B**, v. 95, n. 7, p. 075133, 2017.

TANEDO, F. Helicity, chirality, mass, and the higgs. **Quantum Diaries**, 2011. Acesso em: jul. 2025. Disponível em: <<https://www.quantumdiaries.org/2011/06/19/helicity-chirality-mass-and-the-higgs/>>.

WU, C. S. et al. Experimental test of parity conservation in beta decay. **Physical Review**, v. 105, n. 4, p. 1413–1415, 1957.

TONG, D. **5. Chiral Symmetry Breaking**. 2008. <<https://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/gaugetheory/5chisb.pdf>>. Lecture notes, University of Cambridge. Acesso em: jul. 2025.

CHENG, T.-P.; LI, L.-F. **Gauge Theory of Elementary Particle Physics**. [S.l.]: Oxford University Press, 1984. ISBN 9780198519614.

ONG, N. P.; LIANG, S. Experimental signatures of the chiral anomaly in dirac–weyl semimetals. **Nature Reviews Physics**, v. 3, n. 6, p. 394–404, 2021.

CHATTERJEE, A.; PACE, S. D.; SHAO, S.-H. Quantized axial charge of staggered fermions and the chiral anomaly. **Physical Review Letters**, v. 134, n. 2, p. 021601, 2025.

LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory**. 3rd. ed. [S.l.]: Pergamon Press, 1981. v. 3. (Course of Theoretical Physics, v. 3). ISBN 9780750635394.

XU, L. et al. Three-dimensional photonic dirac points stabilized by point group symmetry. **arXiv preprint arXiv:1601.02276**, 2018. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/1601.02276>>.

Chemistry LibreTexts. **Bonding and Antibonding Orbitals**. 2023. Acesso em: jul. 2025. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Chemical_Bonding/Molecular_Orbital_Theory/Bonding_and_antibonding_orbitals](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Chemical_Bonding/Molecular_Orbital_Theory/Bonding_and_antibonding_orbitals)>.

MUKHERJEE, S.; WITCZAK-KREMPA, W. Tunable dirac fermions in strongly spin-orbit coupled square-lattice mott insulators. **Physical Review B**, v. 101, n. 16, p. 165126, 2020.

WU, Q. et al. **WannierTools: An open-source software package for novel topological materials**. 2018. <<http://www.wanniertools.com>>. Versão 2.7.0. Acesso em: jul. 2025.

TAMAI, A. et al. Fermi arcs and their topological character in the candidate type-ii weyl semimetal MoTe_2 . **Physical Review X**, v. 6, n. 3, p. 031021, 2016.

MATHAI, V.; THIANG, G. C. Global topology of weyl semimetals and fermi arcs. **Physical Review Letters**, v. 119, n. 4, p. 046401, 2017.

WU, Q. et al. **WannierTools: An open-source software package for novel topological materials**. 2018. <<http://www.wanniertools.com>>. Acesso em: jul. 2025.

WAN, X. et al. Topological semimetal and fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates. **Physical Review B**, v. 83, n. 20, p. 205101, 2011.

FEYNMAN, R. P. The theory of positrons. **Physical Review**, v. 76, n. 6, p. 749–759, 1949.

Appendix

Desenvolvimento de equações

Esse apêndice está voltado à trabalhar com equações inerentes ao trabalho.

A.1 Operadores de Simetria de Inversão e Reversão Temporal

Nessa seção, será demonstrado como os operadores, seja de inversão ou de reversão temporal, atuando sobre um sistema e como eles o modificarão.

A.1.1 Operador de Inversão/Paridade

A simetria sob inversão/paridade é conhecida como simetria espelhar, tal que:

$$P : \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} \quad (131)$$

- Formalmente, podemos dizer que $f(x)$ é simétrica sob inversão/paridade se $f(-x) = f(x)$;
- Podemos dizer, também, que, $f(x)$ é antissimétrica sob inversão/paridade se, $f(-x) = -f(x)$;
- Uma observação importante é que o universo não é simétrico sob a inversão/paridade (decaimento beta), se:
 - A menos que exista matéria espelhada (e fótons espalhados),
 - Interaria fracamente com a matéria via gravidade.

Trataremos, agora, como funciona o operador de paridade $\hat{\Pi}$ atuando sobre um autoestado $|q\rangle$, definiremos então esse operador, tal que:

$$\hat{\Pi} |q\rangle = |-q\rangle \quad (132)$$

O operador de paridade é Hermitiano, onde:

$$\langle q | \hat{\Pi} | q' \rangle = \langle q | -q' \rangle = \delta(q + q') \quad (133)$$

Em relação ao seu conjugado, temos:

$$\langle q' | \hat{\Pi} | q \rangle^* = \langle q' | -q \rangle^* = \delta(q + q') \quad (134)$$

Com isso, podemos concluir:

$$\hat{\Pi}^\dagger = \hat{\Pi} \quad (135)$$

O operador de inversão/paridade é sua própria inversa, tal que:

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}^2 |q\rangle &= \hat{\Pi} \hat{\Pi} |q\rangle \\ &= \hat{\Pi} |-q\rangle \\ &= |q\rangle \end{aligned} \quad (136)$$

Pode-se concluir que:

$$\hat{\Pi}^2 = \hat{1} \quad (137)$$

Devido a isso, o operador também deve ser unitário, tal que:

$$\hat{\Pi}^\dagger = \hat{\Pi} \quad (138)$$

Temos, também, que:

$$\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^{-1} \quad (139)$$

Logo,

$$\hat{\Pi}^\dagger = \hat{\Pi}^{-1} \quad (140)$$

A.1.1.1 Propriedades do operador de Inversão/Paridade:

□ Operador de paridade agindo sobre um bra:

$$\begin{aligned}\langle q | \hat{\Pi}^\dagger &= (\hat{\Pi} |q\rangle)^* \\ &= |-q\rangle^* \\ &= \langle -q | \end{aligned} \quad (141)$$

$$\boxed{\langle q | \hat{\Pi} = \langle -q |} \quad (142)$$

□ Como um operador de Inversão/Paridade age sobre um estado quântico genérico? Seja:

$$\begin{aligned}|\psi'\rangle &= \hat{\Pi} |\psi\rangle, \text{ aplicando } \langle q|; \\ \langle q | \psi'\rangle &= \langle q | \hat{\Pi} |\psi\rangle \\ \langle q | \psi'\rangle &= \langle -q | \psi\rangle \\ \psi'(q) &= \psi(-q), \text{ ou;} \\ \psi'(-q) &= \psi(q)\end{aligned} \quad (143)$$

O que, nos faz concluir:

$$\boxed{\psi'(q) = \psi(q)} \quad (144)$$

A.1.1.2 Autoestados do Operador de Paridade:

Os autoestados bem definidos de paridade são definidos por estados pares/ímpares, tais que, podem ser provados da seguinte forma:

Seja:

$$\hat{\Pi} |\pi\rangle = \pi |\pi\rangle \quad (145)$$

Fazendo o mesmo agora para $\hat{\Pi}^2$, então:

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}^2 |\pi\rangle &= \pi \hat{\Pi} |\pi\rangle \\ &= \pi^2 |\pi\rangle\end{aligned} \quad (146)$$

Porém, de acordo com (72), $\hat{\Pi}^2 = \hat{1}$, logo:

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}^2 |\pi\rangle &= \pi^2 |\pi\rangle \\ \hat{1} |\pi\rangle &= \pi^2 |\pi\rangle \\ |\pi\rangle &= \pi^2 |\pi\rangle \\ \pi^2 &= 1 \\ \pi &= \pm 1\end{aligned} \quad (147)$$

Com isso, temos dois tipos de autoestados, cada um, correspondente a um autovalor π , logo:

□ Para $\pi = +1$, temos:

$$\begin{aligned}\langle q | \hat{\Pi} | \uparrow \rangle &= \langle q | \uparrow \rangle \\ \langle -q | \uparrow \rangle &= \langle q | \uparrow \rangle\end{aligned}\tag{148}$$

