



Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Física

Lucas Soares Sousa

**Estudo Numérico dos Invariantes Topológicos em
Nanofitas de Grafeno**

Uberlândia - MG

2022

Lucas Soares Sousa

Estudo Numérico dos Invariantes Topológicos em Nanofitas de Grafeno

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. George Balster Martins

Uberlândia - MG
2022

Lucas Soares Sousa

Esta monografia foi julgada adequada para a obtenção do título de Licenciado em Física, sendo aprovada em sua forma final pela banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. George Balster Martins
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Prof. Dr. Gerson Junior Ferreira
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Prof. Dr. Edson Vernek
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Uberlândia - MG, 18 de agosto de 2022.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais por tudo que sempre fizeram por mim, todas as lutas, toda dedicação e incentivos que tiveram por mim e à minha pequena irmã que hoje é uma das maiores alegrias da minha vida.

Agradeço à pessoas que sempre estiveram ao meu lado nesses últimos anos, em especial meus grandes amigos e pessoas que sempre estiveram do meu lado como a Rafaela, o Frederico, o Olavo e o Luis.

Agradeço ao professor George pela orientação e por todo o conhecimento que obtive durante todo esse processo. Agradeço à professora Mariana pela oportunidade de poder fazer parte do PET. Agradeço a todos meus amigos do PET pela companhia.

Por fim agradeço ao Billy, um amigo que irei sempre lembrar.

Resumo

Isolantes topológicos são uma classe emergente de materiais que possuem um *gap* na estrutura de bandas, mas também possuem estados metálicos em sua borda ou superfície. Esses estados metálicos são protegidos por simetria, tendo portanto potenciais aplicações em dispositivos spintrônicos e em computação quântica. A grande maioria dos compostos topológicos são 2D ou 3D, com poucos exemplos de materiais 1D, como o modelo Su-Schrieffer-Heeger (SSH), que descreve a molécula de poliacetileno. No entanto, o poliacetileno é um material muito difícil de trabalhar e até agora nenhum experimento foi feito usando-os em dispositivos spintrônicos. Recentemente, surgiram vários estudos para sistemas de heteroestrutura de nanofitas de grafeno tipo armchair (AGNR), onde se pode observar o surgimento de estados topológicos de energia zero na junção de nanofitas com diferentes fases topológicas, sendo que alguns desses sistemas já foram sintetizados e caracterizados. Neste trabalho, é feita uma análise das propriedades topológicas da nanofita caracterizada pela existência de uma simetria quiral onde calculamos o invariante topológico de diversas fitas e verificamos o surgimento de estados de junção entre fitas com diferentes valores do invariante topológico apropriado, o chamado *winding number*.

Palavras-chave: isolantes topológicos, invariantes topológicos, nanofitas de grafeno.

Abstract

Topological insulators are an emerging class of electronic materials that have a bulk band gap, but have metallic states on their edge or surface. These metallic states are protected by symmetry, having potential applications in spintronic devices and quantum computation. The vast majority of topological compounds are 2D or 3D, with a very few examples of 1D materials, such as the Su-Schrieffer-Heeger (SSH) model, which describes the polyacetylene molecule. However, polyacetylene is a very difficult material to work with and so far no experiments have been done using polyacetylene on spintronic devices. Recently, several studies have appeared for armchair graphene nanoribbons (AGNR) heterostructure, where one can observe the emergence of zero-energy topological states at the junction of nanoribbons with different topological phases, and some of these systems have already been synthesized and characterized. In this work, an analysis is made of the topological properties of nanoribbons characterized by the existence of a chiral symmetry where we calculate the topological invariant of several ribbons and verify the emergence of junction states between ribbons with different values of the appropriate topological invariant, the so-called *winding number*.

Keywords: topological insulators, topological invariants, graphene nanoribbons.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Redes de Bravais bidimensionais como seus respectivos vetores primitivos.	12
Figura 2 – Comportamento da parte real (ou imaginária) das funções de Bloch em um sistema unidimensional. A curva azul contínua representa a parte periódica da função de Bloch $u_k(x)$, enquanto que a curva verde pontilhada representa a função moduladora e^{-ikx} .	15
Figura 3 – À esquerda, estrutura de banda 1D, com a primeira ZB destacado em preto e a zona estendida mostrado em cinza. À direita, uma vista na qual a ZB é enrolado em um círculo e a estrutura da banda é plotada em um cilindro.	26
Figura 4 – Estrutura da cadeia dimerizada SSH. Os círculos azuis (vermelhos) representam sítios da sub-rede $A(B)$, enquanto que v representa os <i>hoppings</i> intracelular e w os <i>hopping</i> intercelular. Neste caso em especial temos uma rede aberta com 7 células unitárias.	27
Figura 5 – Dispersão das bandas do SSH para diferentes parâmetros de <i>hoppings</i> .	28
Figura 6 – Em cima: rede SSH completamente dimerizada para o caso que os <i>hoppings</i> intercelular w são nulos. Embaixo: rede SSH completamente dimerizada para o caso que os <i>hoppings</i> intracelular v são nulos. Observe no segundo caso temos um sítio isolado em cada borda, que hospedam energia zero.	31
Figura 7 – Caminho descrito pelo vetor $\mathbf{R}(k)$ ao longo da zona de Brillouin (curva azul) para diferentes parâmetros de <i>hoppings</i> v e w .	33
Figura 8 – Painel esquerdo: estrutura cristalina do grafeno, formada por duas sub-redes (pontos azuis e amarelos), onde $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ são os vetores primitivos e $\boldsymbol{\delta}_i$ são os vetores que ligam cada átomo aos seus primeiros vizinhos próximos. Painel direito: vetores da rede recíproca ($\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$), a primeira zona de Brillouin, e os pontos de Dirac ($\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$).	34
Figura 9 – Dispersão de energia do grafeno. Note os pontos de Dirac onde a banda de condução toca a banda de valência.	36
Figura 10 – Estrutura de nanofitas de grafeno com a) bordas <i>armchair</i> e b) bordas <i>zigzag</i> . Os retângulos tracejados definem as células unitárias; N define a largura das nanofitas.	37
Figura 11 – Estrutura de bandas para diferentes N-AGNRs: a) $N = 3$, b) $N = 4$, c) $N = 5$, d) $N = 30$.	39

Figura 12 – (a) esquema genérico representando uma nanofita finita para o caso especial de $\nu = 1$, onde cada retângulo cinza representa uma célula unitária e as dupla setas azuis representam os <i>hoppings</i> intercelulares; (b) Modificação da célula unitária de forma a obter um valor de $\nu = 0$; (c) após desligarmos os <i>hoppings</i> intercelulares, obtemos duas regiões isoladas (ciano e laranja) com estados de borda.	40
Figura 13 – (a) Esquema de duas nanofitas de espessuras diferentes formando um junção, sendo os retângulos cinzas representando as células unitárias e as setas duplas azuis representando os <i>hoppings</i> intercelulares; (b) esquema representando o sistema após a mudança da célula unitária e do desligamento dos <i>hoppings</i> intercelulares. Note a região laranja entre as junções.	41
Figura 14 – (a) Curva de $\text{Re}[\det h(k)]$ em função de $\text{Im}[\det h(k)]$ para a fita 7-AGNR. (b) a mesma curva para a fita 13-AGNR. Em ambos os caso, como podemos observar, a curva não se fecha. Observe que na figura (b) a origem (ponto preto) não intersecta com a curva vermelha. Devido ao pequeno <i>gap</i> da fita 7-AGNR, a curva se aproxima bastante da origem, porém não passa por ela.	42
Figura 15 – a) Curva de $\text{Re}[\det h(k)]$ em função de $\text{Im}[\det h(k)]$ para a fita 3-AGNR. (b) a mesma curva para a fita 9-AGNR. Em contraste com a os resultados da 7-AGNR e da 13-AGNR, as curvas se fecham, resultando em um valor inteiro do <i>winding number</i> ($\nu = 0$).	43
Figura 16 – (a) Curva de $\text{Re}[\det h(k)]$ em função de $\text{Im}[\det h(k)]$ para a fita 7-AGNR com o Hamiltoniano transformado. (b) a mesma curva para a fita 13-AGNR.	44
Figura 17 – Valores dos <i>winding numbers</i> obtidos em função do número de linha de carbono da fita, para cada diferentes matrizes de transformações. Os cálculos foram feitos apenas para as fitas semicondutoras.	44
Figura 18 – (a) e (b) Energias das nanofitas 3-AGNR e 7-AGNR, respectivamente, em função do número de células unitárias; (c) e (d) Módulo quadrado da função de onda para o estado de energia zero na borda da esquerda e direita, respectivamente da fita 7-AGNR.	45
Figura 19 – Painel superior: estados de energia zero na junção das fitas 3-AGNR e 7-AGNR. Painel inferior: estados de energia zero na junção das fitas 7-AGNR e 9-AGNR.	45

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO BÁSICA À FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO	12
2.1	Introdução ao estado sólido	12
2.1.1	Hamiltoniano de um único elétron	12
2.1.2	Teorema de Bloch	14
3	MÉTODO TIGHT-BINDING	17
3.1	O Hamiltoniano TB	17
3.2	Segunda Quantização	19
4	ISOLANTES TOPOLÓGICOS	21
4.1	Topologia	21
4.1.1	Efeito Hall quântico	21
4.1.2	Fase de Berry	22
4.2	O modelo SSH	27
4.2.1	O Hamiltoniano de <i>bulk</i>	27
4.2.2	Estados de borda do SSH	28
4.2.3	<i>Winding number</i> do modelo SSH	32
5	PROPRIEDADES TOPOLÓGICAS DAS NANOFITAS DE GRAFENO	34
5.1	Nanofitas de grafeno	34
5.1.1	Estrutura eletrônica do grafeno	34
5.1.2	Nanofitas de grafeno	36
5.2	Estados de Junções entre Nanofitas	39
5.2.1	Estados de borda e de junções das fitas AGNRs	39
5.2.2	Cálculo do <i>winding number</i> para as fitas AGNR	41
5.2.3	Resultado da análise dos estados de borda	44
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
	REFERÊNCIAS	48

ANEXOS	51
ANEXO A – CÓDIGOS PYTHON USADO PARA OS CÁLCULO DOS INVARIANTES TOPOLÓGICOS	52
ANEXO B – CÓDIGO PARA O CÁLCULO DOS MODOS DE ENER- GIA ZERO.	56

1 Introdução

Isolantes Topológicos (IT) são uma nova classe de materiais a qual foi o tema principal do Nobel de Física de 2016 e atualmente é um dos assuntos mais ativos na área de Física da Matéria Condensada [1, 2]. Materiais IT são materiais bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D) (existem, no momento, apenas modelos de materiais unidimensionais (1D)) que apresentam ordem topológica não trivial, se comportando como isolantes no seu interior (*bulk*), porém na superfície apresentam estados metálicos bastante robustos e protegidos por simetria, isto é, tais estados não podem ser eliminados a não ser que algumas das simetrias fundamentais do sistema sejam quebradas [3, 4]. Isso pode ocorrer, por exemplo, através da aplicação de um campo magnético externo ou, no caso de um material magnético, por uma transição de fase para um estado magneticamente ordenado, quebrando assim a simetria de reversão temporal [5].

A diferença entre um isolante trivial e ITs é uma questão de topologia, um ramo da matemática que estuda as propriedades de um objeto geométrico que são preservadas sob deformações contínuas, isto é sem perfurar, rasgar ou colar qualquer parte do objeto. Um exemplo clássico é a comparação entre um toro ¹ e uma esfera, onde a esfera não pode ser continuamente deformada no toro sem se perfurar a esfera. No caso do toro, este porém poderia ser deformado em uma caneca, preservando o buraco na alça da caneca. Assim, dizemos que o toro e a caneca pertencem à mesma classe topológica, enquanto que a esfera e o toro não.

No contexto da Matéria Condensada, a topologia de um sistema se manifesta no espaço de Hilbert [6]. Pode se dizer que dois sistemas físicos são topologicamente distintos se o seus Hamiltonianos de Bloch $H_{\mathbf{k}}$, onde $\mathbf{k}$ são vetores do espaço recíproco, não podem ser adiabaticamente deformados um no outro sem fechar o *gap* entre as bandas. A distinção entre diferentes fases topológicas pode ser dada através de um invariante topológico, que é um número inteiro, onde sistemas com o mesmo invariante topológico pertencem à mesma classe topológica, e caso contrário, os valores são diferentes. A exemplo, o efeito Hall quântico (QHE, em inglês) [7], que surge quando um gás de elétrons 2D na interface entre semicondutores são submetidos a um forte campo magnético transversal, dando origem a platôs quantizados da condutividade Hall, enquanto a resistência longitudinal simultaneamente desaparece. Enquanto que no interior do sistema, os elétrons se distribuem nos níveis de Landau, nas bordas surgem estados quirais condutivos. Mais tarde observou-se que este sistema pode ser facilmente compreendido através de um invariante topológico

¹ Toro, ou toroide, é uma superfície gerada pela revolução de um círculo no espaço tridimensional em torno de um eixo coplanar a este círculo. Seu formato se assemelha-se ao de uma rosquinha ou uma câmara de pneu.

chamado de número de Chern [8]. Um outro exemplo de invariante topológico é o invariante $\mathbb{Z}_2$ [9, 10, 11], que descreve o efeito *spin*-Hall quântico (QSH, em inglês), que existe em sistemas 2D e 3D, e que apresentam na superfície estados de pares de Kramers metálicos. Esses estados têm a propriedade muito interessante de polarização direcional dos *spins*, causado pela interação *spin*-órbita, e que são preservados pela simetria de reversão temporal. Tal fase foi posteriormente observada experimentalmente em poços quânticos de HgTe [12]. A classificação dos isolantes topológicos está intimamente relacionada com a classificação de simetrias dos Hamiltonianos quânticos, a chamada “*The 10-fold Way*” [13, 14].

Existem vários compostos 2D e 3D que são conhecidos por possuir fase topológica não trivial. Porém há muito poucos compostos 1D nesta categoria. Um exemplo é o modelo de Su-Schrieffer-Heeger (SSH) [15, 16] que descreve a cadeia linear da molécula do poli-acetileno. No entanto, o poli-acetileno é um material muito difícil de se trabalhar e até hoje nunca foi experimentado em dispositivos spintrônicos. Além disso, dificilmente há qualquer outro composto que possa ser simulado pelo modelo SSH. Só muito recentemente foi mostrado que a física de baixa energia de algumas hetero-estruturas formadas a partir de uma nanofita *armchair* de grafeno (AGNR, em inglês) pode ser simulada com bastante precisão pelo modelo SSH [17, 18].

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo 2 fazemos uma breve revisão de partes importantes, no contexto deste trabalho, da teoria do estado sólido; no capítulo 3 apresentamos o método *tight-binding*, que será a principal ferramenta de cálculo do nosso trabalho; no capítulo 4 introduzimos o conceito de topologia e discutimos algumas propriedades topológicas do modelo SSH; por fim, no capítulo 5 usaremos as discussões dos capítulos 3 e 4 para analisar as propriedades topológicas de nanofitas *armchair* de grafeno.

2 Revisão básica à física do estado sólido

2.1 Introdução ao estado sólido

2.1.1 Hamiltoniano de um único elétron

Cristais são materiais sólidos nos quais uma *base*, constituída de átomos, moléculas ou íons, se arranja em estruturas microscópicas que se repetem de forma periódica pelo material. Cada uma dessas unidades é denominada *célula unitária*, e o conjunto dos pontos discretos que descrevem a posição de cada célula unitária no espaço é chamado de *rede de Bravais* [19, 20]. Matematicamente, uma rede de Bravais (tridimensional) é o conjunto de pontos gerados pelo vetor $\mathbf{R}$ definido por

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

onde n_1 , n_2 , e n_3 são números inteiros e $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ são vetores não coplanares, chamados de *vetores primitivos*. Existem 14 [19] redes de Bravais diferentes no espaço tridimensional. Ou seja, existem 14 maneiras diferentes de ocupar todo o espaço tridimensional através da repetição de uma mesma célula unitária. Já para sistemas bidimensionais, este número se reduz para 5 redes diferentes. Na Fig. 1 são mostrados as 5 de redes de Bravais bidimensionais.

Em princípio, ao estudar a estrutura dos cristais estamos lidando com um sistema de múltiplos elétrons, onde cada elétron interage com cada núcleo e com cada elétron, e

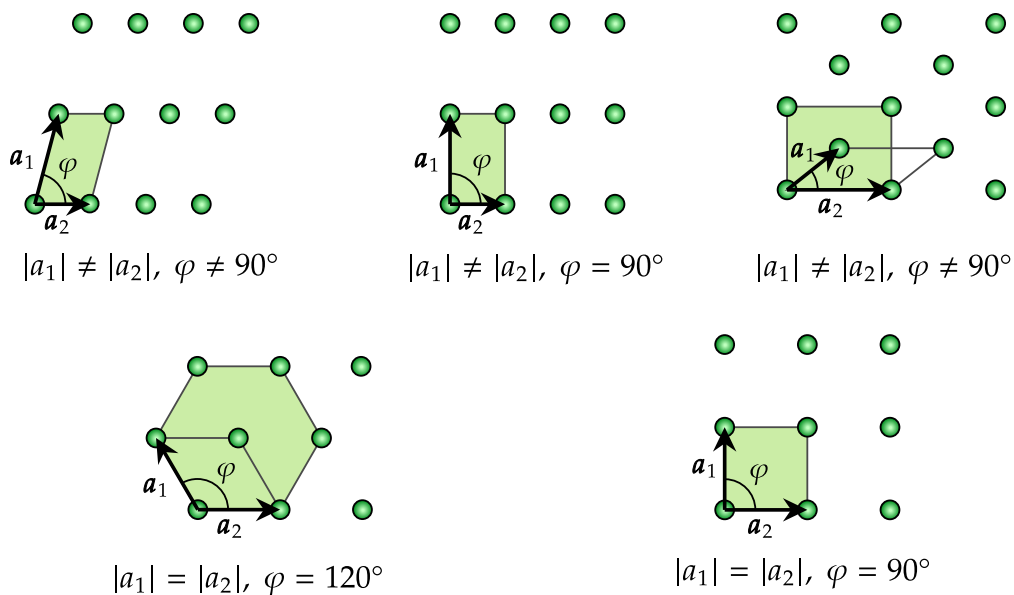


Figura 1 – Redes de Bravais bidimensionais como seus respectivos vetores primitivos.

cada núcleo interagiria com todos os outros núcleos. Dessa forma, o Hamiltoniano poderia ser descrito na forma:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_I \frac{P_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{X}_I - \mathbf{X}_J|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_I|}, \quad (2.2)$$

onde p_i , $\mathbf{x}_i$, m , são os respectivos momento, posição e massa do i -ésimo elétron e P_I , $\mathbf{X}_I$, M_I são os respectivos momento, posição e massa do I -ésimo núcleo¹. Devido ao fato de os núcleos serem muito mais pesados do que os elétrons e suas coordenadas serem praticamente fixas no cristal, podemos eliminar o segundo e o terceiro termo da Eq. (2.2), ficando então apenas com²

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_I|}. \quad (2.3)$$

Apesar da enorme simplificação, a presença do termo de interação entre elétrons (segundo termo) torna esta equação impossível de solucionar para um número pequeno de elétrons, mesmo computacionalmente³. Felizmente, em muitos sistemas o termo da interação é pequeno o bastante para podermos tratá-lo de forma aproximada, ou seja, cada elétron vê apenas um “campo médio” produzido por todos os outros elétrons, fazendo com que os elétrons possam ser tratados como independentes. Dessa forma, podemos então reduzir o Hamiltoniano da Eq. (2.3) para o Hamiltoniano de um único elétron, onde solucionamos a equação de Schrödinger para um único elétron e depois “populamos” os estados obtidos respeitando o princípio de exclusão de Pauli. O Hamiltoniano fica então na seguinte forma reduzida

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

onde o potencial $V(\mathbf{r})$ está sujeito à periodicidade da rede, portanto

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

sendo $\mathbf{R}$ um vetor genérico da rede de Bravais do cristal sendo estudado. A periodicidade do potencial implica que podemos expandi-lo em uma série de Fourier

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.6)$$

onde $\mathbf{G}$ são vetores da rede recíproca (veja abaixo) e $V_{\mathbf{G}}$ são os coeficientes de Fourier. Aplicando a Eq. (2.6) na Eq. (2.5), temos

¹ Estamos assumindo unidades tais que $1/4\pi\epsilon_0 = 1$.

