

Fernanda Ribeiro Silva

Isolantes Triviais e Topológicos

Uberlândia
25 de Julho de 2018

Fernanda Ribeiro Silva

Isolantes Triviais e Topológicos

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação
em Física de Materiais da
Universidade Federal de Uberlândia, como
requisito parcial para obtenção do Título
de Bacharel. Área de Concentração: Física
Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt

Uberlândia-MG
2018

Conteúdo

1	Isolantes Topológicos	1
1.1	O Estado Isolante	1
1.2	Invariante Topológico	2
1.3	Efeito Hall	3
1.4	Efeito Hall Quântico	4
1.5	Simetria de Reversão Temporal-TR	7
1.6	Isolantes Topológicos	9
2	Metodologia	10
2.1	O Hamiltoniano do Sistema	10
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	11
2.3	Teoria do Funcional de Densidade - DFT	12
2.3.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	12
2.4	Equações de Kohn-Sham	16
2.5	Aproximação para o termo de troca e correlação	19
2.5.1	Aproximação da Densidade Local	19
2.5.2	Aproximação do Gradiente Generalizado	20
2.6	Funções de Base-Expansão dos Orbitais de Kohn-Sham	20
2.7	Método do Pseudopotencial	22
3	Resultados e Discussões	23
3.1	Os materiais estudados	23
3.2	Estrutura Cristalina	23
3.3	Estrutura de Bandas	24
3.3.1	Silício <i>Bulk</i>	25
3.3.2	Bismuto Bidimensional (2D)	27
3.4	Nanofita de Bismuto-2D	28

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Codoaldo Ribeiro Silva e Maria Cleonicê N. Silva, aos meus irmãos João William N. Silva e Uilson Carlos N. Silva, por nunca terem medido esforços para me ajudar em tudo o que eu precisei ao longo de todos esses anos. Também dedico de forma muito especial aos meus avós, vovó Tereza e vovô Cipriano, que mesmo não estando presente em corpo sempre estarão comigo em meu coração em todos os momentos. Vocês são as pessoas mais especiais e essenciais da minha vida.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre ter ouvido as minhas preces.

Agradeço também aos meus pais e irmãos por sempre estarem ao meu lado, por toda motivação e por toda compreensão.

Agradeço também ao meu orientador Prof. Tomé, que mesmo com todas as ocupações sempre se dispôs a me ensinar as coisas novas e responder as minhas dúvidas, agradeço também pela paciência e bom humor de sempre. Agradeço também ao Augusto (aluno de doutorado do Tomé), que também sempre se encontrou muito disposto a me ajudar, ensinar e discutir as coisas novas. Agradeço também a todos os meus professores por tudo o que me ensinaram, eu aprendi muito mais do que eu esperava aqui e tudo foi graças a cada um de vocês, que muito mais do que professores, cumpriram o papel de educadores na minha vida acadêmica. Este agradecimento vai especialmente, em ordem alfabética, aos professores José Candido Xavier, Liliana Sanz e Marcos Câmara (FAMAT), professores que me deram muito trabalho, mas que marcaram a minha vida acadêmica de forma positiva e são fonte de inspiração para mim.

Agradeço também a todos os meus amigos, todos mesmo! Vocês são pessoas incríveis demais e eu levarei cada um de vocês no meu coração sempre. E um agradecimento mega especial à minha ‘comissão’ de TCC à Mykaelle pela correção ortográfica, ao Matheus pela companhia nas noites viradas na UFU para terminar este trabalho, por todos os cafés e por todo seu esforço em sempre estar me ajudando, você é um dos melhores amigos que eu já tive, e ao Nilson por me ajudar com as imagens, por ter desistido da física mas não ter desistido da nossa amizade. Obrigada por mesmo que no final do semestre, vocês não terem medido esforços para me ajudar.

Aproveito para agradecer também às pessoas que eu dividi apartamento durante este período em Uberlândia. À dona Joaquina dona do pensionato que eu morei por 3 anos e que é uma pessoa muito especial, obrigada por todas as vezes em que a senhora me acordou, por todos os conselhos e por todo cuidado, nunca esquecerei. E também aos meninos que atualmente dividem apartamento comigo, José e Marlon, especialmente ao José que além dos dois anos dividindo apartamento, temos 3,5 anos de graduação juntos, obrigada por tudo.

E por último, mas não menos importante agradeço a todos os funcionários do Instituto de Física, em especial à secretaria do nosso curso, Flávia por todas as gentilezas, orações e por sempre me ouvir. E também às mocinhas do serviço terceirizado ARQ, pela gentileza e alegria de todas as terças-feiras. E também à FAPEMIG pela bolsa.