Para qualquer função par:

□ Para $\pi = -1$, temos:

$$\begin{aligned}\langle q | \hat{\Pi} | \downarrow \rangle &= -\langle q | \downarrow \rangle \\ \langle -q | \downarrow \rangle &= -\langle q | \downarrow \rangle\end{aligned}\tag{149}$$

Para qualquer função ímpar:

A.1.1.3 Operador de Paridade agindo sobre estados de momento:

Seja:

$$\begin{aligned}\hat{\Pi} | p \rangle &= \hat{\Pi} \hat{1} | p \rangle \\ &= \int dx \hat{\Pi} | x \rangle \langle x | p \rangle \\ &= \int dx | -x \rangle \langle x | p \rangle\end{aligned}\tag{150}$$

ou,

$$\begin{aligned}\hat{\Pi} | p \rangle &= \hat{1} \hat{\Pi} | p \rangle \\ &= \int dx | x \rangle \langle x | \hat{\Pi} | p \rangle \\ &= \int dx | x \rangle \langle -x | p \rangle\end{aligned}\tag{151}$$

Lembremos que:

$$\langle -x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} p x} = \langle x | -p \rangle\tag{152}$$

Através de (87), podemos trabalhar da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\hat{\Pi} | p \rangle &= \int dx | x \rangle \langle -x | p \rangle \\ &= \int dx | x \rangle \langle x | -p \rangle \\ \hat{\Pi} | p \rangle &= \hat{1} | -p \rangle \\ \hat{\Pi} | p \rangle &= | -p \rangle\end{aligned}\tag{153}$$

A.1.1.4 Comutação do operador de Posição \hat{X} com o operador de Inversão/Paridade $\hat{\Pi}$:

□ Primeiramente, podemos computar $\hat{\Pi}\hat{X}\hat{\Pi}$, tal que:

$$\begin{aligned}
 \langle x | \hat{\Pi}\hat{X}\hat{\Pi} | \psi \rangle &= \langle -x | \hat{X}\hat{\Pi} | \psi \rangle \\
 &= \langle -x | (-x) \hat{\Pi} | \psi \rangle \\
 &= (-x) \langle -x | \hat{\Pi} | \psi \rangle \\
 &= (-x) \langle x | \psi \rangle \\
 &= - \langle x | x | \psi \rangle \\
 &= - \langle x | \hat{X} | \psi \rangle
 \end{aligned} \tag{154}$$

E, com isso, concluímos que:

$$\boxed{\hat{\Pi}\hat{X}\hat{\Pi} = -\hat{X}} \tag{155}$$

Fazendo o mesmo, agora, com $\hat{\Pi}\hat{X}^2\hat{\Pi}$:

$$\begin{aligned}
 \hat{\Pi}\hat{X}\hat{\Pi}^2 &\overset{\hat{1}}{=} \hat{\Pi}\hat{X}\hat{\Pi}\hat{\Pi} = -\hat{X} \\
 \hat{\Pi}\hat{X}\hat{1} &= -\hat{X}\hat{\Pi} \\
 \hat{\Pi}\hat{X} &= -\hat{X}\hat{\Pi}
 \end{aligned} \tag{156}$$

Com isso, \hat{X} e $\hat{\Pi}$ não comutam.

□ Agora, iremos computar $\hat{\Pi}\hat{X}^2\hat{\Pi}$ e, com isso, verificar se o operador \hat{X}^2 comutará com $\hat{\Pi}$, segue-se, então, que:

$$\begin{aligned}
\langle x | \hat{\Pi} \hat{X}^2 \hat{\Pi} | \psi \rangle &= \langle -x | \hat{X}^2 \hat{\Pi} | \psi \rangle \\
&= \langle -x | (-x) \hat{X} \hat{\Pi} | \psi \rangle \\
&= (-x) \langle -x | (-x) \hat{\Pi} | \psi \rangle \\
&= x^2 \langle -x | \hat{\Pi} | \psi \rangle \\
&= x^2 \langle x | \psi \rangle \\
&= \langle x | x^2 | \psi \rangle \\
&= \langle x | \hat{X}^2 | \psi \rangle
\end{aligned} \tag{157}$$

Concluimos, com isso, que:

$$\boxed{\hat{\Pi} \hat{X}^2 \hat{\Pi} = \hat{X}^2} \tag{158}$$

Segue-se, então, que:

$$\begin{aligned}
\hat{\Pi} \hat{X}^2 \hat{\Pi} &= \hat{\Pi} \hat{X}^2 \hat{\Pi} \\
\hat{\Pi} \hat{X}^2 \hat{1} &= \hat{X}^2 \hat{\Pi} \\
\hat{\Pi} \hat{X}^2 &= \hat{X}^2 \hat{\Pi}
\end{aligned} \tag{159}$$

Por fim, é possível ver, claramente, que o operador \hat{X}^2 comuta com o operador de paridade/inversão $\hat{\Pi}$.

A.1.2 Operador de Reversão Temporal

O operador de reversão temporal é, também, de suma importância para nosso trabalho, pois sua presença e quebra envolvidos no processo de formação de um semimetal de Weyl (111).

Primeiramente, para um sistema quântico, iremos considerar a evolução temporal de um estado $|\alpha\rangle$. Poderemos ver, a partir de agora e em detalhes, que dentro desse estado $|\alpha(t)\rangle$ existe também um operador de translação de forma que:

$$|\alpha, t\rangle = \hat{\mathcal{T}}(t) |\alpha, 0\rangle \tag{160}$$

Para o gerador, infinitesimal, de translações é equivalente ao Hamiltoniano. Suponhamos, agora, que o operador $\hat{\mathcal{T}}$ é unitário e consideremos a sua ação em um estado de reversão temporal como pode ser visto abaixo.

$$\hat{\Theta} |\alpha, t\rangle = \hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}} |\alpha, 0\rangle \quad (161)$$

O operador de reversão temporal age sobre o parâmetro t , invertendo o seu sinal, ou seja $\hat{\Theta} |t\rangle = |-t\rangle$, logo:

$$\begin{aligned} \hat{\Theta} |\alpha, t\rangle &= \hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}} |\alpha, 0\rangle \\ |\alpha, -t\rangle &= \hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}} |\alpha, 0\rangle \\ |\alpha, -t\rangle &= \hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}} \hat{\mathbb{I}} |\alpha, 0\rangle \end{aligned} \quad (162)$$

Supondo que o operador de reversão seja unitário, temos que $\hat{\mathbb{I}} = \hat{\Theta}^\dagger \hat{\Theta}$, voltando, agora, à equação anterior, temos:

$$\begin{aligned} |\alpha, -t\rangle &= \hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}} \hat{\mathbb{I}} |\alpha, 0\rangle \\ \hat{\mathcal{T}}(-t) |\alpha, 0\rangle &= \hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}} \hat{\Theta}^\dagger \hat{\Theta} |\alpha, 0\rangle \\ \hat{\mathcal{T}}(-t) |\alpha, 0\rangle &= \hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}} \hat{\Theta}^\dagger |\alpha, 0\rangle \end{aligned} \quad (163)$$

Isso nos faz concluir que:

$$\hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}} \hat{\Theta}^\dagger = \hat{\mathcal{T}}(-t) \quad (164)$$

Aqui existe um problema, pois, se expandirmos o operador de translação temporal infinitesimalmente, teremos ao multiplicar $\hat{\Theta}$ do direito dos dois lados da equação acima, o que se segue:

$$\begin{aligned} \hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}} \hat{\Theta}^\dagger \hat{\Theta} &= \hat{\mathcal{T}}(-t) \hat{\Theta} \\ \hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}}(t) \hat{\mathbb{I}} &= \hat{\mathcal{T}}(-t) \hat{\Theta} \\ \hat{\Theta} \hat{\mathcal{T}}(t) &= \hat{\mathcal{T}}(-t) \hat{\Theta} \end{aligned} \quad (165)$$