² Esta é a chamada aproximação de Born-Openheimer (veja Ref. [19]), onde os estados eletrônicos podem ser estudados para cada configuração específica dos núcleos, ou seja, o movimento dos elétrons é desacoplado do movimento dos núcleos, por estes serem muito mais lentos que os elétrons.

³ Este é o chamado *Problema de Muitos Corpos*, estudado na Física de Sistemas Correlacionados (veja Ref. [21]).

$$e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.7a)$$

$$\implies e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1 \implies \mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\ell\pi, \quad (2.7b)$$

onde ℓ é um inteiro. O fato de $\mathbf{R}$ ser definido pela Eq. (2.1), implica uma definição análoga para $\mathbf{G}$

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.8)$$

onde novamente m_1 , m_2 , e m_3 são números inteiros e $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ e $\mathbf{b}_3$ são vetores não coplanares, sendo que estes últimos obedecem a relação $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{i,j}$. O espaço gerado por $\mathbf{G}$ é chamado de rede recíproca, que por sua vez também é uma rede de Bravais⁴, e sua célula unitária é denominada *zona de Brillouin* (ZB). Os vetores $\mathbf{b}_i$ podem ser obtidos através dos $\mathbf{a}_i$ via

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{\text{ZB}}} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3; \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{\text{ZB}}} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1; \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{\text{ZB}}} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2, \quad (2.9)$$

sendo V_{ZB} o volume da ZB.

2.1.2 Teorema de Bloch

A periodicidade à qual o potencial está sujeito [cf. Eq. (2.5)] implica diretamente na periodicidade do Hamiltoniano (o termo de energia cinética apresenta a invariância translacional do espaço livre), isto é:

$$H(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Podemos descrever essa invariância do Hamiltoniano por meio de um operador $T_{\mathbf{R}}$ que tem a seguinte propriedade:

$$T_{\mathbf{R}}^\dagger \mathbf{r} T_{\mathbf{R}} = \mathbf{r} + \mathbf{R}. \quad (2.11)$$

Tal operador de translação pode ser representado como [5]

$$T_{\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R} / \hbar}, \quad (2.12)$$

onde $\mathbf{P}$ é o operador de momento. Aplicando o operador $T_{\mathbf{R}}$ a um potencial periódico $V(\mathbf{r})$, temos que

$$T_{\mathbf{R}}^\dagger V(\mathbf{r}) T_{\mathbf{R}} = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

e consequentemente a expressão (2.10) pode ser reescrita como

$$T_{\mathbf{R}}^\dagger H(\mathbf{r}) T_{\mathbf{R}} = H(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

⁴ Mais precisamente, a rede recíproca é a transformada de Fourier da rede de Bravais no espaço real.

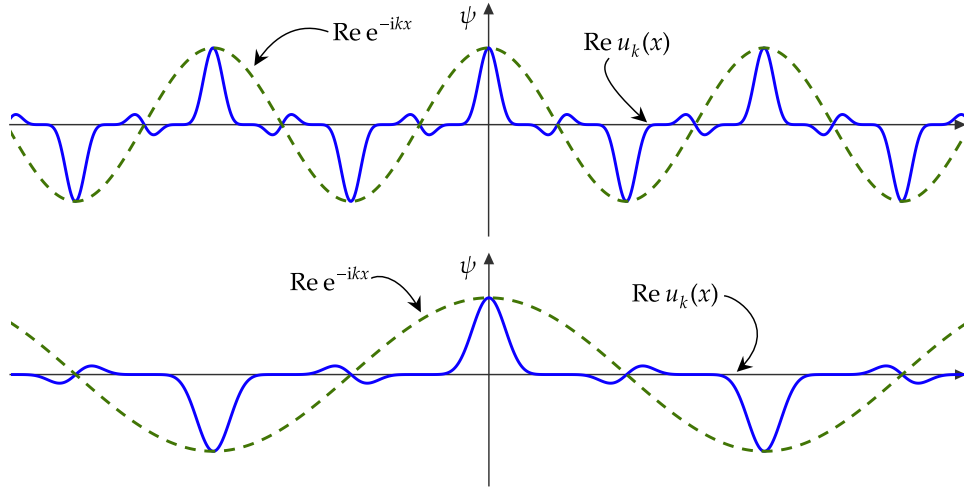


Figura 2 – Comportamento da parte real (ou imaginária) das funções de Bloch em um sistema unidimensional. A curva azul contínua representa a parte periódica da função de Bloch $u_k(x)$, enquanto que a curva verde pontilhada representa a função moduladora e^{-ikx} .

Como $T_{\mathbf{R}}$ é um operador unitário, a expressão acima pode ser reescrita como

$$[H(\mathbf{r}), T_{\mathbf{R}}] = 0. \quad (2.15)$$

A relação acima implica que os dois operadores compartilham os mesmo autovetores, de forma que

$$H(\mathbf{r}) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.16a)$$

$$T_{\mathbf{R}} |\psi\rangle = e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} |\psi\rangle = \lambda_{\mathbf{R}} |\psi\rangle. \quad (2.16b)$$

Aplicando o *bra* $\langle \mathbf{r} |$ (autoestado da posição) na Eq. (2.16b) e considerando que $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle \equiv \psi(\mathbf{r})$, e que $\langle \mathbf{r} | T_{\mathbf{R}} = \langle \mathbf{r} + \mathbf{R} |$, temos

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \lambda_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Agora, aplicando o *bra* $\langle \mathbf{k} |$ (autoestado do operador momento⁵) novamente à Eq. (2.16b), obtemos

$$\langle \mathbf{k} | T_{\mathbf{R}} |\psi\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \mathbf{k} | \psi \rangle = \lambda_{\mathbf{R}} \langle \mathbf{k} | \psi \rangle, \quad (2.18)$$

de forma que, se $\langle \mathbf{k} | \psi \rangle \neq 0$, então $\lambda_{\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. Usando $\mathbf{k}$ para rotular as autofunções $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, e com auxílio da Eq. (2.18), podemos reescrever a Eq. (2.17) como

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

⁵ O momento pode ser escrito como $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$

Finalmente, definindo a função $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ como

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

de forma que

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.21)$$

e, usando as Eqs. (2.20) e (2.21), podemos reescrever a Eq. (2.19) como

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

O resultado expresso pela Eq. (2.22) é chamado de *teorema de bloch* e a função $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é chamada de *função periódica de Bloch*. Considerando $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | u_{\mathbf{k}} \rangle$, a Eq. (2.22) pode ser reescrita como

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |u_{\mathbf{k}}\rangle. \quad (2.23)$$

Na Figura 2 é mostrado o comportamento das funções de Bloch.

Os estados periódicos de Bloch, $|u_{\mathbf{k}}\rangle$, podem ser descritos como sendo os autoestados do Hamiltoniano $\mathbf{k}$ -dependente efetivo $H_{\mathbf{k}}$, definido como

$$H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.24)$$

de forma que

$$H_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle = \mathcal{E}_{n\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle, \quad (2.25)$$

onde foi adicionado o subíndice n que representa a n -ésima banda de energia.

3 Método Tight-Binding

3.1 O Hamiltoniano TB

Apesar da simplificação feita nas Eqs. (2.2) e (2.3), resultando no Hamiltoniano (2.4), tais simplificações ainda resultam em um Hamiltoniano que é bastante complicado. Devido a isso, desenvolveu-se diversos métodos simplificados para o cálculo de estrutura de bandas, como é o caso do método tight-binding (TB).

Nesse método, o Hamiltoniano periódico do cristal próximo à vizinhança de um sítio da rede cristalina, pode ser aproximado para um Hamiltoniano H_{at} de um átomo isolado localizado neste sítio. Seja $\langle \mathbf{r} | n, \mathbf{R}_j \rangle = \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ uma função de onda de um elétron em um átomo localizado em $\mathbf{R}_j$, onde o índice n representa o n -ésimo orbital atômico. Temos então

$$H_{\text{at}}\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right] \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = E_n\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (3.1)$$

Portanto, no método TB os estados $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ são considerados como sendo bem localizados, isto é, tendem a um valor pequeno quando $\mathbf{r}$ se afasta de $\mathbf{R}_j$ a distâncias da ordem da constante de rede.

Juntando N átomos para formar um cristal, podemos construir o Hamiltoniano de um único elétron como sendo

$$H = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + \sum_j V_{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (3.2)$$

Os estados eletrônicos de Bloch podem ser encontrados montando uma combinação linear dos estados $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$, de forma a satisfazer o teorema de Bloch. Tal solução pode ser escrita como [22]

$$\Phi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (3.3)$$

onde o subíndice n indica o estado da n -ésima banda. Podemos facilmente verificar que a

Eq. (3.3) satisfaz o teorema de Bloch, observando que

$$\begin{aligned}
 \Phi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'_j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'_j} \phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j - \mathbf{R}'_j) \\
 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'_j - \mathbf{R}_j)} \phi_n(\mathbf{r} - (\mathbf{R}'_j - \mathbf{R}_j)) \right] \\
 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\tilde{\mathbf{R}}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{R}}_j} \phi_n(\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{R}}_j) \right] \\
 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \Phi_{nk}(\mathbf{r}).
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Para o caso de uma célula unitária com um base, cada átomo da base irá originar uma banda tight-binding. Para uma rede com N_b átomos na base, a Eq. (3.3) pode ser reescrita como

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j, \tau_a} c_a e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \tau_a), \tag{3.5}$$

onde τ_a representa a posição do a -ésimo átomo da base.

Devido a simetria translacional, os elementos diagonais de H na base do orbitais atômicos são todos iguais, assim também como as integrais de *hopping* entre os primeiros vizinhos. Por simplificação iremos continuar nossa análise aqui para sistemas unidimensionais. Definindo $|m\rangle \equiv |\phi(x - X_j - \tau_a)\rangle$, onde o subíndice m rotula todos os sítio da rede, isto é, varre ambos os subíndices j e a da Eq. (3.5). Temos então que

$$\varepsilon_0 = \langle m | H | m \rangle, \tag{3.6a}$$

$$-t = \langle m | H | m \pm 1 \rangle. \tag{3.6b}$$

Na aproximação de primeiros vizinhos, consideramos todos os os elementos de matriz entre os vizinhos mais distantes como sendo negligíveis, isto é

$$\langle m | H | m \pm \ell \rangle = 0 \quad \text{para } \ell > 1. \tag{3.7}$$

Juntando as Eqs. (3.6a), (3.6b), e (3.7), podemos construir o Hamiltoniano tight-binding como

$$H = \varepsilon_0 \sum_m |m\rangle\langle m| + t \sum_m (|m\rangle\langle m+1| + |m+1\rangle\langle m|). \tag{3.8}$$

Apesar de todas as aproximações feitas pelo modelo TB, recentes pesquisas mostram que o TB é uma aproximação muito boa com relação a métodos mais precisos, como o DFT, em especial quando aplicada ao grafeno [23].

3.2 Segunda Quantização

Apesar do Hamiltoniano descrito na Eq. (3.8) ser suficiente para descrever o modelo TB, o mais comum é que esse Hamiltoniano seja escrito no formato de segunda quantização, isto é, em função de operadores de criação e aniquilação. Elétrons são partículas que obedecem o princípio da exclusão de Pauli. Todos os férmion podem ser representados por meio de um operador de criação $c_n^\dagger$ e de aniquilação c_n . Definindo um estado de vácuo $|0\rangle$, e seja um estado ocupado $|1_n\rangle$, onde o subíndice n representa o n -ésimo estado ocupado e o número 1 indica que temos apenas uma partícula ocupando este estado, temos

$$c_n |0\rangle = |1_n\rangle, \quad (3.9a)$$

$$c_n^\dagger |1_m\rangle = \delta_{nm} |0\rangle. \quad (3.9b)$$

Pelo princípio da exclusão temos $c_n^\dagger c_n^\dagger |0\rangle = 0$, e, além disso, podemos definir o operador de ocupação $c_n^\dagger c_n$, que conta o número de partículas em um determinado estado, isto é $c_n^\dagger c_n |i_n\rangle = i |i_n\rangle$, onde $i = 0, 1$. Todas essas relações podem ser obtidas por meio das relações de anti-comutação dos operadores c_n e $c_n^\dagger$

$$\{c_n, c_m^\dagger\} = \delta_{nm}, \quad (3.10a)$$

$$\{c_n, c_m\} = \{c_n^\dagger, c_m^\dagger\} = 0, \quad (3.10b)$$

onde $\{A, B\} = AB + BA$ representa a relação de anti-comutação entre os operadores A e B .

Seja uma função de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$, onde a equação de Schrödinger é dada por $i\hbar\partial_t\phi = \mathcal{H}\phi$, podemos escrever esta função pela expansão

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n \phi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (3.11)$$

onde a_n são coeficientes complexos e ϕ_n são as autofunções que satisfazem $\mathcal{H}\phi_n = E_n\phi_n$. Para mudarmos para a segunda quantização, precisamos converter esta função em operadores de criação e aniquilação. Isto pode ser feito, alterando os coeficientes a_n da seguinte forma:

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (3.12a)$$

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n^\dagger \phi_n^\dagger(\mathbf{r}) e^{iE_n t/\hbar}. \quad (3.12b)$$

O Hamiltoniano $\mathcal{H}$ pode ser reescrito em segunda quantização, denotado por H , se

calcularmos seu valor médio $\langle \mathcal{H} \rangle = \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) \mathcal{H} \hat{\psi}(\mathbf{r}, t)$ [24]:

$$\begin{aligned}
H &= \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) \mathcal{H} \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \\
&= \int d^3r \sum_m c_m^\dagger \phi_m^\dagger(\mathbf{r}) e^{iE_m t/\hbar} \mathcal{H} \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \\
&= \sum_m \sum_n e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} c_m^\dagger c_n E_n \int d^3r \phi_m^\dagger(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) \\
&= \sum_m \sum_n e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} c_m^\dagger c_n E_n \delta_{mn} \\
&= \sum_m \sum_n E_n c_n^\dagger c_n.
\end{aligned} \tag{3.13}$$

O Hamiltoniano (3.13) está escrito na base dos auto-estados, no entanto nem sempre as auto-energias do sistema são conhecidas. Neste caso temos que expandir o Hamiltoniano em uma base de estados conhecidos. Calculando novamente o valor médio do Hamiltoniano para este caso (onde a dependência temporal foi absorvida pelos operadores de criação e aniquilação), obtemos:

$$\begin{aligned}
H &= \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) \mathcal{H} \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \\
&= \int d^3r \sum_m c(t)_m^\dagger \phi_m^\dagger(\mathbf{r}) \mathcal{H} \sum_n c(t)_n \phi_n(\mathbf{r}) \\
&= \sum_m \sum_n c(t)_m^\dagger c(t)_n \int d^3r \phi_m^\dagger(\mathbf{r}) \mathcal{H} \phi_n(\mathbf{r}) \\
&= \sum_m \sum_n t_{mn} c(t)_m^\dagger c(t)_n E_n,
\end{aligned} \tag{3.14}$$

onde foi definido $t_{mn} = \int d^3r \phi_m^\dagger(\mathbf{r}) \mathcal{H} \phi_n(\mathbf{r})$. Usando as relações (3.6a) e (3.6b) na equação acima, podemos escrever o Hamiltoniano TB como

$$\sum_{\langle n, m \rangle} t_{mn} c_m^\dagger c_n + \sum_n t_n c_n^\dagger c_n + \text{h.c.} \tag{3.15}$$

onde $\langle n, m \rangle$ representa os vizinhos próximos e h.c. representa o hermitiano conjugado.

4 Isolantes topológicos

4.1 Topologia

4.1.1 Efeito Hall quântico

Isolantes topológicos são materiais que possuem a exótica propriedade de serem isolantes, porém na sua superfície, ou borda, apresentam estados metálicos não triviais dentro do *gap*. Tais estados por sua vez são protegidos por simetria, isto é, são preservados desde que a simetria responsável pelo surgimento destes estados não sejam quebradas, o que torna tais estados bastante robustos contra deformações e impurezas no cristal.

A origem destes estados não triviais tem a ver diretamente com a topologia, uma vez que tais estados surgem na interface entre dois materiais com diferentes topologias. Essa topologia pode ser caracterizada por um *invariante topológico*, um número inteiro que pode ser calculado a partir de informações do sistema e que se mantém invariante para sistemas da mesma classe topológica.

Um dos primeiros sistemas topológicos descritos foi o efeito Hall quântico (QH, em inglês), que surge quando um gás de elétrons bidimensional, a uma temperatura muito baixa, é submetido a um intenso campo magnético perpendicular ao plano 2D. Neste sistema, se observa a quantização da condutância Hall σ_{xy} , dado pela razão entre a densidade de corrente em uma das direção do plano 2D (direção y) pelo campo elétrico (na direção transversa, x)

$$\sigma_{xy} = \frac{j_y}{E_x} = N \frac{e^2}{h}, \quad (4.1)$$

onde N é um inteiro.

O estado QH é considerado como sendo um estado isolante, e isso pode ser entendido por meio da formação dos níveis de Landau. Seja um elétron livre em um campo eletromagnético, seu Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{P} + e\mathbf{A}) + e\Phi, \quad (4.2)$$

onde Φ é o potencial elétrico e $\mathbf{A}$ é o potencial vetor magnético.

Estamos assumindo aqui que $\mathbf{B}$ é perpendicular ao plano xy , de forma que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = (0, 0, B)$. Como sabemos, $\mathbf{A}$ não é um observável físico, uma vez que não pode ser unicamente determinado, pois se $\mathbf{A}$ é um potencial vetor que satisfaz $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$, um segundo potencial vetor $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \xi$ também o satisfaz. Portanto, podemos escolher $\mathbf{A}$ de forma arbitrária, desde que seu rotacional não seja alterado. Fazendo a escolha

$\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$ e considerando $\mathbf{E} = 0$, o Hamiltoniano (4.2) fica

$$H = \frac{1}{2m} [P_x^2 + (P_y + eBx)^2]. \quad (4.3)$$

Podemos claramente observar que $[P_y, H] = 0$, e portanto H e P_y podem ser simultaneamente diagonalizados, de forma que podemos substituir P_y pelo seu autovalor $\hbar k_y$ no Hamiltoniano acima, obtendo

$$H = \frac{1}{2m} [P_x^2 + (\hbar k_y + eBx)^2] = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2m} (\hbar k_y + eBx)^2. \quad (4.4)$$

Considerando a chamada frequência ciclotron $\omega = eB/m$, o Hamiltoniano é escrito como

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \left(x + \frac{\hbar k_y}{m\omega} \right)^2, \quad (4.5)$$

cujas forma é idêntica ao de um oscilador harmônico em torno do ponto $x_0 = \hbar k_y / m\omega$, e cujo espectro de energia é dado por

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n \right) \hbar \omega, \quad (4.6)$$

sendo n um inteiro maior que zero.

Em 1980, Thouless, Kohmoto, Nightingale, e den Nijs (TKNN) [8] mostraram que a quantização da condutividade Hall não era apenas um fenômeno quântico, mas também topológico, isto é, o espaço $\mathbf{k}$ do sistema Hall quântico era mapeado a um espaço de Hilbert não trivial, cujo caráter topológico podia ser descrito por um invariante topológico, um número inteiro que caracteriza diferentes classes topológicas.

TKNN calculou σ_{xy} e mostrou que o valor de N é igual ao número total de Chern. Em sistemas 2D, a topologia da zona de Brillouin (ZB) é a mesma da de um toro, e o número de Chern para uma determinada banda n é descrito por

$$C_n = \frac{1}{2\pi} \int_{\text{ZB}} d^2k (\partial_x A_{n,y} - \partial_y A_{n,x}), \quad (4.7)$$

onde $A_{n,\mu} = \langle u_{n,\mathbf{k}} | i\partial_\mu u_{n,\mathbf{k}} \rangle$, sendo $\partial_\mu = \partial/\partial k_\mu$, com $\mu = \{x, y\}$, e onde $|u_{n,\mathbf{k}}\rangle$ é a parte periódica dos estados de Bloch. O número total de Chern é chamado também de invariante $\mathbb{Z}$ e é obtido pela soma dos números de Chern sobre todas as bandas ocupadas.

4.1.2 Fase de Berry

O número de Chern é descrito pela teoria matemática dos *maços de fibras* (*fiber bundles*) [25], no entanto podemos compreendê-la por meio da teoria das fases geométricas de Berry [26], uma fase global que se acumula à medida que um estado é transportado em um ciclo fechado em um espaço de parâmetros. Nesta seção iremos apresentar a fase de Berry baseado na forma como apresentado no livro texto de Vanderbilt [27].

Começando com o caso discreto, considere N estados $|u_0\rangle, |u_1\rangle, \dots, |u_{N-1}\rangle$, como sendo a evolução de um estado $|u\rangle$ em um ciclo em torno de um caminho no espaço de parâmetros, com $|u_N\rangle = |u_0\rangle$. A fase de Berry ϕ é definida como

$$\phi = -\text{Im} \ln (\langle u_0|u_1\rangle \langle u_1|u_2\rangle \cdots \langle u_{N-1}|u_0\rangle) = -\sum_{j=0}^{N-1} \text{Im} \ln \langle u_j|u_{j+1}\rangle. \quad (4.8)$$

Na Eq. (4.8) fica explícito que a fase de Berry é invariante a uma mudança de fase em relação a cada um dos estados, isto é, se trocarmos um dos estados $|u_j\rangle$ por um novo estado $|\tilde{u}_j\rangle = e^{i\alpha_j} |u_j\rangle$, a fase de Berry não se altera devido ao fato de que na Eq. (4.8) aparecem para cada um dos *ket* o seu respectivo *bra*.

Podemos definir também a fase de Berry por meio do *transporte paralelo*. Seja uma sequência de estados $|u_0\rangle, |u_1\rangle \cdots |u_N\rangle$. Podemos, a partir destes estados, usar o transporte paralelo para definir novos estados $|\bar{u}_0\rangle, |\bar{u}_1\rangle \cdots |\bar{u}_N\rangle$ como sendo os mesmo que os anteriores, com um ajuste de fase feito da seguinte forma: define-se $|\bar{u}_0\rangle = |u_0\rangle$; escolhe-se $|\bar{u}_1\rangle = e^{i\alpha_1} |u_1\rangle$, de forma que $\langle u_0|u_1\rangle$ seja real e positivo; repete-se isso com os próximos estados, sempre fazendo com que $\langle u_j|u_{j+1}\rangle$ seja real e positivo, até chegar em $j = N$. Uma vez feito tal ajuste, iremos observar que ao aplicar a Eq. (4.8), todos os termos $\text{Im} \ln \langle u_j|u_{j+1}\rangle$ se anularão, restando apenas o último termo, que é a fase de Berry. Portanto a fase de Berry será então definida como

$$\phi = -\text{Im} \ln \langle \bar{u}_N|\bar{u}_0\rangle. \quad (4.9)$$

Na formulação contínua, toma-se um caminho que seja parametrizado por uma variável real λ , cujo estado associado a este parâmetro é definido como $|u_\lambda\rangle$. À medida que λ evolui de um valor inicial λ_i a um valor final λ_f , o estado $|u_\lambda\rangle$ irá evoluir junto de forma que $|u_{\lambda_i}\rangle = |u_{\lambda_f}\rangle$. Assumindo que $|u_\lambda\rangle$ seja contínuo e diferenciável, podemos expandir o termo $\ln \langle u_\lambda|u_{\lambda+d\lambda}\rangle$ como

$$\begin{aligned} \ln \langle u_\lambda|u_{\lambda+d\lambda}\rangle &= \ln \langle u_\lambda| \left(|u_\lambda\rangle + d\lambda \frac{d}{d\lambda} |u_\lambda\rangle + \cdots \right) \\ &= \ln (1 + d\lambda \langle u_\lambda|\partial_\lambda|u_\lambda\rangle + \cdots) \\ &= d\lambda \langle u_\lambda|\partial_\lambda|u_\lambda\rangle + \cdots \end{aligned} \quad (4.10)$$

onde usamos novamente a notação $\partial_\lambda \equiv d/d\lambda$. Ademais, usamos também a notação mais condensada $\langle u_\lambda|\partial_\lambda|u_\lambda\rangle = \langle u_\lambda|\partial_\lambda u_\lambda\rangle$. Dessa forma, em analogia à Eq. (4.8), a fase de Berry fica

$$\phi = -\text{Im} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} d\lambda \langle u_\lambda|\partial_\lambda u_\lambda\rangle. \quad (4.11)$$

Podemos facilmente mostrar que a expressão $\langle u_\lambda|\partial_\lambda u_\lambda\rangle$ é puramente imaginária pois

$$\text{Re} \langle u_\lambda|\partial_\lambda u_\lambda\rangle = \frac{1}{2} (\langle u_\lambda|\partial_\lambda u_\lambda\rangle + \langle \partial_\lambda u_\lambda|u_\lambda\rangle) = \frac{1}{2} \partial_\lambda \langle u_\lambda|u_\lambda\rangle = 0, \quad (4.12)$$

de forma que a Eq. (4.11) pode ser reescrita como

$$\phi = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} d\lambda A(\lambda), \quad (4.13)$$

onde $A(\lambda)$ é conhecida como *conexão de Berry* ou *potencial de Berry*, cuja definição é

$$A(\lambda) = \langle u_\lambda | i\partial_\lambda u_\lambda \rangle. \quad (4.14)$$

É interessante observar que a conexão de Berry não é invariante a uma transformação de gauge da forma

$$|\tilde{u}_\lambda\rangle = e^{-i\beta(\lambda)} |u_\lambda\rangle, \quad (4.15)$$

uma vez que pode-se facilmente mostrar que

$$\begin{aligned} \tilde{A}(\lambda) &= \langle \tilde{u}_\lambda | i\partial_\lambda \tilde{u}_\lambda \rangle \\ &= \langle u_\lambda | i\partial_\lambda u_\lambda \rangle + \partial_\lambda \beta(\lambda) \\ &= A(\lambda) + \partial_\lambda \beta(\lambda). \end{aligned} \quad (4.16)$$

Aplicando a Eq. (4.16) na Eq. (4.13), obtém-se

$$\begin{aligned} \tilde{\phi} &= \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} d\lambda \tilde{A}(\lambda) \\ &= \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} d\lambda A(\lambda) + \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} d\lambda \partial_\lambda \beta(\lambda) \\ &= \phi + \beta(\lambda_f) - \beta(\lambda_i). \end{aligned} \quad (4.17)$$

A condição $|u_{\lambda_i}\rangle = |u_{\lambda_f}\rangle$ implica diretamente que $|\tilde{u}_{\lambda_i}\rangle = |\tilde{u}_{\lambda_f}\rangle$, de forma que tem-se então

$$\begin{aligned} |\tilde{u}_{\lambda_f}\rangle &= |\tilde{u}_{\lambda_i}\rangle \\ \implies e^{i\beta(\lambda_f)} |u_{\lambda_f}\rangle &= e^{i\beta(\lambda_i)} |u_{\lambda_i}\rangle \\ \implies e^{i\beta(\lambda_f)} &= e^{i\beta(\lambda_i)} \\ \implies e^{i[\beta(\lambda_f) - \beta(\lambda_i)]} &= 1 \implies \beta(\lambda_f) - \beta(\lambda_i) = 2\pi m, \end{aligned}$$

onde m é um número inteiro. Desta forma, a fase de Berry fica invariante a uma transformação de gauge, exceto por um termo $2\pi m$:

$$\tilde{\phi} = \phi + 2\pi m. \quad (4.18)$$

A teoria acima pode ser facilmente generalizada para o caso de múltiplas dimensões. Começando a análise com um sistema 2D, pode-se definir o estado $|u_\lambda\rangle$ que dependem de um conjunto de parâmetros $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_x, \lambda_y)$. Neste caso, a conexão de Berry também fica definida por um vetor 2D $\mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda}) = (A_x, A_y)$, onde

$$A_\mu(\boldsymbol{\lambda}) = \langle u_\lambda | i\partial_\mu u_\lambda \rangle, \quad (4.19)$$

sendo $\mu = \{x, y\}$ e $\partial_\mu = \partial/\partial\lambda_\mu$. Assim, a fase de Berry pode ser escrita como uma integral de linha em torno de um circuito fechado P no espaço dos parâmetros:

$$\phi = \oint_P d\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda}). \quad (4.20)$$

Uma definição importante que surge a partir da Eq. (4.20), é a chamada *curvatura de Berry* $\Omega(\boldsymbol{\lambda})$, que pode ser entendida como sendo a fase de Berry por unidade de área no espaço (λ_x, λ_y) . Matematicamente, a curvatura de Berry é escrita no espaço dos parâmetros como

$$\Omega(\boldsymbol{\lambda}) = \partial_x A_y - \partial_y A_x. \quad (4.21)$$

Usando o teorema de Stokes, podemos mostrar que o fluxo da curvatura de Berry Φ através de uma superfície S limitada por uma curva P :

$$\Phi = \int_S dS \Omega(\boldsymbol{\lambda}) = \oint_P d\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda}). \quad (4.22)$$

Em um sistemas 3D, a curvatura de Berry $\boldsymbol{\Omega}(\boldsymbol{\lambda})$ pode ser escrita como o rotacional da conexão de Berry:

$$\boldsymbol{\Omega}(\boldsymbol{\lambda}) = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda}). \quad (4.23)$$

Observe que diferente da conexão de Berry, a curvatura de Berry é invariante a uma transformação de gauge, pois se considerarmos uma transformação de gauge na forma $|\tilde{u}_\lambda\rangle = e^{i\beta(\lambda)} |u_\lambda\rangle$, a conexão de Berry será alterada na forma $\tilde{\mathbf{A}} + \boldsymbol{\nabla}\beta(\boldsymbol{\lambda})$ e uma vez que o rotacional de um gradiente é zero, a Eq. (4.23) fica inalterada. Definindo $\hat{\mathbf{n}}$ como sendo um vetor unitário perpendicular à superfície S em cada ponto, a fase de Berry fica

$$\phi = \int_S dS \boldsymbol{\Omega}(\boldsymbol{\lambda}) \cdot \hat{\mathbf{n}} = \int_S dS \cdot \boldsymbol{\Omega}(\boldsymbol{\lambda}). \quad (4.24)$$

A análise da fase de Berry para os estados de Bloch na zona de Brillouin ocorre de forma direta. Neste caso fase de Berry associada a uma banda n fica

$$\phi_n = \oint d\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{k}), \quad (4.25)$$

onde a conexão de Berry fica definida como

$$A_{n\mu} = \langle u_{n\mathbf{k}} | i\partial_\mu u_{n\mathbf{k}} \rangle, \quad (4.26)$$

sendo $\partial_\mu = \partial/\partial k_\mu$, onde μ é um índice cartesiano, e $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ são os estados de Bloch. A relação-(4.26) pode também ser reescrita de forma equivalente como

$$\mathbf{A}_n = \langle u_{n\mathbf{k}} | i\boldsymbol{\nabla}_k u_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (4.27)$$

De forma semelhante podemos definir a curvatura de Berry como sendo

$$\Omega_{n,\mu\nu} = \partial_\mu A_{n\nu}(\mathbf{k}) - \partial_\nu A_{n\mu}(\mathbf{k}). \quad (4.28)$$

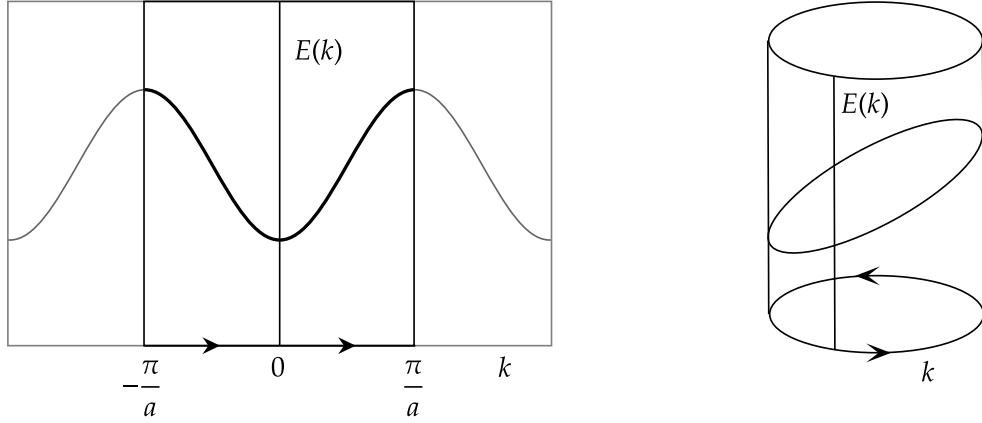


Figura 3 – À esquerda, estrutura de banda 1D, com a primeira ZB destacado em preto e a zona estendida mostrado em cinza. À direita, uma vista na qual a ZB é enrolado em um círculo e a estrutura da banda é plotada em um cilindro.

Assim a fase Berry para uma zona de Brillouin 2D, pode ser escrito como

$$\phi_n = \int_{\text{BZ}} d^2k \Omega_{n,xy}. \quad (4.29)$$

Comparando a Eq. (4.29) com a (4.7) podemos concluir que o número de Chern é então igual a fase de Berry dividido por 2π .

Observe que a fase de Berry como definida na Eq. (4.25) depende de qual caminho de integração é escolhido. Para o caso de um cristal 1D (com constante de rede a) temos apenas um caminho possível, aquele que circula a ZB. Como mostrado na Fig. 3 devido a estrutura de bandas periódica, onde temos uma banda de energia $E_n(k)$ como período $2\pi/a$, podemos pensar na primeira ZB unidimensional como uma banda de energia, na qual o eixo do vetor de onda k é enrolado em um círculo e a energia é plotada na superfície do cilindro resultante. Assim temos para sistemas unidimensionais a fase de Berry.

$$\phi_n = \oint_{\text{ZB}} dk A_n(k) = \oint_{\text{ZB}} dk \langle u_{nk} | i\partial_k u_{nk} \rangle. \quad (4.30)$$

Essa fase de Berry no contexto de sistemas unidimensionais, é muitas vezes chamada de fase de Zak, pois foi discutido por Zak em 1989 [28].

Normalmente, para calcular o fase de Berry de sistemas 1D não se usa a relação (4.30), e sim uma forma mais prática que consiste em discretizar a ZB em N intervalos iguais e calcular $|u_{nk_i}\rangle$, sendo $k_i = 2\pi i/N$ e $i = 0, \dots, N-1$, e então calcular a fase de Berry pela seguinte relação:

$$\phi_n = -\text{Im} \ln \left[\langle u_{nk_0} | u_{nk_1} \rangle \langle u_{nk_1} | u_{nk_2} \rangle \cdots \langle u_{nk_{N-1}} | e^{-i2\pi x/a} | u_{nk_0} \rangle \right], \quad (4.31)$$

onde no último fator usamos o teorema Bloch, na qual se tem que $|u_{nk_N}\rangle = e^{-i2\pi x/a} |u_{nk_0}\rangle$.

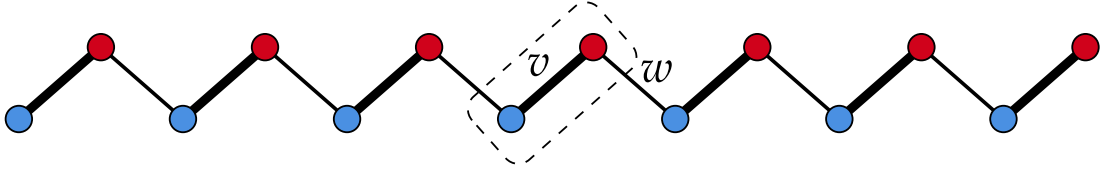


Figura 4 – Estrutura da cadeia dimerizada SSH. Os círculos azuis (vermelhos) representam sítios da sub-rede $A(B)$, enquanto que v representa os *hoppings* intracelular e w os *hopping* intercelular. Neste caso em especial temos uma rede aberta com 7 células unitárias.

4.2 O modelo SSH

4.2.1 O Hamiltoniano de *bulk*

O sistema topológico mais simples que podemos estudar é o modelo Su-Schrieffer-Heeger (SSH) [29], que é um modelo TB unidimensional que descreve uma cadeia dimerizada com amplitudes de *hopping* variáveis, como mostrado na Fig. 4. Originalmente proposto para descrever a cadeia de poliacetileno [15], no modelo SSH temos então uma cadeia de moléculas que formam duas sub-redes, A e B , onde denomina-se de v os *hoppings* intracelulares (entre átomos da mesma célula unitária) e de w os *hoppings* intercelulares (entre átomos de células unitárias diferentes). Nesta seção serão abordadas as propriedades topológicas do modelo SSH, baseado na análise feita por Ryu e Hatsugai [30].

O Hamiltoniano TB do modelo SSH para uma cadeia com N células unitárias é escrito na forma

$$H = v \sum_{m=1}^N b_m^\dagger a_m + w \sum_{m=1}^{N-1} a_{(m \bmod N)+1}^\dagger b_m + \text{h.c.}, \quad (4.32)$$

onde a_m (b_m) e $a_m^\dagger$ ($b_m^\dagger$) são operadores de criação e aniquilação de elétrons na sub-rede A (B) na m -ésima célula unitária, respectivamente. Ademais, $m \bmod N$ representa a condição de contorno periódica, e h.c. representa o hermitiano conjugado. Observe que no modelo SSH há a ausência do grau de liberdade de *spin*, de forma que se o quisermos aplicar a um sistema real deve-se utilizar duas cópias do Hamiltoniano (4.32). Neste trabalho será considerado apenas uma única cópia deste Hamiltoniano.