Usando a relação entre o operador de translação $\hat{\mathcal{T}}$ e o hamiltoniano \hat{H} , tal que:

$$\hat{\mathcal{T}}(t) = \left(\hat{\mathbb{I}} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right) \quad (166)$$

Podemo usar a relação entre o operador de translação e o hamiltoniano da equação, de forma que ao substituírmos na equação 100, procede-se o seguinte:

$$\begin{aligned}
 \hat{\Theta} \hat{T}(t) &= \hat{T}(-t) \hat{\Theta} \\
 \hat{\Theta} \left(\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right) &= \left(\hat{1} + \frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right) \hat{\Theta} \\
 \cancel{\hat{\Theta}} - \frac{i}{\hbar} \hat{\Theta} \hat{H} t &= \cancel{\hat{\Theta}} + \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{\Theta} t \\
 -\frac{i}{\hbar} \hat{\Theta} \hat{H} t &= \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{\Theta} t \\
 -\hat{\Theta} \hat{H} &= \hat{H} \hat{\Theta} \\
 -\hat{\Theta} \hat{H} - \hat{H} \hat{\Theta} &= 0 \\
 \hat{\Theta} \hat{H} + \hat{H} \hat{\Theta} &= 0 \\
 \{\hat{\Theta}, \hat{H}\} &= 0
 \end{aligned} \tag{167}$$

Isso nos faz concluir que, para um sistema com simetria de reversão temporal unitária, o operador de reversão temporal irá anticomutar com o operador que representa o Hamiltoniano do sistema.

Lembremos agora que o Hamiltoniano operando sobre um auto-estado $|E\rangle$, gera o seguinte auto-valor, $\hat{H} |E\rangle = E |E\rangle$, para $E > 0$, devido a isso, se usarmos a relação de anticomutação encontrada, teremos:

$$\begin{aligned}
 \hat{\Theta} \hat{H} + \hat{H} \hat{\Theta} &= 0 \\
 \hat{H} \hat{\Theta} &= -\hat{\Theta} \hat{H}
 \end{aligned}$$

Aplicando o auto-estado

$|E\rangle$ dos dois lados, temos:

(168)

$$\begin{aligned}
 \hat{H} \hat{\Theta} |E\rangle &= -\hat{\Theta} \hat{H} |E\rangle \\
 \hat{H} \hat{\Theta} |E\rangle &= \hat{\Theta} (-\hat{H}) |E\rangle \\
 \hat{H} \hat{\Theta} |E\rangle &= \hat{\Theta} (-E) |E\rangle \\
 \hat{H} \hat{\Theta} |E\rangle &= -E \hat{\Theta} |E\rangle
 \end{aligned}$$

Com isso, vemos que o operador de reversão temporal, ao agir sobre um auto-estado $|E\rangle$, gera um auto-valor $-E$ e, com isso, o auto-estado $|E\rangle$, também é auto-estado de $\hat{\Theta}$.

Entretanto, queremos que, por questões de simetria, o comutador entre o operador de reversão temporal e o operador correspondente ao Hamiltoniano venha a comutador, ou seja:

$$[\hat{\Theta}, \hat{H}] = 0 \quad (169)$$

Unindo isso à relação de comutação, nos dá:

$$\begin{aligned} \hat{\Theta}\hat{H} + \hat{H}\hat{\Theta} &= 0 \\ \hat{\Theta}\hat{H} + \hat{H}\hat{\Theta} + 0 &= 0 \\ \hat{\Theta}\hat{H} + \hat{H}\hat{\Theta} + [\hat{\Theta}, \hat{H}] &= 0 \\ \hat{\Theta}\hat{H} + \hat{H}\hat{\Theta} + \hat{\Theta}\hat{H} - \hat{H}\hat{\Theta} &= 0 \\ 2\hat{\Theta}\hat{H} &= 0 \\ \hat{\Theta}\hat{H} &= 0 \end{aligned} \quad (170)$$

Apesar de encontrarmos a relação com o operador de reversão temporal e o auto-estado de energia $|E\rangle$, acabamos por encontrar um problema, pois a energia negativa advinda como auto-valor, em problemas quânticos ao aumentarmos o número de estados, a entropia tende a aumentar. Para que a energia não seja negativo e essa relação se torne mais "real", o operador de reversão temporal $\hat{\Theta}$ deve ser unitário antilinear, ou seja, o operador deve ser anti-unitário e podemos escrevê-lo como $\hat{\Theta} = \hat{U}\hat{M}$, onde \hat{U} é um operador unitário e \hat{M} um operador de conjugação complexa

Para isso, temos o seguinte:

$$\begin{aligned} \hat{\Theta}i &= \hat{U}\hat{M}i \\ &= -i\hat{U}\hat{M} \end{aligned} \quad (171)$$

logo;

$$\hat{U}\hat{M}i = -i\hat{U}\hat{M}$$

usando essa relação para o anticomutador $\{\hat{\Theta}, \hat{H}\} = 0$, temos:

$$\begin{aligned}
\{\hat{\Theta}, \hat{H}\} &= 0 \\
\hat{\Theta}\hat{H} + \hat{H}\hat{\Theta} &= 0 \\
&\text{multiplicando por } i; \\
\hat{\Theta}\hat{H}i + \hat{H}\hat{\Theta}i &= 0 \\
\hat{\Theta}\hat{H}i - \hat{H}\hat{\Theta}i &= 0 \\
\hat{\Theta}\hat{H} - \hat{H}\hat{\Theta} &= 0 \\
[\hat{\Theta}, \hat{H}] &= 0
\end{aligned} \tag{172}$$

Com isso, evidencia-se a importância da introdução do operador antiunitário, uma vez que ele satisfaz a condição de comutação $[\hat{\Theta}, \hat{H}] = 0$, necessária para garantir a simetria temporal do sistema. Essa abordagem elimina a exigência de que o Hamiltoniano seja nulo para preservar a reversibilidade temporal. No contexto da mecânica quântica relativística, a presença de soluções com energia negativa no espectro da equação de Dirac levou à formulação da interpretação de Stückelberg-Feynman. Segundo essa interpretação, partículas com energia negativa que se propagam para frente no tempo podem ser reinterpretadas como antipartículas com energia positiva que se propagam para trás no tempo. Essa reformulação fornece uma base conceitual elegante para compreender a inversão temporal e a simetria CPT, além de justificar a existência de antipartículas no formalismo quântico relativístico (112).

A.1.2.1 Operador de Reversão Temporal sobre estados de spin semi-inteiros

Antes de introduzirmos a aplicação do operador de Reversão sobre um auto-estado de um spin semi-inteiro, usemos primeiramente o operador de Rotação $\hat{\mathcal{R}}$, para a demonstração desse operador, imaginemos que ele realize uma rotação através de um ângulo infinitesimal $d\theta$, onde o seu eixo é dado pelo versor normal ao plano \hat{n} , logo, o operador de Rotação com essa caracterização é dado por:

$$\hat{\mathcal{R}}(d\theta, \hat{n}) = 1 - i \left(\frac{\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{n}}{\hbar} \right) \tag{173}$$

o operador $\hat{\mathbf{J}}$ é o operador comum, correspondente ao momento angular quântico geral. Podemos agora, limitar o operador momento angular quântico em uma só direção para que, assim, possamos entender o comportamento do operador de Rotação sobre um determinado eixo. Como é de costume, usemos o eixo z, como padrão e analisemos o comportamento desse operador em torno desse eixo, e, agora, a rotação sendo finitesimal, tal que:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{R}}(d\theta) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left[1 - i \left(\frac{\hat{J}_z \hat{z} \cdot \hat{z}}{\hbar} \right) \cdot \left(\frac{\theta}{n} \right) \right]^n \\
\hat{\mathcal{R}}(d\theta) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left[1 - i \left(\frac{\hat{J}_z}{\hbar} \right) \cdot \left(\frac{\theta}{n} \right) \right]^n \\
\hat{\mathcal{R}}(d\theta) &= e^{-i \left(\frac{\hat{J}_z \theta}{\hbar} \right)}
\end{aligned} \tag{174}$$