O Hamiltoniano da Eq. (4.32) pode ser solucionado aplicando-se a transformada de Fourier. Seja a distância espacial entre dois átomos pertencentes à mesma sub-rede igual a $a = 1$, a transformada de Fourier dos operadores em (4.32) é dada por

$$a_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikm} \alpha_k, \quad (4.33a)$$

$$b_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikm} \beta_k, \quad (4.33b)$$

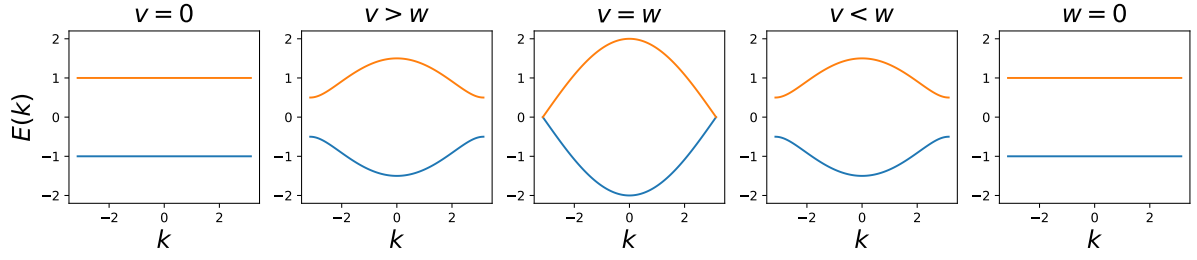


Figura 5 – Dispersão das bandas do SSH para diferentes parâmetros de *hoppings*.

para $k \in \{\delta_k, 2\delta_k, 3\delta_k, \dots, N\delta_k\}$ com $\delta_k = 2\pi/N$. Aplicando-se as Eqs. (4.33a) e (4.33b) de volta ao Hamiltoniano (4.32), obtemos:

$$H = \sum_k (v + we^{ik}) \beta_k^\dagger \alpha_k + \sum_k (v + we^{-ik}) \alpha_k^\dagger \beta_k. \quad (4.34)$$

Definindo o *spinor* $\Psi_k^\dagger = (\alpha_k^\dagger \ \beta_k^\dagger)$, podemos reescrever a Eq. (4.34) na forma

$$H = \sum_k \Psi_k^\dagger h_k \Psi_k, \quad (4.35)$$

onde temos

$$h_k = \begin{pmatrix} 0 & v + we^{-ik} \\ v + we^{ik} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.36)$$

Usando a equação característica, pode-se encontrar os autovalores da Eq. (4.36):

$$\det \begin{pmatrix} -E & v + we^{-ik} \\ v + we^{ik} & -E \end{pmatrix} = 0, \quad (4.37)$$

$$\implies E = \pm |v + we^{-ik}| = \pm \sqrt{v^2 + w^2 + 2vw \cos k}. \quad (4.38)$$

Na Fig. 5, é apresentada a dispersão de energia do modelo SSH para diferentes valores de v e w .

4.2.2 Estados de borda do SSH

Um resultado bastante importante que se pode verificar do Hamiltoniano (4.36) é que esse satisfaz a condição $\sigma_y h_k \sigma_y = -h_k^*$, sendo σ_y uma das matrizes de Pauli, como pode-se ver a seguir (onde $\Delta_k = v + we^{-ik}$)

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \Delta_k \\ \Delta_k^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i\Delta_k & 0 \\ 0 & -i\Delta_k^* \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -\Delta_k^* \\ -\Delta_k & 0 \end{pmatrix} = -h_k^*. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Esse tipo de simetria é chamada de *simetria partícula-buraco*. Uma consequência direta da simetria partícula-buraco é que os autovalores E e $-E$ sempre aparecem como um par para cada k . Podemos confirmar isso usando o Hamiltoniano na base dos seus autovetores, como mostrado a seguir:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -iE_1 \\ iE_2 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} E_2 & 0 \\ 0 & E_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E_1 & 0 \\ 0 & -E_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Do resultado (4.40) podemos verificar então que $E_1 = -E_2$. Esse resultado pode ser observado novamente na Fig. 5, onde verifica-se claramente uma simetria tipo espelho entre as bandas de valência e as de condução.

Voltando para o Hamiltoniano (4.36), uma vez que este representa um modelo de duas bandas, pode ser escrito como uma combinação das matrizes de Pauli junto com a matriz identidade 2×2 . Para um caso geral temos

$$\begin{pmatrix} \epsilon_0 + \xi_k & \Delta_k \\ \Delta_k^* & \epsilon_0 - \xi_k \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \text{Re } \Delta_k \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \text{Im } \Delta_k \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + \xi_k \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (4.41)$$

onde ϵ_0 é a energia orbital e ξ_k é o termo de *spin*-órbita. Para o caso do SSH temos tanto $\epsilon_0 = 0$ quanto $\xi_k = 0$, e $\Delta_k = v + we^{-ik}$. A Eq. (4.41) para o caso de $\epsilon_0 = 0$ pode ser então reescrita na forma

$$h_k = \mathbf{R}(k) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (4.42)$$

onde $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ e $\mathbf{R}(k) = (\text{Re } \Delta_k, -\text{Im } \Delta_k, \xi_k)$, sendo que para o SSH tem-se então

$$\mathbf{R}(k) = (v + w \cos k, w \sin k, 0) \in \mathbb{R}^3. \quad (4.43)$$

Comparando as Eqs. (4.38) e (4.43), pode-se facilmente observar então que, para o modelo SSH (isto é, $\xi_k = 0$), temos

$$E = \pm |\mathbf{R}(k)|. \quad (4.44)$$

A origem $\mathcal{O} \in \mathbb{R}^3$ corresponde ao ponto em que o *gap* fecha ($|\mathbf{R}(k)| = 0$). Observe que para cada valor de k existe uma correspondência de um para um entre $\mathbf{R}(k)$ e o Hamiltoniano h_k , de forma que pode-se identificar um *loop* ℓ^1 no espaço $\mathbb{R}^3$ gerado por $\mathbf{R}(k)$, como sendo equivalente ao Hamiltoniano H . Portanto, tal loop contém todas as propriedades eletrônicas do sistema que está sendo analisado. Observe que um *loop* específico é determinado pelos valores específicos tomados por v e w no modelo SSH.

¹ Estamos assumindo aqui que ℓ está em um plano contendo a origem.

Assim, um certo conjunto de *loops* conectados adiabaticamente, com certas propriedades topológicas, define uma família de hamiltonianos que compartilham as mesmas propriedades topológicas. Como, por exemplo, ter estados de borda com propriedades especiais. Será denominado $H[\ell]$ o Hamiltoniano correspondente a um *loop* ℓ específico.

Iremos agora investigar a existência de estados de borda no sistema estudado. Para tal, precisamos truncar o Hamiltoniano $H[\ell]$ de alguma forma (em outras palavras, criar bordas). Uma forma de fazer isso seria quebrar a condição de contorno periódica do Hamiltoniano. Nos referiremos a esse Hamiltoniano como $H^{\text{bordas}}[\ell, e]$, sendo e a prescrição para gerar bordas. A estratégia para investigar a existência de estados de borda seria considerar um Hamiltoniano especial $H^{\text{bordas}}[\ell_c, e]$ para o qual sabemos que, por causa de uma propriedade de simetria, ele tem estados de borda de energia zero, e então mostrar que tal Hamiltoniano pode ser continuamente deformado em nosso Hamiltoniano de interesse.

Seja $H^{\text{bordas}}[\ell^*, e_c]$ um Hamiltoniano com uma prescrição específica e_c para criar bordas, e seja $|\ell^*, E, p\rangle$, onde $p = L(R)$, um estado na borda esquerda (direita), e ℓ^* representa um *loop* no plano XY . Assumimos que esses estados de borda possuem suas energias localizadas dentro do *gap* e que se localizam em cada uma das extremidades da amostra para um sistema infinito. Dado isso, demonstraremos o seguinte teorema:

Teorema 1. *Se $H^{\text{bordas}}[\ell^*, e_c]$ tem um estado de borda com energia diferente de zero $|\ell^*, E \neq 0, p\rangle$, também tem um estado $|\ell^*, -E, p\rangle$, que se localiza na mesma borda com energia oposta.*

Demonstração. Primeiramente, para demonstrar essa afirmação, precisamos promover a simetria partícula-buraco para a simetria quiral. Dizemos que um Hamiltoniano possui simetria quiral se este satisfaz [29]

$$\Gamma H \Gamma = -H \quad (4.45)$$

onde Γ é um operador hermitiano unitário, isto é $\Gamma^\dagger \Gamma = \Gamma^2 = 1$. Γ também satisfaz a condição de ser local, ou seja, uma vez que se assume que o sistema é constituído por células unitárias, os elementos da matriz de Γ entre sítios de diferentes células unitárias são nulos [29]. Em outras palavras, a aplicação de Γ a um auto estado do Hamiltoniano não “mistura sítios”, isto é, não gera combinações lineares de sítios em células unitárias diferentes.

Dito isso, mostremos que o espectro de um Hamiltoniano com simetria quiral é simétrico ao redor da origem. Seja $|\psi_n\rangle$ um autoestado com energia E , temos

$$H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \implies H \Gamma |\psi_n\rangle = -\Gamma H |\psi_n\rangle = -\Gamma E_n |\psi_n\rangle = -E_n \Gamma |\psi_n\rangle. \quad (4.46)$$

Portanto, para $E \neq 0$, $|\ell^*, E, p\rangle$ e $\Gamma |\ell^*, E, p\rangle = |\ell^*, -E, p\rangle$ são autoestados com energias E_n e $-E_n$, respectivamente. Porém como a simetria quiral é local (veja acima), estes estados devem se localizar na mesma borda. $\square$

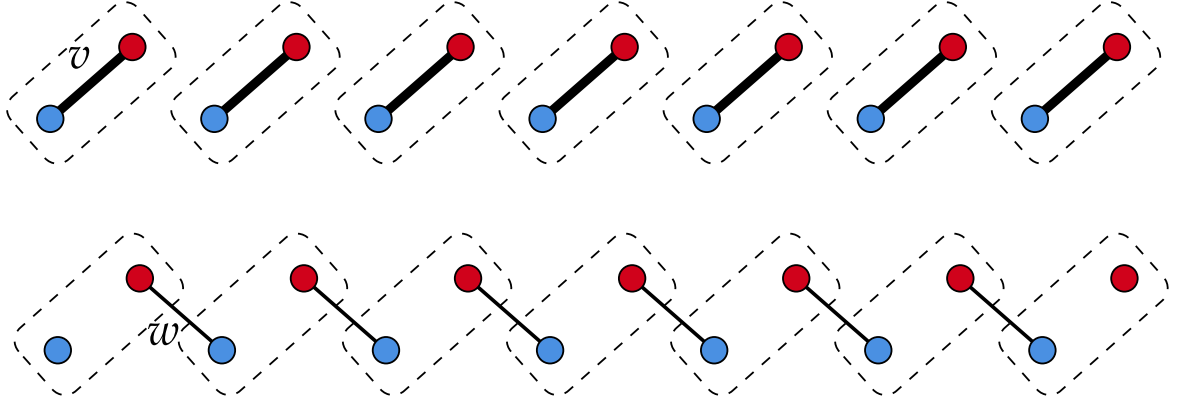


Figura 6 – Em cima: rede SSH completamente dimerizada para o caso que os *hoppings* intercelular w são nulos. Embaixo: rede SSH completamente dimerizada para o caso que os *hoppings* intracelular v são nulos. Observe no segundo caso temos um sítio isolado em cada borda, que hospedam energia zero.

Vamos agora considerar um *loop* específico ℓ_c como sendo um círculo no plano XY e vamos analisar uma *deformação contínua* desse *loop* até o *loop* ℓ^* , para provar o seguinte teorema:

Teorema 2. $H^{\text{bordas}}[\ell^*, e_c]$ tem pelo menos um par de estados de borda com energia zero.

Demonstração. Seja um *loop* ℓ_c descrito por $\mathbf{R}(k) = (\cos k, \sin k, 0)$. Tal *loop* corresponde a um sistema com os *hoppings* intracelular $v = 0$ e os *hoppings* intercelular $w = 1$, de forma que a cadeia se transforma em uma série de dímeros desconectados. Como mostrado na Fig. 6, cada dímero é compartilhado entre duas células unitárias vizinhas. Neste caso, podemos restringir nosso Hamiltoniano a um dímero apenas, que consiste na superposição de um estado de energia $E = +1$ com um estado de energia $E = -1$. Temos portanto

$$H \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|m, B\rangle \pm |m+1, A\rangle) \right] = \pm \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|m, B\rangle \pm |m+1, A\rangle) \right], \quad (4.47)$$

sendo $m = 1, \dots, N-1$.

Observe, no entanto, que para esta situação temos mais autoestados de energia, que são os estados $|1, A\rangle$ e $|N, B\rangle$. Como estes estados não formam um dímero, como evidenciado novamente na Fig. 6, e o modelo SSH não admite potenciais de sítio, cada um desses estados de borda têm energia zero.

Podemos agora deformar ℓ_c em ℓ^* sem passar pela origem. Ao fazer isso as energias passam a adquirir dispersão, no entanto ao invocar o Teorema 1, podemos garantir que os estados $|\ell^*, 0, L\rangle$ e $|\ell^*, 0, R\rangle$ se mantenham com energia nula, pois se os mesmos adquirissem

uma $E \neq 0$ deveria existir um estado quiral “parceiro” com energia $-E$. Como isso não é possível, o estado se mantém com energia zero². $\square$

Observe que durante a deformação contínua de ℓ_c para ℓ^* , estados de borda podem migrar do *bulk* para um estado de energia zero nas bordas. Tais estados no entanto aparecerão sempre em pares, um estado $|\ell^*, E, p\rangle$ e um estado $|\ell^*, -E, L\rangle$, devido novamente o Teorema 1. Logo, podemos afirmar que o Hamiltoniano $H^{\text{bordas}}[\ell^*, e_c]$ possui um número ímpar de estados de borda com energia nula.

Por fim, temos o terceiro teorema:

Teorema 3. *Para uma prescrição e^* que respeita a simetria quiral, $H^{\text{bordas}}[\ell^*, e^*]$ possui pelo menos um par de estados de energia zero.*

Demonstração. Na demonstração anterior, não nos restringimos a uma prescrição de borda que respeita a simetria quiral, porém, podemos considerar a seguir modificar adiabaticamente e_c em um prescrição de borda e^* que respeita a simetria quiral, dando origem a um novo Hamiltoniano perturbado. Na medida em que a prescrição modificada não quebra a simetria quiral, o Hamiltoniano perturbado também suporta estados de borda de energia zero, uma vez que perturbações nas bordas não colapsam o *gap* de energia. $\square$

4.2.3 Winding number do modelo SSH

Considerando novamente o Hamiltoniano na forma (4.42), podemos afirmar que $\mathbf{R}(k)$ se restringe ao plano XY , uma vez que

$$\sigma_z h_k \sigma_z = -h_k. \quad (4.48)$$

À medida que k varre a zona de Brillouin, $\mathbf{R}(k)$ descreve um caminho fechado no plano XY sem passar pelo ponto $\mathbf{R}(k) = 0$, com o qual teríamos um condutor. Contando o número de vezes que o vetor $\mathbf{R}(k)$ circula em torno da origem obtemos o *winding number*.

O *winding number* do modelo SSH pode ser calculado da seguinte forma: seja $d\phi$ uma variação infinitesimal do ângulo varrido por $\mathbf{R}(k)$ em um intervalo $d\mathbf{R}$. Seja o vetor unitário $\tilde{\mathbf{R}}(k)$ definido como

$$\tilde{\mathbf{R}}(k) = \frac{\mathbf{R}(k)}{|\mathbf{R}(k)|}. \quad (4.49)$$

Temos então que

$$d\phi = \left| \tilde{\mathbf{R}}(k) \times d\tilde{\mathbf{R}}(k) \right| = \left| \tilde{\mathbf{R}}(k) \times dk \frac{d}{dk} \tilde{\mathbf{R}}(k) \right| = dk \left[\tilde{\mathbf{R}}(k) \times \frac{d}{dk} \tilde{\mathbf{R}}(k) \right]_z, \quad (4.50)$$

² É importante lembrar que como a simetria quiral atua localmente, não se pode afirmar que esses pares de estados são seus próprios parceiros quirais, uma vez que cada estado se localiza em uma borda diferente.

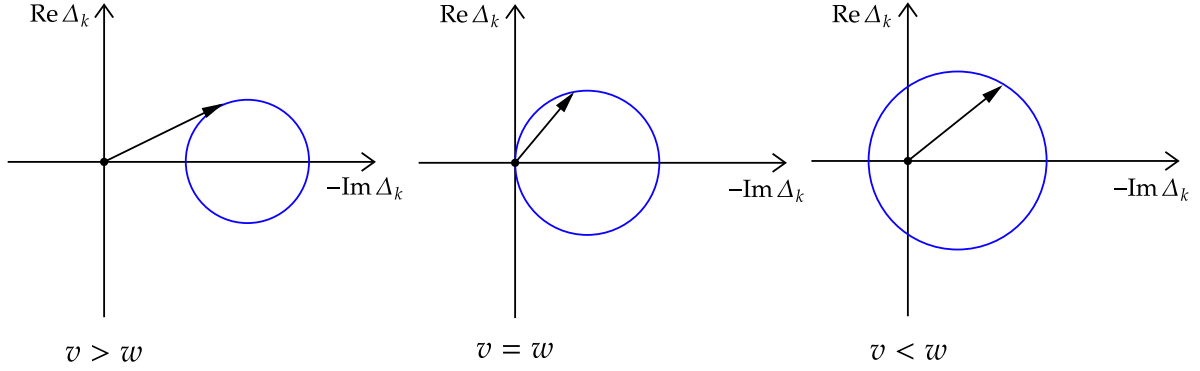


Figura 7 – Caminho descrito pelo vetor $\mathbf{R}(k)$ ao longo da zona de Brillouin (curva azul) para diferentes parâmetros de *hoppings* v e w .

onde, no último passo, usamos o fato que, como $\tilde{\mathbf{R}}(k)$ possui apenas componentes x e y , o vetor $\tilde{\mathbf{R}}(k) \times d\tilde{\mathbf{R}}(k)$ possui apenas componente z . Considerando novamente um Hamiltoniano quiral no formato

$$h_k = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_k \\ \Delta_k^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.51)$$

podemos reescrever o *winding number* em uma forma mais simples. Definindo $z = |\Delta_k|e^{i \arg \Delta_k}$ e usando o Teorema de Cauchy, podemos reescrever o *winding number* como

$$\nu = \frac{1}{2\pi i} \oint d\phi = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} dk \frac{d}{dk} \ln \Delta_k. \quad (4.52)$$

Na Fig. (7) são apresentadas as curvas que o vetor $\mathbf{R}(k)$ descreve no plano XY para diferentes parâmetros do modelo SSH. Observe que para casos triviais, quando o *hopping* intracelular v é maior que o *hopping* intercelular w , o vetor $\mathbf{R}(k)$ descreve uma curva fechada sem incluir a origem dentro da curva. Quando temos $v = w$, caso em que o *gap* fecha, a curva passa pela origem. Por fim, para o caso topologicamente não trivial, quando temos $v < w$, a origem se encontra dentro da curva descrita por $\mathbf{R}(k)$ e portanto o *winding number* é igual a 1.

Para um sistema com mais de duas bandas, o termo Δ_k se transforma em uma matriz. Nessa situação, o *winding number* é dado por [31, 32]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} dk \frac{d}{dk} \ln \det \Delta_k. \quad (4.53)$$

5 Propriedades Topológicas das Nanofitas de Grafeno

5.1 Nanofitas de grafeno

5.1.1 Estrutura eletrônica do grafeno

O grafeno é um camada única de grafite cuja estrutura é arranjada no formato favo de mel (do inglês *honeycomb*) 2D, consistindo de duas sub-redes não equivalentes, rotuladas de A e B (de forma análoga ao SSH). No grafeno, cada átomo de carbono faz uma ligação covalente com três carbonos adjacentes, restando apenas um elétron ‘livre’ (por átomo de Carbono), que é responsável pelas propriedades eletrônicas do grafeno. Tais elétrons formam ligações tipo π , resultando em uma estrutura de bandas bastante particular próximo ao nível de Fermi. Uma vez que a rede favo de mel não é uma rede de Bravais, a estrutura cristalina do grafeno consiste em uma rede triangular com uma base de dois átomos. Os vetores primitivos desta rede triangular são

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}), \quad (5.1)$$

onde $a = 0.142$ nm é a distância entre dois átomos de carbono adjacentes. Usando a relação $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{i,j}$, podemos escrever os vetores da rede recíproca como

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}); \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}), \quad (5.2)$$

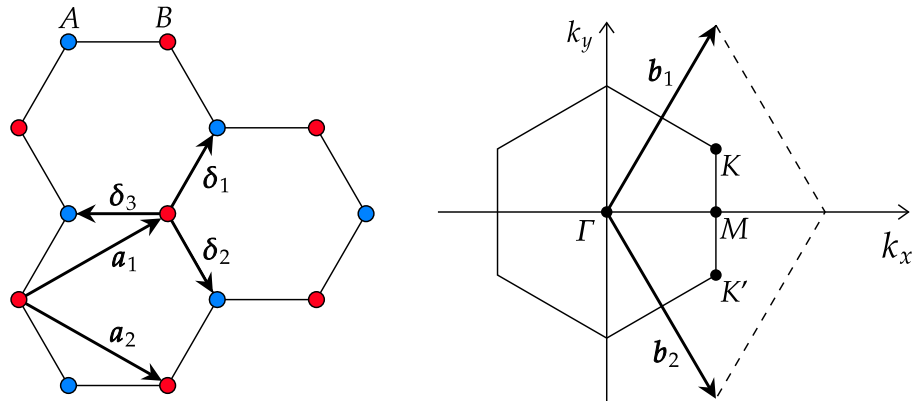


Figura 8 – Painel esquerdo: estrutura cristalina do grafeno, formada por duas sub-redes (pontos azuis e amarelos), onde $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ são os vetores primitivos e δ_i são os vetores que ligam cada átomo aos seus primeiros vizinhos próximos. Painel direito: vetores da rede recíproca ($\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$), a primeira zona de Brillouin, e os pontos de Dirac ($\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$).

Os vetores conectando um Carbono a seus primeiros vizinhos são

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}); \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}); \quad \boldsymbol{\delta}_3 = a (-1, 0). \quad (5.3)$$

A estrutura cristalina do grafeno, junto com a primeira zona de Brilloin são mostrados na Fig. 8. Note que na primeira zona de Brillouin existem dois pontos não-equivalente de alta simetria e quiralidade oposta, os pontos $\mathbf{K}$ e $\mathbf{K}'$, que são chamados de pontos de Dirac [33]. Tais pontos são responsáveis por diversas propriedades eletrônicas do grafeno, como o efeito *spin*-Hall quântico [34].

Portanto, o Hamiltoniano do grafeno pode ser escrito na seguinte forma (usando segunda quantização):

$$H = -t \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{i=1}^3 b_{\mathbf{R}_A + \boldsymbol{\delta}_i}^\dagger a_{\mathbf{R}_A} + \text{h.c.}, \quad (5.4)$$

onde $a_{\mathbf{R}_A}^\dagger$ ($b_{\mathbf{R}_B}^\dagger$) cria, e $a_{\mathbf{R}_A}$ ($b_{\mathbf{R}_B}$) aniquila um elétron no sítio $\mathbf{R}_A$ ($\mathbf{R}_B = \mathbf{R}_A + \boldsymbol{\delta}_i$) da sub-rede A (B). Assim como fizemos para chegar na Eq. (4.34) a partir da Eq. (4.32), podemos solucionar o Hamiltoniano (5.4) aplicando a transformada de Fourier aos operadores de criação e aniquilação

$$a_{\mathbf{R}_A} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \alpha_{\mathbf{k}}, \quad (5.5a)$$

$$b_{\mathbf{R}_B} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \beta_{\mathbf{k}}, \quad (5.5b)$$

onde N é o número de células unitárias e $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$. Isso leva ao Hamiltoniano

$$H = -t \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_i} \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + \text{h.c.} \quad (5.6)$$

Definindo o *spinor* $\Psi^\dagger = (\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \ \beta_{\mathbf{k}}^\dagger)$, pode-se reescrever o Hamiltoniano (5.6) na seguinte forma matricial

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \Psi^\dagger h(\mathbf{k}) \Psi, \quad (5.7)$$

onde $h(\mathbf{k})$ é dado por

$$h(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

sendo

$$f(\mathbf{k}) = -t \sum_{i=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_i}. \quad (5.9)$$

Finalmente, diagonalizando a matriz (5.8), obtém-se a dispersão de energia dada por $E_{\pm} = \pm |f(\mathbf{k})|$, a qual, após algumas manipulações, pode ser simplificada para a forma

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3}{2} k_x a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right)}. \quad (5.10)$$

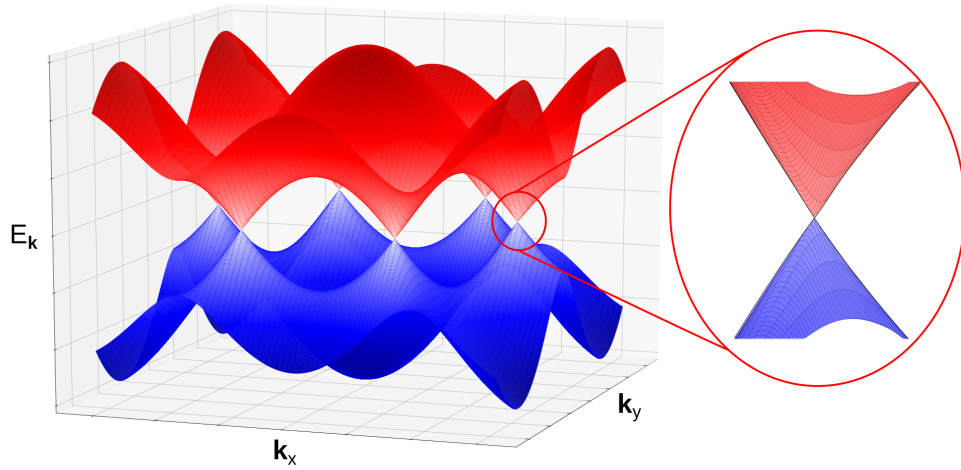


Figura 9 – Dispersão de energia do grafeno. Note os pontos de Dirac onde a banda de condução toca a banda de valência.

A dispersão das bandas de energia do grafeno é mostrada na Fig. 9. Observe que há dois pontos em que a banda de valência toca a banda de condução, que são exatamente os pontos de Dirac. Como visto no ‘zoom’ à direita, a baixas energias, a dispersão dos elétrons varia linearmente, descrevendo um cone, chamado de *cone de Dirac*. Nesse regime, o elétron se comporta como uma partícula sem massa [35].

5.1.2 Nanofitas de grafeno

Se fizermos um corte em uma folha de grafeno a fim de obter uma fita, obteremos então o que chamamos de nanofita de grafeno (GNR¹). As propriedades eletrônicas das GNRs dependem diretamente do formato da suas bordas. Existem dois tipos especiais de bordas nas quais a maior parte das pesquisas em GNRs são desenvolvidas: as nanofitas de grafeno *armchair* (AGNR, em inglês) e as nanofitas de grafeno *zigzag* (ZGNR, em inglês), cuja estrutura é mostrada na Fig. 10. Para propósito deste trabalho, discutiremos apenas as propriedades das fitas *armchair*.

O Hamiltoniano TB (no espaço real) das fitas AGNRs é dado por [36]

$$H = -t \sum_l \left[\sum_{m \in \text{ímpar}} a_l^\dagger(m) b_{l-1}(m) + \sum_{m \in \text{par}} a_l^\dagger(m) b_l(m) \right] - t \sum_l \sum_{m=1}^{N-1} \left[b_l^\dagger(m+1) a_l(m) + a_l^\dagger(m+1) b_l(m) \right] + \text{h.c.}, \quad (5.11)$$

onde N é a largura da AGNR (denotada N -AGNR), e $a_l^\dagger(m)$ ($b_l^\dagger(m)$) é um operador de criação para um elétron em um sítio da sub-rede A (B), linha, m e na l -ésima célula unitária. Podemos resolver a equação acima da mesma forma que resolvemos os Hamiltonianos

¹ do inglês, *graphene nanoribbon*

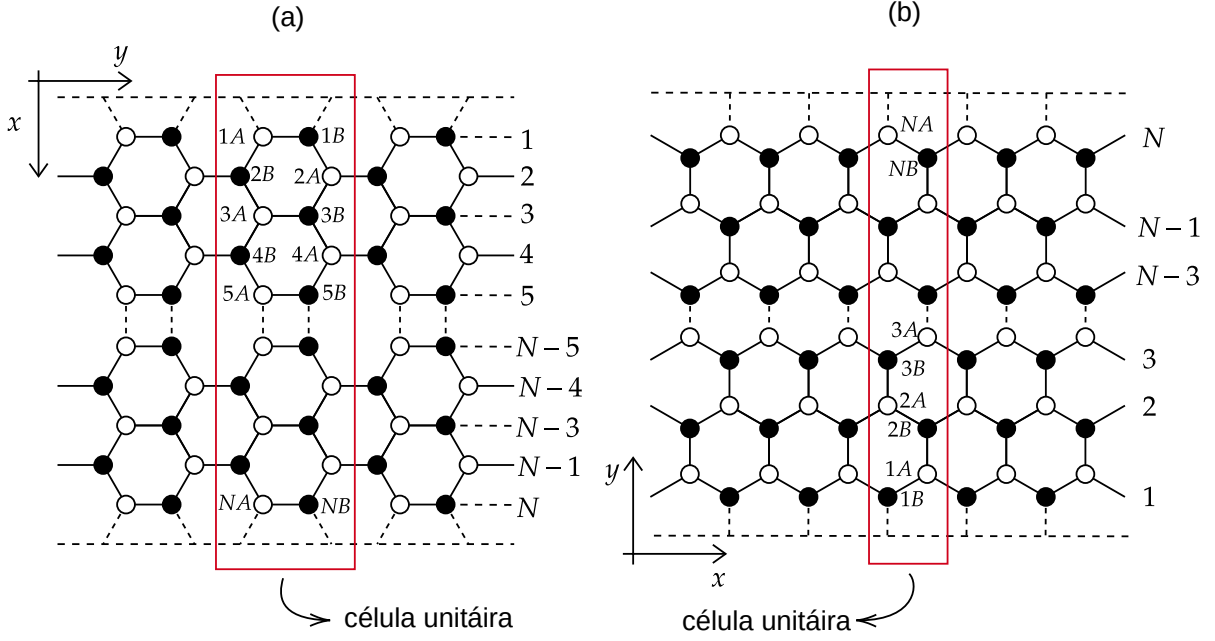


Figura 10 – Estrutura de nanofitas de grafeno com a) bordas *armchair* e b) bordas *zigzag*. Os retângulos tracejados definem as células unitárias; N define a largura das nanofitas.

(4.32) e (5.4), tomando a transformada de Fourier dos operadores de criação e aniquilação $a_l(m)$ e $b_l(m)$

$$a_l(m) = \frac{1}{\sqrt{L_y}} \sum_k e^{iky_{l,mA}} \alpha_k(m), \quad (5.12a)$$

$$b_l(m) = \frac{1}{\sqrt{L_y}} \sum_k e^{iky_{l,mB}} \beta_k(m), \quad (5.12b)$$

onde $y_{l,mA}$ e $y_{l,mB}$ representam respectivamente as coordenadas y (veja a Fig. 10) de um orbital localizado na célula l , linha m e sub-rede A ou B .

Aplicando as Eqs. (5.12a) e (5.12b) no primeiro termo da Eq. (5.11), temos

$$\begin{aligned} h_1 &= -t \sum_l \left\{ \sum_{m \in \text{ímpar}} a_l^\dagger(m) b_{l-1}(m) + \sum_{m \in \text{par}} a_l^\dagger(m) b_l(m) \right\} \\ &= -\frac{t}{L_y} \sum_l \left\{ \sum_{m \in \text{ímpar}} \left[\sum_{k',k} e^{-ik'y_{l,mA}} e^{iky_{l-1,mB}} \alpha_{k'}^\dagger(m) \beta_k(m) \right] \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m \in \text{par}} \left[\sum_{k',k} e^{-ik'y_{l,mA}} e^{iky_{l,mB}} \alpha_{k'}^\dagger(m) \beta_k(m) \right] \right\} \\ &= -\frac{t}{L_y} \sum_l \sum_{m=1}^N \left[\sum_{k',k} e^{-iy_{l,mA}(k'-k)} e^{-ika_T/3} \alpha_{k'}^\dagger(m) \beta_k(m) \right], \end{aligned} \quad (5.13)$$

onde, na última linha, usamos o fato de que podemos escrever $y_{l-1,mB} = y_{l,mA} - a_T/3$ (m ímpar), e $y_{l,mB} = y_{l,mA} - a_T/3$ (m par) onde a_T é a extensão da célula unitária ao longo

do eixo x . Usando a relação

$$\sum_l e^{-iy_{l,m}\xi(k'-k)} = L_y \delta_{k',k}, \quad \xi = A, B, \quad (5.14)$$

na Eq. (5.13), obtemos

$$h_1 = -t \sum_k \sum_{m=1}^N e^{-ika_T/3} \alpha_k^\dagger(m) \beta_k(m). \quad (5.15)$$

Podemos fazer o mesmo processo para o segundo termo da Eq. (5.11):

$$\begin{aligned} h_2 &= -t \sum_l \sum_{m=1}^{N-1} \left\{ b_l^\dagger(m+1) a_l(m) + a_l^\dagger(m+1) b_l(m) \right\} \\ &= -\frac{t}{L_y} \sum_l \sum_{m=1}^{N-1} \left\{ \left[\sum_{k',k} e^{-ik' y_{l,(m+1)B}} e^{ik y_{l,mA}} \beta_{k'}^\dagger(m+1) \alpha_k(m) \right] \right. \\ &\quad \left. + \left[\sum_{k',k} e^{-ik' y_{l,(m+1)A}} e^{ik y_{l,mB}} \alpha_{k'}^\dagger(m+1) \beta_k(m) \right] \right\} \\ &= -\frac{t}{L_y} \sum_l \sum_{m=1}^{N-1} \sum_{k',k} \left\{ e^{-iy_{l,(m+1)B}(k'-k)} e^{-ika_T/6} \beta_{k'}^\dagger(m+1) \alpha_k(m) \right. \\ &\quad \left. + e^{-iy_{l,(m+1)A}(k'-k)} e^{ika_T/6} \alpha_{k'}^\dagger(m+1) \beta_k(m) \right\}, \quad (5.16) \end{aligned}$$

onde usamos desta vez $y_{l,mA} = y_{l,(m+1)B} - a_T/6$ e $y_{l,mB} = y_{l,(m+1)A} + a_T/6$. Aplicando novamente a relação (5.14), obtemos

$$h_2 = -t \sum_k \sum_{m=1}^{N-1} \left[e^{-ika_T/6} \beta_k^\dagger(m+1) \alpha_k(m) + e^{ika_T/6} \alpha_k^\dagger(m+1) \beta_k(m) \right]. \quad (5.17)$$

Definindo a unidade de distância $a_T = 1$ obtemos o Hamiltoniano

$$\begin{aligned} H &= -t \sum_k \sum_{m=1}^N e^{-ik/3} \alpha_k^\dagger(m) \beta_k(m) \\ &\quad - t \sum_k \sum_{m=1}^{N-1} \left[e^{-ik/6} \beta_k^\dagger(m+1) \alpha_k(m) + e^{ik/6} \alpha_k^\dagger(m+1) \beta_k(m) \right] + \text{h.c.} \quad (5.18) \end{aligned}$$

Na Fig. 11 é mostrada a estrutura de bandas para AGNRs com diferentes larguras. Observe que, dependendo da largura, o sistema pode ser metálico ou semicondutor. Seja p um número inteiro, temos que uma AGNR será semicondutora se $N = 3p$ ou $N = 3p + 1$, e será metálica se $N = 3p + 2$.

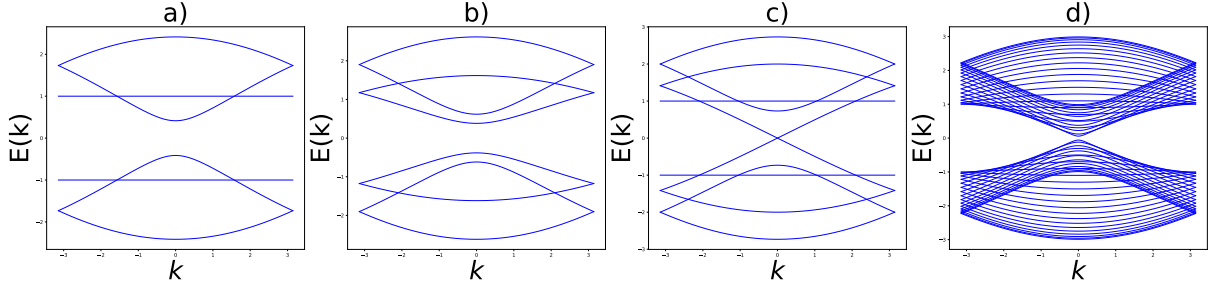


Figura 11 – Estrutura de bandas para diferentes N-AGNRs: a) $N = 3$, b) $N = 4$, c) $N = 5$, d) $N = 30$.

5.2 Estados de Junções entre Nanofitas

5.2.1 Estados de borda e de junções das fitas AGNRs

Como vimos na seção 4.2.2, a existência de estados de borda em uma rede com simetria quiral depende de um *winding number* ν diferente de zero. Um fato importante é que ν depende diretamente da definição da célula unitária [37]. Para entender melhor isso, tomemos o seguinte exemplo: seja um sítio da sub-rede B localizado na m -ésima linha da l -ésima célula unitária, o qual será rotulado como $B_{m,l}$. Uma forma de mudarmos a definição da célula unitária seria rotular este mesmo sítio como pertencendo agora à célula $(l - 1)$. Ao fazer isso, forçamos a matriz $h(k)$ a mudar para $h'(k)$ onde todos os elementos na coluna correspondente ao sítio $B_{m,l}$ são multiplicados por e^{-ik} enquanto todos os outros elementos permanecem inalterados. Consequentemente teremos $\det h'(k) = e^{-ik} \det h(k)$, e ao aplicarmos esse resultado na Eq. (4.53), obteremos $\nu' = \nu - 1$. No caso de movermos um sítio da sub-rede A para a esquerda, o ν' alteraria para $\nu + 1$. Detalhes podem ser encontrados na Ref. [37].

Fazendo isso sucessivamente, podemos sempre encontrar uma célula unitária com $\nu = 0$. Uma vez feito isso, de forma análoga ao que fizemos no Teorema 2 na seção 4.2.2, podemos cortar de forma contínua os *hoppings* intercelulares sem fechar o *gap*, uma vez que não teremos nenhuma transição de fase topológica.

Indo para as bordas, podemos criar bordas ao quebrar a condição de contorno periódica do sistema. Podemos afirmar que o número de estados de bordas com energia zero depende da terminação do sistema, uma vez que este depende diretamente da definição da célula unitária. O número de estados de bordas presente no sistema é igual a $|\nu|$ [29] sendo estes estados localizados em apenas uma das sub-redes nas bordas. Mais precisamente, se temos $\nu > 0$ teremos os estados de borda da esquerda apenas na sub-rede B enquanto os estados da borda à direita localizam-se apenas na sub-rede A , e o inverso para o caso $\nu < 0$.