Limitando agora a aplicação do operador de rotação ao operadores de Spin, sendo eles $(\hat{S}_x, \hat{S}_y \text{ e } \hat{S}_z)$ e, procedendo para a mesma direção z , temos:

$$\hat{\mathcal{R}}(d\theta) = e^{-i \left(\frac{\hat{S}_z \theta}{\hbar} \right)} \tag{175}$$

aplicando o operador de rotação, agora, sobre o auto-estado $|E\rangle$, segue-se:

$$\hat{\mathcal{R}}(d\theta) |E\rangle = e^{-i \left(\frac{\hat{S}_z \theta}{\hbar} \right)} |E\rangle \tag{176}$$

Para aplicarmos o operador de Spin, sobre o auto-estado $|E\rangle$, primeiramente, devemos lembrar da representação dos operadores de Spin, onde, para \hat{S}_z é dado por:

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} [(|\uparrow\rangle \langle \uparrow|) - (|\downarrow\rangle \langle \downarrow|)] \tag{177}$$

onde os auto estados $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ são dados, matricialmente, por:

$$\begin{aligned}
|\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
|\downarrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{178}$$

Assim como, o operador de Spin \hat{S}_z é dado, matricialmente, por:

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
\hat{S}_z &= \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z
\end{aligned} \tag{179}$$

onde σ_z corresponde a matriz de pauli para z , logo, para as demais direções de Spin, as suas correspondentes podem ser feitas em relação as matrizes de Pauli.

Tal que:

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_i \quad (180)$$

com $i = (x, y, z)$, e as matrizes de pauli, também, para x e y, são dadas por:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (181)$$

e

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (182)$$

Após essas considerações, poderemos prosseguir com o operador de rotação atuando sobre os operadores de Spin. Suponhamos que o sistema escolhido esteja inicialmente no estado $|\downarrow\rangle$, ao aplicarmos o operador de rotação de forma sequente, onde, a primeira de suas aplicações é feita no eixo y, tendo em relação a ele, um ângulo ϕ , a segunda rotação será feita, agora, sobre o já usado eixo z, e o ângulo envolvido ao rodarmos em relação a esse eixo é θ , expandindo o estado $|\hat{n}, \uparrow\rangle$, teremos:

$$\begin{aligned} |\hat{n}, \uparrow\rangle &= \hat{\mathcal{R}}_z(\hat{n}, \theta) \hat{\mathcal{R}}_y(\hat{n}, \phi) |\uparrow\rangle \\ |\hat{n}, \uparrow\rangle &= e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} |\uparrow\rangle \end{aligned} \quad (183)$$

Onde $|\hat{n}, \uparrow\rangle$ é um auto-estado do produto interno $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{n}}$, agora, enfim, incluíremos o operador de reversão temporal atuando sobre o estado $|\hat{n}, \uparrow\rangle$, segue-se que:

$$\begin{aligned} \hat{\Theta} |\hat{n}, \uparrow\rangle &= \hat{\Theta} \left[e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} \right] |\uparrow\rangle \\ \hat{\Theta} |\hat{n}, \uparrow\rangle &= \hat{\Theta} \left[e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} \hat{\mathbb{1}} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} \right] \hat{\mathbb{1}} |\uparrow\rangle \\ \hat{\Theta} |\hat{n}, \uparrow\rangle &= \left[\hat{\Theta} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} \hat{\Theta}^{-1} \right] \left[\hat{\Theta} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} \hat{\Theta}^{-1} \right] \hat{\Theta} |\uparrow\rangle \\ \hat{\Theta} |\hat{n}, \uparrow\rangle &= e^{-i\left(\frac{-\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)^*} e^{-i\left(\frac{-\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)^*} \hat{\Theta} |\uparrow\rangle \\ \hat{\Theta} |\hat{n}, \uparrow\rangle &= e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} \hat{\Theta} |\uparrow\rangle \end{aligned} \quad (184)$$

Usando agora a relação para o operador anti-unitário que descreve o comportamento do operador de reversão sobre outros operadores, de forma que $\hat{\Theta} \vec{J} \hat{\Theta}^{-1} = -\vec{J}$, isso é interessante, pois se atuarmos então em um estado $|\uparrow\rangle$, seria o mesmo que invertê-lo, onde:

$$\hat{\Theta} |\hat{n}, \uparrow\rangle = \chi |\hat{n}, \downarrow\rangle \quad (185)$$

Onde χ é uma fase que é dada de forma arbitrária. E, através dessa relação dada, podemos, aplicar o operador de reversão temporal sobre o auto-estado $|\uparrow\rangle$, tal que:

$$\begin{aligned} \hat{\Theta} |\hat{n}, \uparrow\rangle &= e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} \hat{\Theta} |\uparrow\rangle \\ \chi |\hat{n}, \downarrow\rangle &= e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} \hat{\Theta} |\uparrow\rangle \end{aligned} \quad (186)$$

Podemos, agora, escrever, também, o estado $|\hat{n}, \downarrow\rangle$, mudando o ângulo ϕ do auto-estado $|\hat{n}, \uparrow\rangle$, para o $(\phi + \pi)$ quando se rotaciona no eixo y, com isso, podemos escrever o auto estado $|\hat{n}, \downarrow\rangle$ como:

$$\begin{aligned} |\hat{n}, \downarrow\rangle &= \hat{\mathcal{R}}_z(\hat{n}, \theta) \hat{\mathcal{R}}_y(\hat{n}, \phi + \pi) |\uparrow\rangle \\ |\hat{n}, \downarrow\rangle &= e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi+\pi}{\hbar}\right)} |\uparrow\rangle \end{aligned} \quad (187)$$

Desta forma, usando tendo (120) e (122), temos o seguinte:

$$\begin{cases} \hat{\Theta} |\hat{n}, \uparrow\rangle &= e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} \hat{\Theta} |\uparrow\rangle \\ \chi |\hat{n}, \downarrow\rangle &= \chi \left[e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi+\pi}{\hbar}\right)} \right] |\uparrow\rangle \end{cases} \quad (188)$$

Devido a igualdade acima, podemos igualar os lados direitos das equações de tal forma que:

$$\begin{aligned} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} \hat{\Theta} |\uparrow\rangle &= \chi \left[e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi+\pi}{\hbar}\right)} \right] |\uparrow\rangle \\ e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} \hat{\Theta} |\uparrow\rangle &= \chi \left[e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\pi}{\hbar}\right)} \right] |\uparrow\rangle \end{aligned} \quad (189)$$

Dividindo ambos os lados por $e^{-i\left(\frac{\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)} e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\phi}{\hbar}\right)}$, a eq. (124) toma a seguinte forma:

$$\hat{\Theta} |\uparrow\rangle = \chi \left[e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\pi}{\hbar}\right)} \right] |\uparrow\rangle \quad (190)$$

Por fim, encontramos a relação do operador de reversão temporal ao atuar sobre um auto-estado de um operador de Spin semi-inteiro.

Agora, usando a eq. (106) onde $\hat{\Theta} = \hat{\mathcal{U}} \hat{M}$, tal qual é a representação para que o operador $\hat{\Theta}$ seja anti-unitário. Agora, relacionando o operador antiunitário $\hat{\mathcal{U}}$ com a relação encontrada na eq. (125), podemos relacionar o seguinte $\chi \left[e^{-i\left(\frac{\hat{S}_y\pi}{\hbar}\right)} \right] = \hat{\mathcal{U}}$. Como um operador anti-unitário, o seu produto com o complexo conjugado próprio deve ser igual a 1, onde:

$$\left\{ \chi \left[e^{-i\left(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar}\right)} \right] \right\} \cdot \left\{ \chi \left[e^{-i\left(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar}\right)} \right] \right\}^* = 1$$

$$(\chi \chi^*) \left[e^{-i\left(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar}\right)} \cdot e^{i\left(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar}\right)} \right] = 1 \quad (191)$$

$$|\chi|^2 = 1$$

Agora que obtemos o termo \hat{U} relacionado ao auto estado de spin semi-inteiro, nos resta, agora, encontrar o correspondente para o operador de conjugação complexa \hat{M} , de acordo com as relações matriciais em (113), o autoestado $|\uparrow\rangle$, quando aplicado o operador \hat{M} sobre esse estado temos que:

$$\hat{M} |\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle \quad (192)$$

Dessa forma, podemos reescrever a eq. (125) como:

$$\begin{aligned} \hat{\theta} |\uparrow\rangle &= \chi e^{-i\left(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar}\right)} |\uparrow\rangle \\ &= \chi e^{-i\left(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar}\right)} \hat{M} |\uparrow\rangle \end{aligned} \quad (193)$$

Temos uma nova relação para o operador de reversão temporal agora, tal que, incluímos o operador de conjugação completa e, com isso, podemos escrever o seguinte:

$$\hat{\Theta} = \chi e^{-i\left(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar}\right)} \quad (194)$$

Analisando o resultado que já obtemos, porém, agora, em relação a um operador de spin na direção do eixo y, tal que:

- o versor $\hat{n} = \hat{y}$;
- o ângulo $\phi = \pi$;
- o produto entre a matriz de pauli referente a y e o versor \hat{y} é dado por $(\hat{\sigma}_y \hat{y}) \cdot \hat{y} = \frac{2}{\hbar} \hat{S}_y$, o que é claro, devido a relação já estabelecida de $\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_i$, para $i = (x, y, z)$.

Após essas relações, podemos escrever a exponencial usando a fórmula de Euler, onde:

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (195)$$

Aplicando a fórmula de Euler à exponencial da equação (129), segue-se:

$$\begin{aligned}
e^{-i\left(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar}\right)} &= e^{-i\left[\left(\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y\right)\frac{\pi}{\hbar}\right]} \\
&= e^{-i\left[(\hat{\sigma}_y)(\hat{y} \cdot \hat{y})\frac{\pi}{2}\right]} \\
&= \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - i[(\hat{\sigma}_y)(\hat{y} \cdot \hat{y})]\sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \\
&= -i\hat{\sigma}_y(\hat{y} \cdot \hat{y}) \\
&= -i\hat{\sigma}_y \\
&= -i\left(\frac{2}{\hbar}\right)\hat{S}_y
\end{aligned} \tag{196}$$

Por fim, voltemos ao operador de reversão temporal escrito em função do operador de Spin.

$$\begin{aligned}
\hat{\Theta} &= \chi e^{-i\left(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar}\right)} \hat{M} \\
&= -i\chi \left(\frac{2}{\hbar}\right) \hat{S}_y
\end{aligned} \tag{197}$$

A.1.2.2 Prova que o Operador de Reversão Temporal é anti-unitário

Partiremos da relação para a exponencial, dependente do Spin, que acabamos de encontrar e, aplicaremos isso a um operador de spin, primeiramente a $|\uparrow\rangle$ e, em seguida, a $|\downarrow\rangle$, dando continuidade, temos:

$$\begin{aligned}
e^{-i\left(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar}\right)} |\uparrow\rangle &= -i\left(\frac{2}{\hbar}\right) \hat{S}_y |\uparrow\rangle \\
&= -i\left(\frac{2}{\hbar}\right) \left(\frac{\hbar}{2}\right) \hat{\sigma}_y |\uparrow\rangle \\
&= -i\hat{\sigma}_y |\uparrow\rangle
\end{aligned} \tag{198}$$

Agora, iremos usar a forma matricial da relação acima e, com isso, teremos o que se segue:

$$\begin{aligned}
-i\hat{\sigma}_y |\uparrow\rangle &= -i \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{199}$$

O que pode concluir com (133) e (134), é que:

$$\begin{aligned}
e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} |\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} |\uparrow\rangle &= +|\downarrow\rangle
\end{aligned} \tag{200}$$

Procedendo, da mesma forma, para com o auto-estado $|\downarrow\rangle$, temos:

$$\begin{aligned}
e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} |\downarrow\rangle &= -i\hat{\sigma}_y |\downarrow\rangle \\
&= -i \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= -|\uparrow\rangle
\end{aligned} \tag{201}$$

o que nos dá o seguinte sistema:

$$\begin{cases} e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} |\uparrow\rangle = +|\downarrow\rangle \\ e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} |\downarrow\rangle = -|\uparrow\rangle \end{cases} \tag{202}$$

Iremos, fazer agora um aplicação do operador de reversão temporal sobre uma combinação linear de estados $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$, tal que:

$$\hat{\Theta} [\alpha_+ |\uparrow\rangle + \alpha_- |\downarrow\rangle] = \chi e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} \hat{M} [\alpha_+ |\uparrow\rangle + \alpha_- |\downarrow\rangle] \tag{203}$$

Como o operador de Conjugação Complexa \hat{M} age sobre α_+ e α_- e os transforma em seu complexo conjugado, segue-se que:

$$\chi e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} \hat{M} [\alpha_+ |\uparrow\rangle + \alpha_- |\downarrow\rangle] = \chi e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} [\alpha_+^* |\uparrow\rangle + \alpha_-^* |\downarrow\rangle] \tag{204}$$

Como vimos, a exponencial muda os estados $|\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle = -|\uparrow\rangle$, usando isso, a relação acima se torna:

$$\chi e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} [\alpha_+^* |\uparrow\rangle + \alpha_-^* |\downarrow\rangle] = \chi [\alpha_+^* |\downarrow\rangle - \alpha_-^* |\uparrow\rangle] \tag{205}$$

Agora, iremos aplicar mais uma vez o operador de reversão temporal, como se segue:

$$\begin{aligned}
\hat{\Theta} \{ \chi [\alpha_+^* |\downarrow\rangle - \alpha_-^* |\uparrow\rangle] \} &= \chi e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} \hat{M} \{ \chi [\alpha_+^* |\downarrow\rangle - \alpha_-^* |\uparrow\rangle] \} \\
&= \chi e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} \chi^* [\alpha_+ |\downarrow\rangle - \alpha_- |\uparrow\rangle] \\
&= |\chi|^2 e^{-i(\hat{S}_y \frac{\pi}{\hbar})} [\alpha_+ |\downarrow\rangle - \alpha_- |\uparrow\rangle] \\
&= |\chi|^2 [-\alpha_+ |\uparrow\rangle - \alpha_- |\downarrow\rangle] \\
&= -[\alpha_+ |\uparrow\rangle - \alpha_- |\downarrow\rangle]
\end{aligned} \tag{206}$$

Com isso, podemos concluir que:

$$\begin{aligned}
\hat{\Theta}^2 [\alpha_+ |\uparrow\rangle - \alpha_- |\downarrow\rangle] &= -[\alpha_+ |\uparrow\rangle - \alpha_- |\downarrow\rangle] \\
\hat{\Theta}^2 &= -1
\end{aligned} \tag{207}$$

O que prova a nossa suposição.