Podemos verificar essa afirmação pela análise do seguinte caso: seja C uma definição

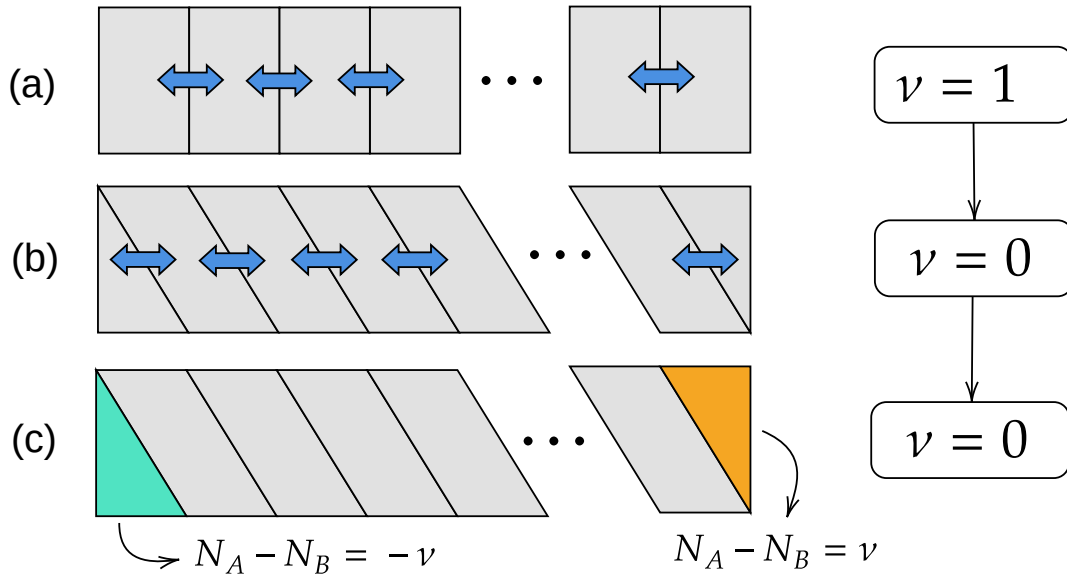


Figura 12 – (a) esquema genérico representando uma nanofita finita para o caso especial de $\nu = 1$, onde cada retângulo cinza representa uma célula unitária e as dupla setas azuis representam os *hoppings* intercelulares; (b) Modificação da célula unitária de forma a obter um valor de $\nu = 0$; (c) após desligarmos os *hoppings* intercelulares, obtemos duas regiões isoladas (ciano e laranja) com estados de borda.

de célula unitária cujo valor de ν é positivo. Como já vimos, se movermos ν sítios da sub-rede B para a esquerda obteremos uma nova célula unitária C' cujo valor de ν' é $\nu' = \nu - \nu = 0$. Na Fig. 12 é apresentado de forma esquemática todo esse processo. Ao fazer isso, teremos uma região incompleta entre o fim do sistema e o contorno de C' (região ciano na Fig. 12), sendo esta porção consistida de ν sítios da sub-rede B . Desligando os *hoppings* intercelulares agora, isolamos este setor do resto da fita. Um teorema muito importante afirma que em um sistema finito com simetria quiral temos $|N_A - N_B|$ modos de energia zero sendo que esses modos ocupam a sub-rede A para $N_A - N_B > 0$ e a sub-rede B para o caso contrário [38]. Uma vez que não estamos lidando com um sistema contendo impurezas ou desordem, podemos afirmar que temos $|N_A - N_B| = 0$ para as células C' isoladas. Porém o setor que isolamos tem $N_A = 0$ e $N_B = \nu$, resultando então ν modos de energia zero na sub-rede B localizados na borda esquerda. Uma vez que ao deslocar ν sítios da sub-rede B para a esquerda automaticamente desloca ν sítios da sub-rede A para a direita, e pelo mesmo argumento, teremos ν modos de energia zero exclusivamente na sub-rede A na borda direita. Se agora ligarmos novamente os *hoppings* intercelulares, pelo mesmo argumento usado no Teorema 2, estes estados se manterão uma vez que são protegidos pela simetria quiral. O caso para $\nu < 0$ sai direto ao fazermos todo o processo anterior no entanto deslocando $|\nu|$ sítios da sub-rede A para a esquerda.

Podemos estender este caso para prever a existência de estados de junções. Seja um

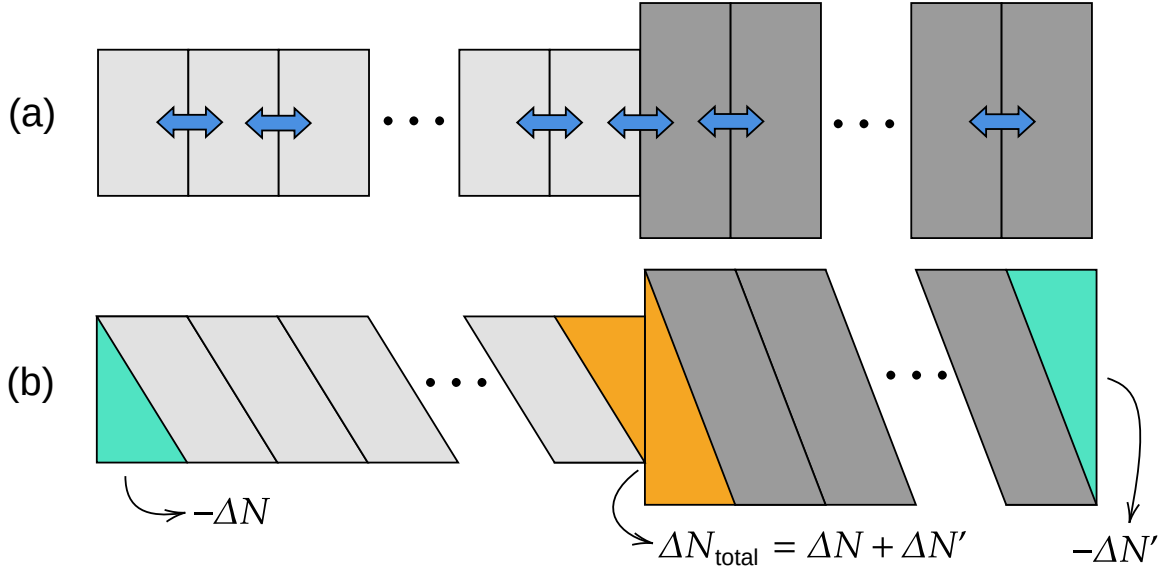


Figura 13 – (a) Esquema de duas nanofitas de espessuras diferentes formando um junção, sendo os retângulos cinzas representando as células unitárias e as setas duplas azuis representando os *hoppings* intercelulares; (b) esquema representando o sistema após a mudança da célula unitária e do desligamento dos *hoppings* intercelulares. Note a região laranja entre as junções.

fitas formada pela junção de duas fitas, M -AGNR e M' -AGNR, cujos respectivos valores do *windings numbers* são ν e ν' , repetimos o processo já descrito de mover sítios para formar uma célula unitária com *windings numbers* nulo e desligamos os *hoppings* intercelulares. Na Fig. 13 é mostrado um esquema que exemplifica esse processo. Fazendo isso, obteremos na junção duas regiões isoladas (triângulos laranja na Fig. 13), cada um com um valor de $\Delta N = N_A - N_B$. Podemos definir então o $\Delta N_{\text{total}} = \Delta N + \Delta N'$ como sendo o número total de estados de bordas na junção entre as fitas.

5.2.2 Cálculo do *winding number* para as fitas AGNR

A fim de calcular o *winding number* das fitas AGNR, precisamos primeiramente escrever o Hamiltoniano (5.18) na forma matricial, de forma análoga à Eq. (4.35), isto é

$$H = \sum_k \Psi_k^\dagger \mathcal{H} \Psi_k, \quad (5.19)$$

onde temos que

$$\Psi_k^\dagger = \left(\alpha_k^\dagger(1) \ \alpha_k^\dagger(2) \ \cdots \ \alpha_k^\dagger(N) \ \beta_k^\dagger(1) \ \beta_k^\dagger(2) \ \cdots \ \beta_k^\dagger(N) \right). \quad (5.20)$$

Usando esta ordem da base, a matriz Hamiltoniana fica na forma

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} 0 & h(k) \\ h^\dagger(k) & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.21)$$

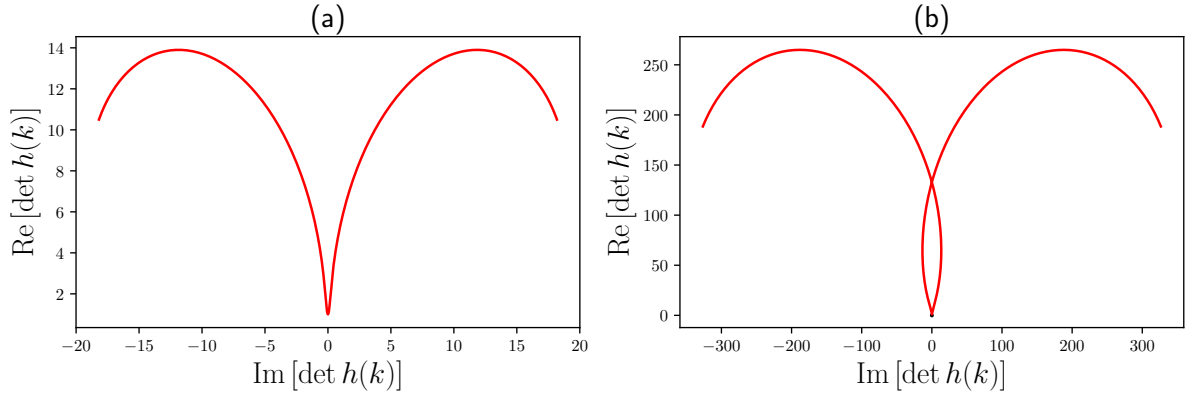


Figura 14 – (a) Curva de $\text{Re}[\det h(k)]$ em função de $\text{Im}[\det h(k)]$ para a fita 7-AGNR. (b) a mesma curva para a fita 13-AGNR. Em ambos os caso, como podemos observar, a curva não se fecha. Observe que na figura (b) a origem (ponto preto) não intersecta com a curva vermelha. Devido ao pequeno *gap* da fita 7-AGNR, a curva se aproxima bastante da origem, porém não passa por ela.

onde, para o caso das fitas AGNR, temos $h(k)$ como sendo uma matriz $N \times N$, cuja forma é dada por

$$h(k) = \begin{pmatrix} e^{ik/3} & e^{-ik/6} & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ e^{-ik/6} & e^{ik/3} & e^{-ik/6} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{-ik/6} & e^{ik/3} & e^{-ik/6} & \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & e^{-ik/6} & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & e^{ik/3} & e^{-ik/6} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & e^{-ik/6} & e^{ik/3} \end{pmatrix}. \quad (5.22)$$

O *winding number* das fitas AGNR pode ser então calculado através da Eq. (4.53), onde temos $\Delta_k = h(k)$. Observa-se imediatamente que o resultado falha para algumas fitas, resultando em um valor fracionado para *winding number*. Isso pode ser compreendido ao plotarmos a parte real de $\det h(k)$ em função de sua parte imaginária, afim de obter algo semelhante ao que obtemos na Fig. 7, para o modelo SSH. Na Fig. 14 podemos observar que a curva para as nanofitas 7-AGNR e 13-AGNR não fecham. Isso acontece devido à presença dos termos $e^{ik/3}$ e $e^{-ik/6}$ na matriz $h(k)$, o que faz com que o determinante de $h(k)$ não apresente periodicidade 2π .

Curiosamente, para outras fitas, como por exemplo 3-AGNR e 9-AGNR, podemos observar que a curva $\text{Re}[\det h(k)]$ vs. $\text{Im}[\det h(k)]$ se fecha, como pode ser observado na Fig. 15. Neste caso o *winding number* obtido foi de $\nu = 0$, uma vez que a origem encontra-se fora do perímetro da curva.

Para obtermos um resultado satisfatório para as fitas 7-AGNR e 13-AGNR, procuramos realizar uma transformação unitária no Hamiltoniano $\mathcal{H}$ de forma a obter

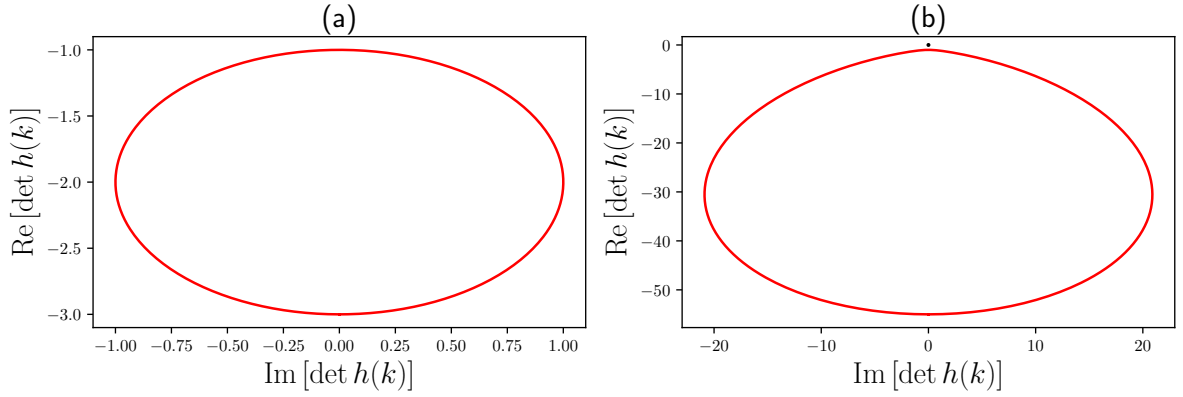


Figura 15 – a) Curva de $\text{Re}[\det h(k)]$ em função de $\text{Im}[\det h(k)]$ para a fita 3-AGNR. (b) a mesma curva para a fita 9-AGNR. Em contraste com a os resultados da 7-AGNR e da 13-AGNR, as curvas se fecham, resultando em um valor inteiro do *winding number* ($\nu = 0$).

uma Hamiltoniano com periodicidade 2π . Tal transformação seria na forma

$$\mathcal{H}' = U_k^\dagger \mathcal{H} U_k, \quad (5.23)$$

onde $U_k = U_k^\dagger$ é uma matriz diagonal unitária $N \times N$ que tem a forma

$$U_k = \begin{pmatrix} \alpha & & & & \\ & 1 & & & \\ & & \alpha & & \\ & & & 1 & \\ & & & & \alpha \\ & & & & & \ddots \end{pmatrix}, \quad (5.24)$$

onde, para o caso das fitas 7-AGNR e 13-AGNR obtemos $\alpha = e^{-ik/6}$. Usando essa transformação, encontramos o valor do *winding number* de $\nu = -1$ para a 7-AGNR, e de $\nu = -2$ para a 13-AGNR. Na Fig. 16 podemos observar que após a transformação a curva se fecha, contendo a origem dentro da curva, indicando uma estado topológico não trivial.

Um fato importante é que a matriz da Eq. (5.24) não é geral para todos os Hamiltonianos. Para o caso $\alpha = e^{-ik/6}$, por exemplo, o resultado funcionou apenas para as fitas 7-AGNR e 13-AGNR, porém para as demais fitas, o resultado foi diferente. Para as fitas 3-AGNR e 9-AGNR, cujas curvas fechavam dando origem um *winding number* inteiro ($\nu = 0$), após a transformação as curvas não fecham mais, e portanto, seu *winding number* é fracionário. Para as fitas condutoras ($N = 5, 8, 11, 14\dots$) e para AGNRs com valor par de N , a situação foi ainda mais complicada: enquanto para fitas condutoras não se pode encontrar uma matriz U_k geral, para algumas fitas com N par no entanto obtivemos ν fracionário para ambos os casos ou um valor de ν inteiro diferente para cada

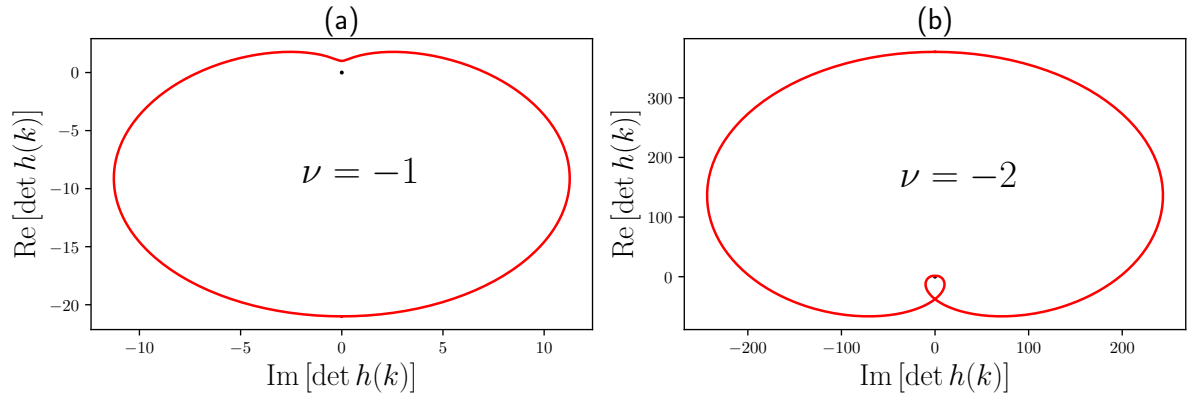


Figura 16 – (a) Curva de $\text{Re}[\det h(k)]$ em função de $\text{Im}[\det h(k)]$ para a fita 7-AGNR com o Hamiltoniano transformado. (b) a mesma curva para a fita 13-AGNR.

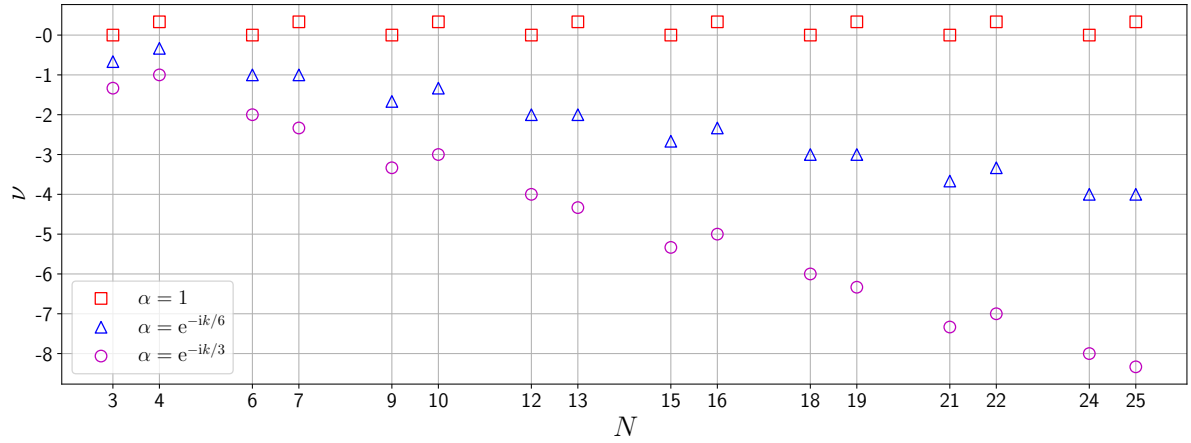


Figura 17 – Valores dos *winding numbers* obtidos em função do número de linha de carbono da fita, para cada diferentes matrizes de transformações. Os cálculos foram feitos apenas para as fitas semicondutoras.

transformação. Na Fig. 17 são mostrados os valores do *winding number* encontrados para as fitas semicondutores com e sem o Hamiltoniano transformado.

5.2.3 Resultado da análise dos estados de borda

Uma vez calculado os valores dos *winding numbers* ν para as nanofitas, buscamos analisar a existência dos estados de borda. Como vimos na seção anterior, obtemos para a fita 3-AGNR um valor de $\nu = 0$, implicando a este um estado trivial, ao passo que para a fita 7-AGNR obtemos uma valor de $\nu = 1$, implicando um estado topológico. Portanto, seria esperado observar estados de borda para a fita 7-AGNR aberta e não para a 3-AGNR. Na Fig. 18a e 18b são mostrados respectivamente os níveis de energia da fitas 3-AGNR e 7-AGNR respectivamente em função do número de de células unitárias l . Nesta figura podemos observar claramente que a medida que l cresce a fita 7-AGNR adquire um estado

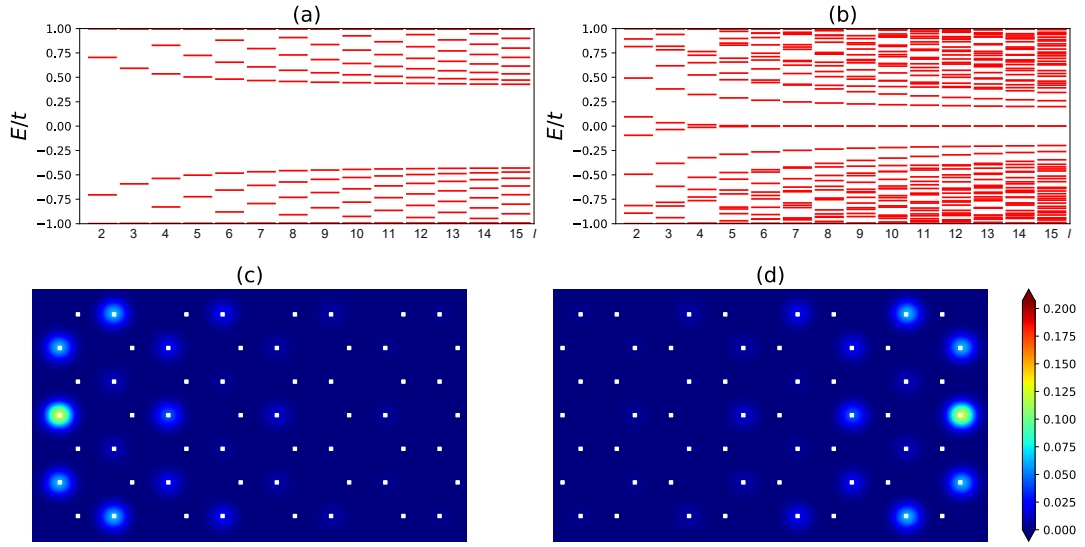


Figura 18 – (a) e (b) Energias das nanofitas 3-AGNR e 7-AGNR, respectivamente, em função do número de células unitárias; (c) e (d) Módulo quadrado da função de onda para o estado de energia zero na borda da esquerda e direita, respectivamente da fita 7-AGNR.

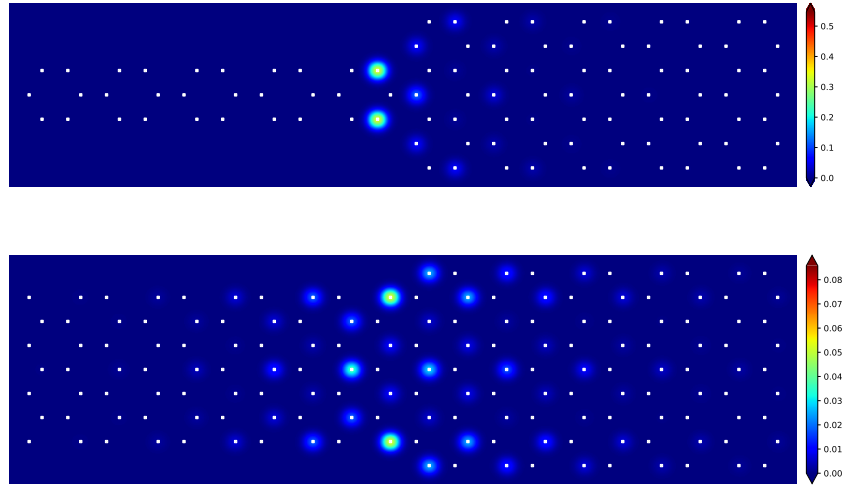


Figura 19 – Painel superior: estados de energia zero na junção das fitas 3-AGNR e 7-AGNR. Painel inferior: estados de energia zero na junção das fitas 7-AGNR e 9-AGNR.

de energia zero. Na Fig. 18d e 18c são mostrados os coeficientes quadrados da função de onda para o estado de energia zero, onde podemos observar claramente que tais estados formam estados nas bordas esquerda e direita da nanofita, além de explicitar, como já discutido na seção 5.2.1, o fato de que estes estados ocupam sub-redes diferentes em cada uma das bordas.

Por fim, verificamos os estados de junções nas nanofitas baseado na discussão feita

na seção 5.2.1. Na Fig. 19 são apresentados os resultados para as junções entre as fitas 3-AGNR e 7-AGNR e para junções entre as fitas 7-AGNR e 9-AGNR, onde pela análise da função onda podemos confirmar a existência de estados de energia zero entre as junções. Pela análise da seção 5.2.1, podemos concluir que ambas as junções possuem apenas um estado de borda, uma vez que ambas as fitas 3 e 9-AGNR possuem $\nu = 0$ enquanto que para a fita 7-AGNR, temos $\nu = -1$.

6 Considerações Finais

Neste trabalho fizemos uma revisão das propriedades topológicas de sistemas unidimensionais com simetria quiral, onde analisamos a existência de estados de borda protegidos por tal simetria quiral, e, na sequência, aplicamos tal análise para entender o surgimento de modos de energia zero nas junções de nanofitas com diferentes fases topológicas. A partir do cálculo das funções de onda associadas a estes estados de energia-zero, calculando a densidade de estados local, pudemos verificar claramente a existência desses modos nas junções das nanofitas.

Um dos pontos que ficaram em aberto neste trabalho foram detalhes do cálculo do *winding number* das nanofitas. Como mostrado no Capítulo 5, veja Fig. 17, a não periodicidade de 2π do Hamiltoniano pode implicar em um valor equivocado do *winding number*, sendo necessária uma transformação unitária para corrigir *parcialmente* esse problema. Dizemos parcialmente, pois essa transformação não dá o resultado esperado para todos os valores de N . O fato de que algumas fitas com valor de N par (por exemplo $N = 6, 12, 18, 24$) apresentam um valor inteiro diferente do invariante para cada transformação diferente também foi algo que ficou incompreendido por nós.

Como perspectivas para futura continuação deste trabalho podemos incluir i) compreender melhor essa matriz de transformação e a periodicidade do Hamiltoniano. Um possível caminho é fazer uma análise semelhante para o modelo SSH; ii) buscar outras formas alternativas de se calcular o invariante topológico para nanofitas, iii) aplicar a discussão feita neste trabalho sobre a origem dos modos de energia zero em junções em hetero-estruturas mais sofisticadas, como as propostas por Grønning *et al.* [17] e por Rizzo *et al.* [18]. Finalmente, iv) em colaboração com outros alunos do grupo do Prof. George Martins, aplicar a aproximação Hartree-Fock ao estudo de tais hetero-estruturas (em sua fase ferromagnética) e entender o que ocorre com suas propriedades topológicas.

Referências

- 1 HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, v. 82, p. 3045, 2010.
- 2 QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, v. 83, p. 1057, 2011.
- 3 CHEN, X.; LIU, Z.-X.; WEN, X.-G. Two-dimensional symmetry-protected topological orders and their protected gapless edge excitations. *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 235141, 2011.
- 4 POLLMANN, F. *et al.* Symmetry protection of topological phases in one-dimensional quantum spin systems. *Phys. Rev. B*, v. 85, p. 075125, 2012.
- 5 SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J. *Modern Quantum Mechanics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2017. ISBN 9781108422413.
- 6 EL-BATANOUNY, M. *Advanced Quantum Condensed Matter Physics: One-Body, Many-Body, and Topological Perspectives*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2020.
- 7 KLITZING, K. v.; DORDA, G.; PEPPER, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 6, p. 494, 1980.
- 8 THOULESS, D. J. *et al.* Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 49, p. 405–408, 1982.
- 9 KANE, C. L.; MELE, E. J. Z_2 topological order and the quantum spin hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 146802, 2005.
- 10 KÖNIG, M. *et al.* The quantum spin hall effect: Theory and experiment. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 77, p. 031007, 2008.
- 11 HSIEH, D. *et al.* A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 452, n. 7190, p. 970–974, 2008.
- 12 BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 314, n. 5806, p. 1757–1761, 2006.
- 13 SCHNYDER, A. P. *et al.* Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 19, p. 195125, 2008.
- 14 SCHNYDER, A. P. *et al.* Classification of topological insulators and superconductors. In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2009. v. 1134, n. 1, p. 10–21.
- 15 SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, v. 42, p. 1698, 1979.
- 16 HEEGER, A. J. *et al.* Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.*, v. 60, p. 781, 1988.

- 17 GRONING, O. *et al.* Engineering of robust topological quantum phases in graphene nanoribbons. *Nature*, v. 560, p. 209, 2018.
- 18 RIZZO, D. J. *et al.* Topological band engineering of graphene nanoribbons. *Nature*, v. 560, p. 204, 2018.
- 19 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *et al. Solid state physics*. [S.l.]: holt, rinehart and winston, new york London, 1976.
- 20 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: Wiley, 2004.
- 21 NOLTING, W.; BREWER, W. *Fundamentals of Many-body Physics: Principles and Methods*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN 9783540719304.
- 22 MARDER, M. P. *Condensed matter physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- 23 ALMEIDA, P. *et al.* Ferromagnetism in armchair graphene nanoribbon heterostructures. *Physical Review B*, APS, v. 105, n. 5, p. 054416, 2022.
- 24 MIYAZAKI, D. R. *et al.* Modelos de polímeros utilizando o hamiltoniano de tight-binding. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 44, 2022.
- 25 NAKAHARA, M. *Geometry, topology and physics*. [S.l.]: CRC press, 2018.
- 26 BERRY, M. V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 392, n. 1802, p. 45–57, 1984.
- 27 VANDERBILT, D. *Berry Phases in Electronic Structure Theory: Electric Polarization, Orbital Magnetization and Topological Insulators*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2018.
- 28 ZAK, J. Berry's phase for energy bands in solids. *Physical review letters*, APS, v. 62, n. 23, p. 2747, 1989.
- 29 ASBÓTH, J. K.; OROSZLÁNY, L.; PÁLYI, A. *A Short Course on Topological Insulators (Band Structure and Edge States in One and Two Dimensions)*. [S.l.]: Springer, 2015.
- 30 RYU, S.; HATSUGAI, Y. Topological origin of zero-energy edge states in particle-hole symmetric systems. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 89, p. 077002, Jul 2002.
- 31 CHIU, C.-K. *et al.* Classification of topological quantum matter with symmetries. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 88, p. 035005, Aug 2016.
- 32 LIN, L.; KE, Y.; LEE, C. Real-space representation of the winding number for a one-dimensional chiral-symmetric topological insulator. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 103, p. 224208, Jun 2021.
- 33 NETO, A. H. C. *et al.* The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 81, p. 109–162, Jan 2009.
- 34 KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum spin hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 226801, Nov 2005.

-
- 35 NOVOSELOV, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.
- 36 WAKABAYASHI, K. *et al.* Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions. *Science and technology of advanced materials*, IOP Publishing, v. 11, n. 5, p. 054504, 2010.
- 37 TAMAKI, G.; KAWAKAMI, T.; KOSHINO, M. Topological junction states and their crystalline network in systems with chiral symmetry: Application to graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 101, p. 205311, May 2020.
- 38 SUTHERLAND, B. Localization of electronic wave functions due to local topology. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 34, p. 5208–5211, Oct 1986.

Anexos

ANEXO A – Códigos python usado para os cálculo dos invariantes topológicos

```

1
2 import numpy as np
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 from scipy.integrate import quad, simps
5 from scipy.linalg import block_diag
6
7 plt.rc('text', usetex=True)
8 plt.rc('text.latex', preamble=r'\usepackage{amsmath}\usepackage{physics}'
9     ')
10
11 def D(k, N, useU=False):
12     U = Uk(k, N, useU)
13     d = np.exp(1j*k/3) * np.eye(N)
14     d += np.exp(-1j*k/6) * (np.eye(N, k=1) + np.eye(N, k=-1))
15     return U @ d @ U
16
17 def H(k, N, useU=False):
18     U = Uk(k, N, useU)
19     d = D(k, N, useU)
20     z = np.zeros([N,N])
21     return np.block([[z, d],[d.T.conj(), z]])
22
23 def Uk(k, N, useU=False):
24     if useU:
25         u = np.array([np.exp(-1j*k/6), 1]*N) # larger than necessary
26         u = u[0:N] # extracts only necessary terms
27         return np.diag(u)
28     else:
29         return np.eye(N)
30
31 ks = np.linspace(-np.pi, np.pi, 501)
32
33 def det0(N):
34     ek0 = np.array([np.linalg.eigvalsh(H(k, N, False)) for k in ks])
35     det0 = np.array([np.linalg.det(D(k, N, False)) for k in ks])
36     return det0
37
38 def det(N):
39     ek = np.array([np.linalg.eigvalsh(H(k, N, True )) for k in ks])
40     det = np.array([np.linalg.det(D(k, N, True )) for k in ks])

```

```

40     return det
41
42 fig, axs = plt.subplots(1, 2, figsize=(10, 3.5))
43 axs[0].plot(det0(7).imag, det0(7).real, c='red')
44 axs[0].scatter(0,0, s = 1.8, color = 'k')
45 axs[0].set_title('(a)', size = 18)
46 axs[0].set_xlabel(r'$\text{Im}\{\det h(k)\}$', size = 18)
47 axs[0].set_ylabel(r'$\text{Re}\{\det h(k)\}$', size = 18)
48
49 axs[1].plot(det0(13).imag, det0(13).real, c='red')
50 axs[1].scatter(0,0, s = 1.8, color = 'k')
51 axs[1].set_title('(b)', size = 18)
52 axs[1].set_xlabel(r'$\text{Im}\{\det h(k)\}$', size = 18)
53 axs[1].set_ylabel(r'$\text{Re}\{\det h(k)\}$', size = 18)
54 plt.tight_layout()
55 plt.show()

```

Código A.1 – Código para gerar as Figs. 14.

```

1 fig, axs = plt.subplots(1, 2, figsize=(10, 3.5))
2 axs[0].plot(det(7).imag, det(7).real, c='red')
3 axs[0].scatter(0,0, s = 1.8, color = 'k')
4 axs[0].set_title('(a)', size = 18)
5 axs[0].set_xlabel(r'$\text{Im}\{\det h(k)\}$', size = 18)
6 axs[0].set_ylabel(r'$\text{Re}\{\det h(k)\}$', size = 18)
7 axs[0].text(-2, -9.5, r'$\nu = -1$', dict(size=23))
8
9 axs[1].plot(det(13).imag, det(13).real, c='red')
10 axs[1].scatter(0,0, s = 1.8, color = 'k')
11 axs[1].set_title('(b)', size = 18)
12 axs[1].set_xlabel(r'$\text{Im}\{\det h(k)\}$', size = 18)
13 axs[1].set_ylabel(r'$\text{Re}\{\det h(k)\}$', size = 18)
14 axs[1].text(-38, 150, r'$\nu = -2$', dict(size=23))
15 plt.tight_layout()
16 plt.show()

```

Código A.2 – Código para gerar as Figs. 16.

```

1
2 fig, axs = plt.subplots(1, 2, figsize=(10, 3.5))
3 axs[0].plot(det0(3).imag, det0(3).real, c='red')
4 axs[0].scatter(0,0, s = 1.8, color = 'k')
5 axs[0].set_title('(a)', size = 18)
6 axs[0].set_xlabel(r'$\text{Im}\{\det h(k)\}$', size = 18)
7 axs[0].set_ylabel(r'$\text{Re}\{\det h(k)\}$', size = 18)
8
9 axs[1].plot(det0(9).imag, det0(9).real, c='red')
10 axs[1].scatter(0,0, s = 1.8, color = 'k')
11 axs[1].set_title('(b)', size = 18)

```

```

12 axs[1].set_xlabel(r'$\Im\qty[\det h(k)]$', size = 18)
13 axs[1].set_ylabel(r'$\Re\qty[\det h(k)]$', size = 18)
14 plt.tight_layout()

```

Código A.3 – Código para gerar as Figs. 15.

```

1 N = 7
2
3 dk = 1e-5
4 argR = lambda k, N, useU: np.real( (np.log(np.linalg.det(D(k+dk, N, useU)
5     ))) - np.log(np.linalg.det(D(k-dk, N, useU)))) / (2*dk) / (2j*np.pi) )
6
7 argI = lambda k, N, useU: np.imag( (np.log(np.linalg.det(D(k+dk, N, useU)
8     ))) - np.log(np.linalg.det(D(k-dk, N, useU)))) / (2*dk) / (2j*np.pi) )
9
10 W0 = quad(argR, -np.pi, np.pi, args=(N, False))
11 W = quad(argR, -np.pi, np.pi, args=(N, True))
12
13 print('Winding number base original', W0)
14 print('Winding number na nova base U', W)
15
16 W0 = quad(argI, -np.pi, np.pi, args=(N, False))
17 W = quad(argI, -np.pi, np.pi, args=(N, True))
18
19 print('Parte imaginária de ser zero', W0)
20 print('Parte imaginária de ser zero', W)

```

Código A.4 – Código para calcular o *winding number*

```

1 def D1(k, N, useU=False):
2     U = Uk1(k, N, useU)
3     d = np.exp(+1j*k/3) * np.eye(N)
4     d += np.exp(-1j*k/6) * (np.eye(N, k=1) + np.eye(N, k=-1))
5     return U @ d @ U
6
7 def H1(k, N, useU=False):
8     U = Uk1(k, N, useU)
9     d = D1(k, N, useU)
10    z = np.zeros([N,N])
11    return np.block([[z, d],[d.T.conj(), z]])
12
13 def Uk1(k, N, useU=False):
14     if useU:
15         u = np.array([np.exp(-1j*k/3), 1]*N) # larger than necessary
16         u = u[0:N] # extracts only necessary terms
17         return np.diag(u)
18     else:
19         return np.eye(N)
20
21 def W(N):

```

```

22     dk = 1e-5
23     argR = lambda k, N, useU: np.real( (np.log(np.linalg.det(D(k+dk, N,
24     argR2 = lambda k, N, useU: np.real( (np.log(np.linalg.det(D1(k+dk, N
25     , useU))) - np.log(np.linalg.det(D1(k-dk, N, useU))) ) / (2*dk) / (2j*np.pi
26     ) )
27
28     W0 = quad(argR, -np.pi, np.pi, args=(N, False))
29     W  = quad(argR, -np.pi, np.pi, args=(N, True))
30     W1  = quad(argR2, -np.pi, np.pi, args=(N, True))
31     return W0[0], W[0], W1[0]
32
33 w0 = []
34 w  = []
35 w1 = []
36
37 n = [ 3,  4,  6,  7,  9, 10, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 24, 25]
38
39 x = [ '3',  '4',  '6',  '7',  '9', '10', '12', '13', '15', '16', '18', '
40     '19', '21', '22', '24', '25']
41 y = [ '-0', '-1', '-2', '-3', '-4', '-5', '-6', '-7', '-8']
42
43 for i in n:
44     w0.append(W(i)[0])
45     w.append(W(i)[1])
46     w1.append(W(i)[2])
47
48 plt.figure(figsize=(13,5))
49 plt.scatter(n, w0, marker = 's', s=80, facecolors='none', edgecolors='r',
50             zorder=2, label = r'$\alpha = 1$')
51 plt.scatter(n, w, marker = '^', s=80, facecolors='none', edgecolors='b',
52             zorder=3, label = r'$\alpha = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k/6}$')
53 plt.scatter(n, w1, marker = 'o', s=80, facecolors='none', edgecolors='m',
54             zorder=3, label = r'$\alpha = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k/3}$')
55 plt.legend(loc='best', fontsize=16)
56 plt.xticks(fontsize=16)
57 plt.yticks(fontsize=16)
58 plt.xticks(n, x)
59 plt.yticks([0, -1, -2, -3, -4, -5, -6, -7, -8], y)
60 plt.xlabel(r'$N$', size = 22)
61 plt.ylabel(r'$\nu$', size = 22)
62 plt.grid()
63 plt.tight_layout()
64 plt.show()

```

Código A.5 – Código para obter a Fig. 17.