A.2 Equação de Dirac/Weyl

A.2.1 Dedução da equação de Dirac

Partindo da parte cinética do Hamiltoniano, temos que:

$$\hat{H}_k = \frac{\hat{P}^2}{2m}, \tag{208}$$

Onde o operador momento pode ser escrito em função de:

$$\hat{P} = -i\hbar \vec{\nabla} \tag{209}$$

Para partículas de Spin $\frac{1}{2}$ na presença de um campo magnético, podemos escrever o Hamiltoniano correspondente como:

$$\hat{H}_{spin} = -\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right) \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \tag{210}$$

Onde o vetor $\vec{\sigma}$ corresponde a tríplice das matrizes de Pauli, tais que:

$$\vec{\sigma} = \sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y} + \sigma_z \hat{z} \quad (211)$$

Onde cada uma das matrizes σ_i com $i = x, y, z$, são descritas como:

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

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (212)$$

Dado o acoplamento mínimo, onde:

$$\hat{P} \rightarrow \hat{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \quad (213)$$

Voltando a equação (143),

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\vec{\sigma} \cdot \hat{P}) (\vec{\sigma} \cdot \hat{P}) \quad (214)$$

Substituindo o operador de momento \hat{P} pelo acoplamento mínimo, então:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\vec{\sigma} \cdot \left(\hat{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right) \right] \left[\vec{\sigma} \cdot \left(\hat{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right) \right] \quad (215)$$

Procedendo separadamente a distributiva da eq. (149), segue-se que:

$$\begin{aligned}
(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) &= [(\sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y} + \sigma_z \hat{z}) \cdot (a_x \hat{x} + a_y \hat{y} + a_z \hat{z})] \cdot [(\sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y} + \sigma_z \hat{z}) \cdot (b_x \hat{x} + b_y \hat{y} + b_z \hat{z})] \\
&= (\sigma_x a_x + \sigma_y a_y + \sigma_z a_z)(\sigma_x b_x + \sigma_y b_y + \sigma_z b_z) \\
&= \sigma_x \sigma_x a_x b_x + \sigma_x \sigma_y a_x b_y + \sigma_x \sigma_z a_x b_z + \sigma_y \sigma_x a_y b_x + \sigma_y \sigma_y a_y b_y + \sigma_y \sigma_z a_y b_z + \\
&\quad + \sigma_z \sigma_x a_z b_x + \sigma_z \sigma_y a_z b_y + \sigma_z \sigma_z a_z b_z
\end{aligned} \tag{216}$$

Lembremos que o produto entre matrizes de pauli iguais é, sempre, uma identidade, $\sigma_i \cdot \sigma_j = \hat{1}$ para $i = j$ e $i, j = x, y, z$, logo:

$$\sigma_x \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{1} \tag{217}$$

$$\sigma_y \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{1} \tag{218}$$

$$\sigma_z \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{1} \tag{219}$$

Porém, para $\sigma_i \cdot \sigma_j \neq 0$ para $i \neq j$, com $i, j = x, y, z$:

Para que provemos isso, segue-se que:

$$\sigma_x \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} = i\sigma_z \tag{220}$$

Através disso podemos chegar a seguinte relação:

$$\sigma_i \sigma_j = i\sigma_k, \tag{221}$$

Logo, consequentemente:

$$\sigma_x \sigma_y = i \sigma_z \sigma_y \sigma_x = -i \sigma_z \quad (222)$$

$$\sigma_x \sigma_z = -i \sigma_y \sigma_z \sigma_x = i \sigma_y \quad (223)$$

$$\sigma_y \sigma_z = i \sigma_x \sigma_z \sigma_y = -i \sigma_x \quad (224)$$

Através do uso dessas relações e, com isso, trabalhando na eq. (149), chegamos a:

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) &= a_x b_x \hat{1} + a_y b_y \hat{1} + a_z b_z \hat{1} + (i \sigma_z) a_x b_y + (-i \sigma_y) a_x b_z + (-i \sigma_z) a_y b_x + (i \sigma_x) a_y b_z + \\ &+ (i \sigma_y) a_z b_x + (-i \sigma_x) a_z b_y = \\ &= a_x b_x \hat{1} + a_y b_y \hat{1} + a_z b_z \hat{1} + i \sigma_z (a_x b_y - a_y b_x) + i \sigma_x (a_y b_z - a_z b_y) + i \sigma_y (a_z b_x - a_x b_z) = \\ &= (\vec{a} \cdot \vec{b}) \hat{1} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = \\ &= (\vec{a} \cdot \vec{b}) \hat{1} + i \vec{\sigma} \cdot [(a_x b_y - a_y b_x) \hat{z}] + i \vec{\sigma} \cdot [(a_y b_z - a_z b_y) \hat{x}] + i \vec{\sigma} \cdot [(a_z b_x - a_x b_z) \hat{y}] = \\ &= (\vec{a} \cdot \vec{b}) \hat{1} + i \vec{\sigma} \cdot [(a_y b_z - a_z b_y) \hat{x} + (a_z b_x - a_x b_z) \hat{y} + (a_x b_y - a_y b_x) \hat{z}] \end{aligned} \quad (225)$$

Que, em resumo, nos dá:

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = (\vec{a} \cdot \vec{b}) \hat{1} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) \quad (226)$$

Voltando, agora, à eq. (150) e, trabalhando com os produtos, teremos:

$$\begin{aligned} \left[\vec{\sigma} \cdot \left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right) \right] \left[\vec{\sigma} \cdot \left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right) \right] &= \left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right) \cdot \left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right) + i \vec{\sigma} \cdot \left[\left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right) \times \left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right) \right] = \\ &= \left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 + i \vec{\sigma} \cdot \left[\left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right) \times \left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right) \right] \end{aligned} \quad (227)$$

Procedendo, separadamente, com o produto vetorial da eq. (162), segue-se que:

$$\begin{aligned}
\vec{P} \times \vec{P} &= \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ P_x & P_y & P_z \\ P_x & P_y & P_z \end{vmatrix} \\
&= (P_y P_z - P_z P_y) \hat{x} + (P_z P_x - P_x P_z) \hat{y} + (P_x P_y - P_y P_x) \hat{z} \\
&= \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \hat{x} + \\
&+ \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] \hat{y} + \\
&+ \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \hat{z} \\
&= -\hbar^2 \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \right) \hat{x} + \left(\frac{\partial^2}{\partial z \partial x} - \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \right) \hat{y} + \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} \right) \hat{z} \right] \\
&= -\hbar^2 (\hat{x} 0 + \hat{y} 0 + \hat{z} 0) = 0
\end{aligned} \tag{228}$$

Com isso, podemos concluir que:

$$\vec{P} \times \vec{P} = 0 \tag{229}$$

Usando o mesmo caminho, podemos concluir, também, que:

$$\vec{A} \times \vec{A} = 0 \tag{230}$$

A eq. (150), se torna:

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 + \frac{i}{2m} \vec{\sigma} \cdot \left(-\frac{e}{c} \vec{P} \times \vec{A} - \frac{e}{c} \vec{A} \times \vec{P} \right) \\
&= \frac{1}{2m} \left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 - \frac{ie}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \left[\left(\vec{P} \times \vec{A} \right) + \left(\vec{A} \times \vec{P} \right) \right]
\end{aligned} \tag{231}$$

Calculando os produtos vetoriais entre P e A , podemos observar que:

$$\begin{aligned}
(\vec{P} \times \vec{A}) \phi &= (-i\hbar \vec{\nabla} \times \vec{A}) \phi \\
&= -i\hbar (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \phi \\
&= -i\hbar \left[\vec{\nabla} \times (\vec{A} \phi) \right] \\
&= -i\hbar \left[(\vec{\nabla} \phi) \times \vec{A} + \phi (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \right] \\
&= -i\hbar \left[-\vec{A} \times (\vec{\nabla} \phi) + \phi \vec{B} \right] \\
&= -\vec{A} \times (-i\hbar \vec{\nabla} \phi) - i\hbar \vec{B} \phi \\
&= (-\vec{A} \times \vec{P} - i\hbar \vec{B}) \phi,
\end{aligned} \tag{232}$$

Portanto,

$$\vec{P} \times \vec{A} = -\vec{A} \times \vec{P} - i\hbar \vec{B}, \text{ yet,} \tag{233}$$

O que, por fim, nos dá:

$$\boxed{(\vec{P} \times \vec{A}) + (\vec{A} \times \vec{P}) = -i\hbar \vec{B}} \tag{234}$$

Substituindo a relação (169) na eq. (166);

$$\boxed{\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{P} - \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{B}} \rightarrow \text{Que é o acoplamento mínimo.} \tag{235}$$

Usando agora a energia relativística, onde:

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4 \quad \boxed{\text{dividindo por } c^2}$$

$$\frac{E^2}{c^2} = p^2 + m^2 c^2$$

$$\frac{E^2}{c^2} - p^2 = (mc)^2, \text{ que podemos escrever como,} \tag{236}$$

$$\left[\left(\frac{E}{c} \right)^2 - P^2 \right] = \left[\left(\frac{E}{c} + P \right) \left(\frac{E}{c} - P \right) \right] = (mc)^2 \tag{237}$$

$$\left(\frac{E}{c} - P \right) \left(\frac{E}{c} + P \right) = (mc)^2 \tag{238}$$

Onde sabemos que, pela equação de Schrödinger dependente do tempo, o que se segue:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi = E \psi, \quad (239)$$

portanto, lembrando de algumas relações:

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \text{ e, também que, } \vec{P} \rightarrow \vec{\sigma} \cdot \vec{P} \rightarrow \vec{\sigma} \cdot (-i\hbar \vec{\nabla}) \quad (240)$$

Usando isso, temos,

$$\begin{aligned} \left[\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \vec{\sigma} \cdot (i\hbar \vec{\nabla}) \right] \left[\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \vec{\sigma} \cdot (i\hbar \vec{\nabla}) \right] \phi &= (mc)^2 \phi \\ \left\{ i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial(ct)} + \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right] i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial(ct)} - \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right] \right\} \phi &= (mc)^2 \phi \end{aligned} \quad (241)$$

como, $x_0 = ct$, então,

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_0} + \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_0} - \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \phi = \left(\frac{mc}{i\hbar} \right)^2 \phi \quad (242)$$

Uma observação importante é que, $\frac{mc}{i\hbar} = g$, so, $[g] = \frac{Kgm}{s^2} \cdot \frac{1}{J} = \frac{Kgm}{s^2} \cdot \frac{s^2}{\cancel{Kgm^2}} = \frac{1}{m}$ substituindo g na eq. (177),

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_0} + \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_0} - \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \phi = g^2 \phi \quad (243)$$

Se,

$$\phi^{(R)} = \frac{1}{g} \left(\frac{\partial}{\partial x_0} - \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \phi \quad (244)$$

Portanto,

$$\phi^{(L)} = \frac{1}{g} \left(\frac{\partial}{\partial x_0} + \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \phi^R, \text{ em que } \phi \rightarrow \phi^{(L)} \quad (245)$$

Logo,

$$\phi^{(R)} = \frac{1}{g^2} \left(\frac{\partial}{\partial x_0} - \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_0} + \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \phi^{(R)} \quad (246)$$

Portanto,

$$\begin{cases} \phi^{(R)} &= \frac{1}{g} \left(\frac{\partial}{\partial x_0} - \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \phi^{(L)} \\ \phi^{(L)} &= \frac{1}{g} \left(\frac{\partial}{\partial x_0} + \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \phi^{(R)} \end{cases} \quad (247)$$

$$\begin{cases} g\phi^{(L)} &= \left(\frac{\partial}{\partial x_0} + \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \phi^{(R)} \\ g\phi^{(R)} &= \left(\frac{\partial}{\partial x_0} - \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \right) \phi^{(L)} \end{cases} \quad (248)$$

$$\begin{cases} g\phi^{(L)} &= \frac{\partial}{\partial x_0} \phi^{(R)} + \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \phi^{(R)} \\ g\phi^{(R)} &= \frac{\partial}{\partial x_0} \phi^{(L)} - \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \phi^{(L)} \end{cases} \quad (249)$$

Somando os termos, chegamos a:

$$\frac{\partial}{\partial x_0} [\phi^R + \phi^L] + \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} [\phi^R - \phi^L] = g [\phi^R + \phi^L] \quad (250)$$

Os subtraindo agora, segue-se:

$$-\frac{\partial}{\partial x_0} [\phi^R - \phi^L] - \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} [\phi^R + \phi^L] = g [\phi^R - \phi^L] \quad (251)$$

Fazendo as seguintes substituições abaixo:

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi^R + \phi^L \\ \phi^R - \phi^L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}, \quad (252)$$

$$\begin{cases} g\psi_A &= \frac{\partial}{\partial x_0} \psi_A + \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \psi_B \\ g\psi_B &= -\frac{\partial}{\partial x_0} \psi_B - \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \psi_A \end{cases} \quad (253)$$

O que, matricialmente, nos dará:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_0} \hat{1} & \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \\ -\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} & -\frac{\partial}{\partial x_0} \hat{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = g \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} \quad (254)$$

Voltando a relação para g , tal que, $g = \frac{mc}{i\hbar}$, e substituindo isso nas matrizes, teremos:

$$-i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_0} \hat{1} & \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} & \frac{\partial}{\partial x_0} \hat{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = mc \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} \quad (255)$$

$$\begin{pmatrix} -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} \hat{1} & -i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \\ i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} & i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} \hat{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = mc \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} \quad (256)$$

Lembrando que, $x_0 = ct$, e, também que, $x_4 = ict$, então:

$$\begin{pmatrix} \hbar \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} & -i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \\ i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} & -\hbar \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = -mc \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} \quad (257)$$

Portanto,

$$\frac{1}{\hbar} \begin{pmatrix} \hbar \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} & -i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \\ i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} & -\hbar \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \frac{-mc}{\hbar} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} \quad (258)$$

Manipulando a matriz acima, temos:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} & -i\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \\ i\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} & -\frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & \hat{1} \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_4} + \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_k \\ i\sigma_k & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (259)$$

onde $k = x, y, z$

$$\begin{aligned} &= \sigma_z \sigma_0 \frac{\partial}{\partial x_4} + \sigma_y \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \\ &= \sigma_y \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \sigma_z \sigma_0 \frac{\partial}{\partial x_4} \end{aligned} \quad (260)$$

$x \rightarrow 1, y \rightarrow 2, z \rightarrow 3$, tal que, $k = 1, 2, 3$ e $\mu = 1, 2, 3, 4$ ou $\mu = k, 4$; procede-se, então:

$$\gamma_k = \sigma_y \sigma_k = \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_k \\ i\sigma_k & 0 \end{pmatrix} \quad (261)$$

and,

$$\gamma_4 = \sigma_z \sigma_0 = \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & -\hat{1} \end{pmatrix} \quad (262)$$

$$\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} \psi = \frac{-mc}{\hbar} \psi \quad (263)$$

Por fim, temos a equação de Dirac:

$$\boxed{\left(\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{mc}{\hbar} \right) \psi = 0} \quad (264)$$

Da matriz γ , advinda da equação de Dirac, algumas considerações são necessárias ressaltar. Partindo, primeiramente, do seguinte anticomutador, tal que:

$$\{\gamma_\mu, \gamma_\nu\} = \gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu \quad (265)$$

Devemos analisar as características desse anticomutador, primeiramente caso, $\mu = \nu$, procede-se o seguinte:

$$\begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & -\hat{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & -\hat{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & \hat{1} \end{pmatrix} = \hat{1}_{4 \times 4} \quad (266)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_k \\ i\sigma_k & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_k \\ i\sigma_k & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_k^2 & 0 \\ 0 & \sigma_k^2 \end{pmatrix} = \hat{1}_{4 \times 4} \quad (267)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_k \\ i\sigma_k & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_j \\ i\sigma_j & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_k \sigma_j & 0 \\ 0 & \sigma_k \sigma_j \end{pmatrix} \quad (268)$$

$$\sigma_k \sigma_j + \sigma_j \sigma_k = 0, \quad \forall k, j \mid k \neq j \quad (269)$$

$$\sigma_k \sigma_j - \sigma_j \sigma_k = 0 \quad (270)$$

Portanto, o anticomutador é dado por:

$$\{\gamma_\mu, \gamma_\nu\} = \gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2\delta_{\mu\nu} \quad (271)$$