ANEXO B – Código para o cálculo dos modos de energia zero.

```

1 def D_R(N):
2     d = -1 * (np.eye(N, k=1) + np.eye(N, k=-1))
3     for i in range(N):
4         if i % 2 == 0:
5             d[i,i] = - 1
6     return d
7
8 def C(N):
9     d = np.zeros([N,N])
10    for i in range(N):
11        if i % 2 != 0:
12            d[i,i] = - 1
13    return d
14
15
16
17 def h(N):
18     d = D_R(N)
19     z = np.zeros([N,N])
20     return np.block([[z, d],[d, z]])
21
22
23 def H_R(N, l):
24     H = block_diag(*([h(N)] * l))
25
26     for i in range(l):
27         for j in range(N):
28             if j % 2 != 0 and i > 0:
29                 H[i*2*N + N + j, i*2*N - 2*N + j] = -1
30                 H[i*2*N - 2*N + j, i*2*N + N + j] = -1
31     return H
32
33 Ei, V = np.linalg.eigh(H_R(N, l))
34
35 N = 3
36 l = 18
37
38 fig, axs = plt.subplots(1, 2, figsize=(13, 3))
39
40 for i in range(2,16):

```

```

41     for j in range(len(H_R(3, i))):
42         xm = 0.02 + (i - 2)*0.07
43         xl = xm + 0.06
44         axs[0].axhline(y = np.linalg.eigvalsh(H_R(3, i))[j], xmin=xm,
45             xmax=xl, color = 'r')
46
47 axs[0].set_title('(a)', size = 18)
48 axs[0].set_ylabel(r'$E/t$', size = 18)
49 axs[0].set_ylim(-1,1)
50 axs[0].get_xaxis().set_visible(False)
51
52 for i in range(2,16):
53     for j in range(len(H_R(9, i))):
54         xm = 0.02 + (i - 2)*0.07
55         xl = xm + 0.06
56         axs[1].axhline(y = np.linalg.eigvalsh(H_R(9, i))[j], xmin=xm,
57             xmax=xl, color = 'r')
58
59 axs[1].set_title('(b)', size = 18)
60 axs[1].set_ylabel(r'$E/t$', size = 18)
61 axs[1].set_ylim(-1,1)
62 axs[1].get_xaxis().set_visible(False)
63 plt.tight_layout()
64 plt.show()

```

Código B.1 – Código para obter a Fig. 18a e 18b.

```

1 l = 60
2
3 N = 7
4
5 x = np.arange(1, len(H_R(N, l))+1, 1, dtype = int)
6
7 states1 = np.zeros(len(x), dtype = float)
8
9 y = 0
10 dy = 0.1
11
12
13 Ei, V = np.linalg.eigh(H_R(N, l))
14 for i in range(len(H_R(N, l))):
15     if Ei[i] > y - dy and Ei[i] < y + dy:
16         states1 += np.abs(V[:,i])**2
17
18
19
20 def z1(i):
21     z1 = np.array([[0, 0, 0, 0, 0, 0],

```

```

22         [0,          0, 1 + i*14,  0, 8 + i*14,          0],
23         [0,          0,          0,  0,          0,          0],
24         [0, 9 + i*14,          0,  0,          0, 2 + i*14],
25         [0,          0,          0,  0,          0,          0],
26         [0,          0, 3 + i*14, 0,10 + i*14,          0],
27         [0,          0,          0,  0,          0,          0],
28         [0,11 + i*14,          0,  0,          0, 4 + i*14],
29         [0,          0,          0,  0,          0,          0],
30         [0,          0, 5 + i*14, 0,12 + i*14,          0],
31         [0,          0,          0,  0,          0,          0],
32         [0,13 + i*14,          0,  0,          0, 6 + i*14],
33         [0,          0,          0,  0,          0,          0],
34         [0,          0, 7 + i*14, 0,14 + i*14,          0],
35         [0,          0,          0,  0,          0,          0]])
36     return z1
37
38
39
40 def z2(i):
41     z2 = np.array([[
42         0,          0, 0,          0,          0, 0],
43         [0, 1 + i*14, 0, 8 + i*14,          0, 0],
44         [0,          0, 0,          0,          0, 0],
45         [9 + i*14,          0, 0,          0, 2 + i*14, 0],
46         [0,          0, 0,          0,          0, 0],
47         [0, 3 + i*14, 0,10 + i*14,          0, 0],
48         [0,          0, 0,          0,          0, 0],
49         [11 + i*14,          0, 0,          0, 4 + i*14, 0],
50         [0,          0, 0,          0,          0, 0],
51         [0, 5 + i*14, 0,12 + i*14,          0, 0],
52         [0,          0, 0,          0,          0, 0],
53         [13 + i*14,          0, 0,          0, 6 + i*14, 0],
54         [0,          0, 0,          0,          0, 0],
55         [0, 7 + i*14, 0,14 + i*14,          0, 0],
56         [0,          0, 0,          0,          0, 0]])
57     return z2
58
59
60
61
62
63 s1 = np.concatenate((z1(0), z1(1), z1(2), z1(3)), axis=1)
64 Z1 = s1.astype(float)
65
66 s2 = np.concatenate(( z2(56), z2(57), z2(58), z2(59)), axis=1)
67 Z2 = s2.astype(float)
68

```

```

69
70
71 fig, axs = plt.subplots(1, 2, figsize=(18, 4))
72
73 for i in range(15):
74     for j in range(6*4):
75         if Z1[i,j] != 0:
76             x = Z1[i,j].astype(int)
77             Z1[i,j] = states1[x - 1]
78             axs[0].scatter([j],[i], color = 'w', marker='s', s=8.0)
79
80         else:
81             Z1[i,j] = 0.0
82
83
84 for i in range(15):
85     for j in range(6*4):
86         if Z2[i,j] != 0:
87             x = Z2[i,j].astype(int)
88             Z2[i,j] = states1[x - 1]
89             axs[1].scatter([j],[i], color = 'w', marker='s', s=8.0)
90
91         else:
92             Z2[i,j] = 0.0
93
94
95
96
97 im = axs[0].imshow(Z1, interpolation='gaussian', cmap='jet', origin='
    lower', aspect='auto', vmax=Z1.max(), vmin=0.0)
98 axs[0].set_title('(c)', size = 18)
99 axs[0].axis('off')
100
101
102 im = axs[1].imshow(Z2, interpolation='gaussian', cmap='jet', origin='
    lower', aspect='auto', vmax=Z2.max(), vmin=0.0)
103 axs[1].set_title('(d)', size = 18)
104 axs[1].axis('off')
105
106 fig.colorbar(im, ax=axs.ravel().tolist(), pad = 0.03, extend='both')
107 plt.savefig('DOS_edge_7-AGNR.pdf')
108 plt.show()

```

Código B.2 – Código para obter a Fig. 18c e 18d.

```

1 def D_R1(N):
2     d = -1 * (np.eye(N, k=1) + np.eye(N, k=-1))
3     for i in range(N):

```

```

4         if i % 2 != 0:
5             d[i,i] = - 1
6         return d
7
8     def C1(N):
9         d = np.zeros([N,N])
10        for i in range(N):
11            if i % 2 == 0:
12                d[i,i] = - 1
13        return d
14
15
16
17    def h1(N):
18        d = D_R1(N)
19        z = np.zeros([N,N])
20        return np.block([[z, d],[d, z]])
21
22
23    def H_R1(N, l):
24        H = block_diag(*([h1(N)] * l))
25
26        for i in range(l):
27            for j in range(N):
28                if j % 2 == 0 and i > 0:
29                    H[i*2*N + j, i*2*N - N + j] = -1
30                    H[i*2*N - N + j, i*2*N + j] = -1
31        return H
32
33    def D_R2(N):
34        d = -1 * (np.eye(N, k=1) + np.eye(N, k=-1))
35        for i in range(N):
36            if i % 2 == 0:
37                d[i,i] = - 1
38        return d
39
40    def C2(N):
41        d = np.zeros([N,N])
42        for i in range(N):
43            if i % 2 != 0:
44                d[i,i] = - 1
45        return d
46
47
48
49    def h2(N):
50        d = D_R2(N)

```

```

51     z = np.zeros([N,N])
52     return np.block([[z, d],[d, z]])
53
54
55 def H_R2(N, l):
56     H = block_diag(*([h2(N)] * l))
57
58     for i in range(l):
59         for j in range(N):
60             if j % 2 != 0 and i > 0:
61                 H[i*2*N + N + j, i*2*N - 2*N + j] = -1
62                 H[i*2*N - 2*N + j, i*2*N + N + j] = -1
63     return H
64
65 def H():
66     d1 = H_R1(3, 20)
67     d2 = H_R2(7, 20)
68     h = block_diag(d1,d2)
69     h[115, 130] = h[130, 115] = -1
70     return h
71
72 x = np.arange(1,len(H())+1,1, dtype = int)
73
74 states1 = np.zeros(len(x), dtype = float)
75
76 y = 0
77 dy = 0.1
78
79
80 Ei, V = np.linalg.eigh(H())
81 for i in range(len(H())):
82     if Ei[i] > y - dy and Ei[i] < y + dy:
83         states1 += np.abs(V[:,i])**2
84
85
86 def z1(i):
87     z1 = np.array([[0,          0,          0,          0,          0,          0],
88                    [0,          0,          0,          0,          0,          0],
89                    [0,          0,          0,          0,          0,          0],
90                    [0,          0,          0,          0,          0,          0],
91                    [0,          0,          0,          0,          0,          0],
92                    [0,          0, 114 - i*6, 0, 117 - i*6,          0],
93                    [0,          0,          0,          0,          0,          0],
94                    [0, 118 - i*6,          0,          0,          0, 115 - i*6],
95                    [0,          0,          0,          0,          0,          0],
96                    [0,          0, 116 - i*6, 0, 119 - i*6,          0],
97                    [0,          0,          0,          0,          0,          0],

```

```

98         [0,          0,          0,          0,          0,          0],
99         [0,          0,          0,          0,          0,          0],
100        [0,          0,          0,          0,          0,          0],
101        [0,          0,          0,          0,          0,          0],
    0]))
102     return z1
103
104 def z2(i):
105     z2 = np.array([[
106         0,          0,          0,          0,          0,          0],
107         [
108             0,120+ i*14, 0,127+ i*14,          0,          0],
109         [
110             0,          0,          0,          0,          0,          0],
111         [128+ i*14,          0,          0,          0,121+ i*14, 0],
112         [
113             0,          0,          0,          0,          0,          0],
114         [
115             0,122+ i*14, 0,129+ i*14,          0,          0],
116         [
117             0,          0,          0,          0,          0,          0],
118         [130+ i*14,          0,          0,          0,123+ i*14, 0],
119         [
120             0,          0,          0,          0,          0,          0],
121         [
122             0,124+ i*14, 0,131+ i*14,          0,          0],
123         [
124             0,          0,          0,          0,          0,          0],
125         [132+ i*14,          0,          0,          0,125+ i*14, 0],
126         [
127             0,          0,          0,          0,          0,          0],
128         [
129             0,126+ i*14, 0,133+ i*14,          0,          0],
130         [
131             0,          0,          0,          0,          0,          0]]))
132     return z2

```

```

133         [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 132, 0, 0, 0,
134         125, 0],
135         [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
136         0, 0],
137         [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 126, 0, 133,
138         0, 0],
139         [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
140         0, 0]])
141
142 z = np.concatenate(( z1(4), z1(3), z1(2), z1(1), zi, z2(1), z2(2), z2(3)
143         , z2(4)), axis=1)
144
145 Z = z.astype(float)
146
147 plt.figure(figsize=(20,4))
148
149 for i in range(15):
150     for j in range(61):
151         if Z[i,j] != 0:
152             x = Z[i,j].astype(int)
153             Z[i,j] = states1[x]
154             plt.scatter([j],[i], color = 'w', marker='s', s=8.0)
155
156         else:
157             Z[i,j] = 0.0
158
159 plt.imshow(Z, interpolation='gaussian', cmap='jet', origin='lower',
160         aspect='auto', vmax=Z.max(), vmin=0.0)
161 plt.colorbar(pad=0.01, extend='both')
162 plt.axis('off')
163 plt.show()

```

Código B.3 – Código para obter a Fig. 19 superior.

```

1 def D_R1(N):
2     d = -1 * (np.eye(N, k=1) + np.eye(N, k=-1))
3     for i in range(N):
4         if i % 2 != 0:
5             d[i,i] = - 1
6     return d
7
8 def C1(N):
9     d = np.zeros([N,N])
10    for i in range(N):
11        if i % 2 == 0:
12            d[i,i] = - 1
13    return d

```

```

14
15
16
17 def h1(N):
18     d = D_R1(N)
19     z = np.zeros([N,N])
20     return np.block([[z, d],[d, z]])
21
22
23 def H_R1(N, l):
24     H = block_diag(*([h1(N)] * l))
25
26     for i in range(l):
27         for j in range(N):
28             if j % 2 == 0 and i > 0:
29                 H[i*2*N + j, i*2*N - N + j] = -1
30                 H[i*2*N - N + j, i*2*N + j] = -1
31     return H
32
33 def D_R2(N):
34     d = -1 * (np.eye(N, k=1) + np.eye(N, k=-1))
35     for i in range(N):
36         if i % 2 == 0:
37             d[i,i] = - 1
38     return d
39
40 def C2(N):
41     d = np.zeros([N,N])
42     for i in range(N):
43         if i % 2 != 0:
44             d[i,i] = - 1
45     return d
46
47
48
49 def h2(N):
50     d = D_R2(N)
51     z = np.zeros([N,N])
52     return np.block([[z, d],[d, z]])
53
54
55 def H_R2(N, l):
56     H = block_diag(*([h2(N)] * l))
57
58     for i in range(l):
59         for j in range(N):
60             if j % 2 != 0 and i > 0:

```

```

61         H[i*2*N + N + j, i*2*N - 2*N + j] = -1
62         H[i*2*N - 2*N + j, i*2*N + N + j] = -1
63     return H
64
65 def H():
66     d1 = H_R1(7, 20)
67     d2 = H_R2(9, 20)
68     h = block_diag(d1, d2)
69     h[273, 290] = h[290, 273] = -1
70     h[275, 292] = h[292, 275] = -1
71     h[277, 294] = h[294, 277] = -1
72     h[279, 296] = h[296, 279] = -1
73     return h
74
75 x = np.arange(1, len(H())+1, 1, dtype = int)
76
77 states1 = np.zeros(len(x), dtype = float)
78
79 y = 0
80 dy = 0.1
81
82
83 Ei, V = np.linalg.eigh(H())
84 for i in range(len(H())):
85     if Ei[i] > y - dy and Ei[i] < y + dy:
86         states1 += np.abs(V[:,i])**2
87
88
89 def z1(i):
90     z1 = np.array([[0, 0, 0, 0, 0, 0],
91                    [0, 0, 0, 0, 0, 0],
92                    [0, 0, 0, 0, 0, 0],
93                    [0, 252 - i*14, 0, 0, 0, 259 - i*14],
94                    [0, 0, 0, 0, 0, 0],
95                    [0, 0, 260 - i*14, 0, 253 - i*14, 0],
96                    [0, 0, 0, 0, 0, 0],
97                    [0, 254 - i*14, 0, 0, 0, 261 - i*14],
98                    [0, 0, 0, 0, 0, 0],
99                    [0, 0, 262 - i*14, 0, 255 - i*14, 0],
100                   [0, 0, 0, 0, 0, 0],
101                   [0, 256 - i*14, 0, 0, 0, 263 - i*14],
102                   [0, 0, 0, 0, 0, 0],
103                   [0, 0, 264 - i*14, 0, 257 - i*14, 0],
104                   [0, 0, 0, 0, 0, 0],
105                   [0, 258 - i*14, 0, 0, 0, 265 - i*14],
106                   [0, 0, 0, 0, 0, 0],
107                   [0, 0, 0, 0, 0, 0],

```

```

1108         [0, 0, 0, 0, 0, 0]))
1109     return z1
1110
1111 def z2(i):
1112     z2 = np.array([[ 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1113                    [ 0,298 + i*18, 0,307 + i*18, 0, 0],
1114                    [ 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1115                    [308 + i*18, 0, 0, 0,299 + i*18, 0],
1116                    [ 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1117                    [ 0,300 + i*18, 0,309 + i*18, 0, 0],
1118                    [ 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1119                    [310 + i*18, 0, 0, 0,301 + i*18, 0],
1120                    [ 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1121                    [ 0,302 + i*18, 0,311 + i*18, 0, 0],
1122                    [ 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1123                    [312 + i*18, 0, 0, 0,303 + i*18, 0],
1124                    [ 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1125                    [ 0,304 + i*18, 0,313 + i*18, 0, 0],
1126                    [ 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1127                    [314 + i*18, 0, 0, 0,305 + i*18, 0],
1128                    [ 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1129                    [ 0,306 + i*18, 0,315 + i*18, 0, 0],
1130                    [ 0, 0, 0, 0, 0, 0]])
1131     return z2
1132
1133 zi = np.array([[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
1134                0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1135                [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
1136                0,280, 0,289, 0, 0, 0,298, 0,307, 0, 0],
1137                [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
1138                0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1139                [0, 252, 0, 0, 0,259, 0,266, 0, 0, 0,273, 0,290,
1140                0, 0, 0,281, 0,308, 0, 0, 0,299, 0],
1141                [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
1142                0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1143                [0, 0,260, 0,253, 0, 0, 0,274, 0,267, 0, 0,
1144                0,282, 0,291, 0, 0, 0,300, 0,309, 0, 0],
1145                [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
1146                0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1147                [0, 254, 0, 0, 0,261, 0,268, 0, 0, 0,275, 0,292,
1148                0, 0, 0,283, 0,310, 0, 0, 0,301, 0],
1149                [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
1150                0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
1151                [0, 0, 262, 0,255, 0, 0, 0,276, 0,269, 0, 0,
1152                0,284, 0,293, 0, 0, 0,302, 0,311, 0, 0],
1153                [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
1154                0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],

```

```

144         [0, 256, 0, 0, 0,263, 0,270, 0, 0, 0,277, 0,294,
0, 0, 0,285, 0,312, 0, 0, 0,303, 0],
145         [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
146         [0, 0,264, 0,257, 0, 0, 0,278, 0,271, 0, 0,
0,286, 0,295, 0, 0, 0,304, 0,313, 0, 0],
147         [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
148         [0, 258, 0, 0, 0,265, 0,272, 0, 0, 0,279, 0,296,
0, 0, 0,287, 0,314, 0, 0, 0,305, 0],
149         [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
150         [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
0,288, 0,297, 0, 0, 0,306, 0,315, 0, 0],
151         [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]])
152
153 z = np.concatenate((z1(3), z1(2), z1(1), zi, z2(1), z2(2), z2(3)), axis
=1)
154
155 Z = z.astype(float)
156
157 plt.figure(figsize=(20,5))
158
159 for i in range(19):
160     for j in range(61):
161         if Z[i,j] != 0:
162             x = Z[i,j].astype(int)
163             Z[i,j] = states1[x]
164             plt.scatter([j],[i], color = 'w', marker='s', s=8.0)
165
166         else:
167             Z[i,j] = 0.0
168
169
170 plt.imshow(Z, interpolation='gaussian', cmap='jet', origin='lower',
aspect='auto', vmax=Z.max(), vmin=0.0)
171 plt.colorbar(pad=0.01, extend='both')
172 plt.axis('off')
173
174 plt.show()

```

Código B.4 – Código para obter a Fig. 19 inferior.