Onde $\delta_{\mu\nu}$ é um delta de kronecker e, só é $\neq 0$ para o caso onde $\mu = \nu$ e, a equação de Dirac, pode ser reescrita como:

$$\boxed{\left(\hbar \gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + mc \right) \psi = 0} \quad (272)$$

Tendo as funções γ , dadas por:

$$\gamma_4 = \sigma_z \hat{1} \quad \text{and} \quad \gamma_k = \sigma_y \sigma_k \quad (273)$$

A.2.2 A solução de Weyl

Partindo da equação de Dirac, tal que:

$$\left(\hbar \gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + mc \right) \phi = 0 \quad (274)$$

E tendo as matrizes γ_μ descritas como:

$$\gamma_4 = \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & -\hat{1} \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \gamma_k = \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_k \\ i\sigma_k & 0 \end{pmatrix} \quad (275)$$

Segue-se que:

$$\begin{pmatrix} \hbar \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} + mc \hat{1} & -i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \\ i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} & -\hbar \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} + mc \hat{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (276)$$

$$\left[\begin{pmatrix} \hbar \frac{\partial}{\partial x_4} + mc \end{pmatrix} \hat{1} & -i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \\ i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} & \left(-\hbar \frac{\partial}{\partial x_4} + mc \right) \hat{1} \right] \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (277)$$

$$\begin{cases} 0 &= \left(\hbar \frac{\partial}{\partial x_4} + mc \right) \psi_A - i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_B \\ 0 &= i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_A + \left(-\hbar \frac{\partial}{\partial x_4} + mc \right) \psi_B \end{cases} \quad (278)$$

$$\begin{cases} 0 &= \hbar \frac{\partial}{\partial x_4} \psi_A + mc \psi_A - i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_B \\ 0 &= i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_A - \hbar \frac{\partial}{\partial x_4} \psi_B + mc \psi_B \end{cases} \quad (279)$$

Somando a eq. (213) à eq. (214), teremos o seguinte:

$$\hbar \frac{\partial}{\partial x_4} (\psi_A - \psi_B) + i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} (\psi_A - \psi_B) + mc (\psi_A + \psi_B) = 0 \quad (280)$$

Subtraindo, agora, a eq. (213) da (214), teremos:

$$\hbar \frac{\partial}{\partial x_4} (\psi_A + \psi_B) - i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} (\psi_A + \psi_B) + mc (\psi_A - \psi_B) = 0 \quad (281)$$

Fazendo a seguinte substituição, onde, $\rightarrow \psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A \pm \psi_B)$, a eq. (215) e (216) poderá ser escrita com um novo formato, tal que:

$$\begin{cases} 0 &= \hbar \frac{\partial}{\partial x_4} \psi_- + i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_- + mc \psi_+ \\ 0 &= \hbar \frac{\partial}{\partial x_4} \psi_+ - i\hbar \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_+ + mc \psi_- \end{cases} \quad (282)$$

$$\begin{cases} 0 &= \hbar \left(\frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} + i \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \psi_- + mc \psi_+ \\ 0 &= \hbar \left(\frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} - i \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \psi_+ + mc \psi_- \end{cases} \quad (283)$$

$$\begin{cases} 0 &= \hbar \left(\frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} - i \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \psi_+ + mc \psi_- \\ 0 &= mc \psi_+ + \hbar \left(\frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} + i \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \psi_- \end{cases} \quad (284)$$

Matricialmente, podemos escrever como:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} - i\sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} & \frac{mc}{\hbar} \\ \frac{mc}{\hbar} & \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} + i\sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (285)$$

Adotando, agora, a massa sendo 0, ($m = 0$), teremos:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} - i\sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x_4} \hat{1} + i\sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (286)$$

see that,

$$\begin{cases} 0 &= \hat{1} \frac{\partial}{\partial x_4} \psi_+ - i \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_+ \\ 0 &= \hat{1} \frac{\partial}{\partial x_4} \psi_- + i \sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_- \end{cases} \quad (287)$$

Para o primeiro termo na eq. (222), podemos escrever o seguinte:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_4} \psi_+ - i \left(\sigma_k \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_+ \right) = 0 \quad (288)$$

Para $k = x$, segue-se:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \psi_+}{\partial x_4} & 0 \\ 0 & \frac{\partial \psi_+}{\partial x_4} \end{pmatrix} - i \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial \psi_+}{\partial x_1} \\ \frac{\partial \psi_+}{\partial x_1} & 0 \end{pmatrix} = 0 \quad (289)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \psi_+}{\partial x_4} & 0 \\ 0 & \frac{\partial \psi_+}{\partial x_4} \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial \psi_+}{\partial x_1} \\ \frac{\partial \psi_+}{\partial x_1} & 0 \end{pmatrix} \quad (290)$$

Que nos dá o sistema a seguir:

$$\begin{cases} 0 &= \frac{\partial \psi_+}{\partial x_4} \\ 0 &= \frac{\partial \psi_+}{\partial x_1} \end{cases} \quad (291)$$

A partir da eq. (223) podemos observar que, para $k = 1_{(x)}$, as funções são constantes; o mesmo acontece para $k = 2$. Então, serão os termos isolados na matriz.

Para $k = 3_{(z)}$ temos o seguinte,

$$\begin{aligned} \hat{1} \frac{\partial}{\partial x_4} \psi_+ &= i \left(\sigma_k \frac{\partial \psi_+}{\partial z} \right) \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\partial \psi_+}{\partial x_4} &= i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{\partial \psi_+}{\partial z} \end{aligned} \quad (292)$$

O que nos acarretará o seguinte sistema:

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi_+}{\partial x_4} &= i \frac{\partial \psi_+}{\partial z} \\ \frac{\partial \psi_+}{\partial x_4} &= -i \frac{\partial \psi_+}{\partial z} \end{cases} \quad (293)$$

$$\begin{cases} \hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial(ict)} = i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial z} \\ \hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial(ict)} = -i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial z} \end{cases} \quad (294)$$

$$\begin{cases} -i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial t} = \left(i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial z} \right) c \\ -i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial t} = -\left(i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial z} \right) c \end{cases} \quad (295)$$

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial t} = \left(-i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial z} \right) c \\ i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial t} = -\left(-i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial z} \right) c \end{cases} \quad (296)$$

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial t} = c \hat{p}_z \psi_+ \\ i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial t} = -c \hat{p}_z \psi_+ \end{cases} \quad (297)$$

Portanto, agora, para ψ_+ , temos o seguinte,

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial t} = \pm c \hat{p}_z \psi_+} \quad (298)$$

E, para o outro termo, segue-se que:

$$\begin{aligned} \hat{1} \frac{\partial \psi_-}{\partial x_4} &= -i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{\partial \psi_-}{\partial z} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\partial \psi_-}{\partial x_4} &= -i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{\partial \psi_-}{\partial z} \end{aligned} \quad (299)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi_-}{\partial x_4} = -i \frac{\partial \psi_-}{\partial z} \\ \frac{\partial \psi_-}{\partial x_4} = i \frac{\partial \psi_-}{\partial z} \end{cases} \quad (300)$$

$$\begin{cases} -i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial t} = -ic\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial z} \\ -i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial t} = ic\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial z} \end{cases} \quad (301)$$

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial t} = -c \left(-i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial z} \right) \\ i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial t} = c \left(-i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial z} \right) \end{cases} \quad (302)$$

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial t} = -c \hat{p}_z \psi_- \\ i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial t} = c \hat{p}_z \psi_- \end{cases} \quad (303)$$

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial t} = \mp c \hat{p}_z \psi_-} \quad (304)$$

Agora, para ψ_{\pm} chegamos, finalmente no seguinte sistema:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial t} = +c \hat{p}_z \psi_+ \\ i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial t} = -c \hat{p}_z \psi_+ \\ i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial t} = -c \hat{p}_z \psi_- \\ i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial t} = +c \hat{p}_z \psi_- \end{cases} \quad (305)$$