Resumo

Os isolantes Topológicos (IT), formam uma nova fase quântica da matéria. Estes materiais ao serem colocados em contato com um isolante trivial, como o vácuo, nas superfícies (no caso tridimensional(3D)) ou nas bordas (no caso bidimensional(2D)) surgem estados metálicos que possuem um único ou um número ímpar de cruzamentos entre a banda de condução e a banda de valência dando origem a cones de Dirac, assim como o grafeno. O forte acoplamento spin-órbita gera uma inversão da simetria dos estados do fundo da banda de condução com os estados do topo da banda de valência levando ao surgimento de uma fase topológica. Esse tipo de material possui um grande potencial para aplicação em dispositivos de alta velocidade, uma vez que devido as dispersões lineares dos estados de condução podem apresentar uma alta mobilidade. Esses estados obedecem a equação de Dirac, possuindo massa nula, são protegidos de espalhamento, não podendo ser destruídos caso sofram alterações de forma contínua e infinitesimal. Tais propriedades são muito desejadas para aplicações tecnológicas. O objetivo do desenvolvimento deste trabalho é investigar o efeito da interação spin-órbita sobre a estrutura de bandas de dois materiais, o silício *bulk* e da folha de bismuto. Como previsto pela teoria, ao colocarmos um material com topologia trivial em contato com um material com topologia não-trivial, estados de borda topologicamente protegidos pela simetria do sistema e que não apresentam dissipação de energia, irão surgir. Com a finalidade de observar o aparecimento desses estados, construiremos uma nanofita, que é um sistema confinado, cuja interface é composta por um material de topologia trivial e um com topologia não-trivial, e faremos a análise da sua estrutura de bandas e do efeito do acoplamento spin-órbita sobre a mesma. E também, verificaremos o efeito da largura dessa nanofita sobre os seus estados de borda.

Nos nossos resultados verificamos que conforme previsto pela teoria, o silício *bulk* é um sistema com topologia trivial, enquanto a folha de bismuto possui uma topologia não-trivial. E a partir da construção das nanofitas da folha de bismuto foi possível observar os estados de borda previstos pela teoria.

Abstract

The topological insulators (TI), form a new quantum phase of matter. These materials when being placed in contact with a trivial insulator, like vacuum, on the surfaces (three dimensional (3D)) or on the edges (two dimensional (2D)), emerge metallic states that have a single or a odd number of crossing between the conduction bands and valence band, giving rise to Dirac cones, as well as graphene. The strong spin-orbit coupling generates an inversion of symmetry of the band bottom states of the conduction band with the band top states of the valence band, leading the emergence of a topological phase. This kind of material has great potential for application in high speed devices, since due to the linear dispersions of the conduction states can present a high mobility. These states obey the Dirac equation, having null mass, are protected from scattering, and can be not destroyed if they undergo continuous and infinitesimal changes. Such properties are highly desired for technological applications. The objective of the development of this work is to investigate the effect of spin-orbit interaction on the structure of bands of two materials, the bulk silicon and the bismuth layer. As predicted by theory, when we put a material with trivial topology in contact with a material with non-trivial topology, edge states topologically protected by the symmetry of the system and which do not exhibit energy dissipation, will arise. In order to observe the appearance of these states, we will construct a nanoribbon, which is a confined system, whose interface is composed of a trivial topology material and one with a non-trivial topology, and we will analyze its band structure and of the effect of the spin-orbit coupling on it. Also, we will verify the effect of the width of this nanoribbon on its edge states.

In our results we verified that, as predicted by the theory, the bulk is a system with trivial topology, while the bismuth sheet has a non-trivial topology. And from the construction of the nanoribbon of the bismuth sheet it was possible to observe the edge states provided by theory.

Objetivos

O objetivo deste trabalho é por meio da análise do efeito da interação spin-órbita, fazer uma análise das estruturas de bandas do silício *bulk* e da folha de bismuto *bulk* com a finalidade de verificar se esses materiais são isolantes topológicos ou não. Além disso, uma vez que como previsto pelos resultados já existente pela literatura, ao colocarmos um material com topologia não-trivial (Isolante Topológico - IT) em contato com um sistema de topologia trivial (Isolante Trivial), devem surgir estados de borda que são topologicamente protegidos pela simetria do sistema e não apresentam dissipação. Assim, com a finalidade de verificar esse efeito, faremos a análise, não só da estrutura de bandas de um sistema confinado (nanofita), mas também do efeito causado pela largura da nanofita em relação as propriedades eletrônicas do material.

1 Introdução Teórica

1.1 O Estado Isolante

Os sistemas microscópicos são melhores descritos pela equação de Schrödinger, que é dada por:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

Em que $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano que é composto pelos termos que correspondem a energia cinética e potencial do sistema em questão. De um modo geral, o termo equivalente a energia potencial não depende do tempo e isso nos permite aplicar o método da separação de variáveis e escrever $\Psi(\vec{r}, t)$ como o produto de duas funções, $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(x)T(t)$ e obter a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (2)$$

e escrevendo $\hat{H}$ explicitamente,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (3)$$

Sendo $\psi(x)$ corresponde à parte espacial dos autoestados de $\hat{H}$ e E aos autovalores desta equação, que fornece as energias do sistema considerado.

Os estados eletrônicos correspondentes a um material, que esteja organizado na forma cristalina, são descritos por meio da teoria de bandas, explorando a simetria translacional da primeira zona de Brillouin no espaço dos momentos cristalinos $\vec{k}$. Esses estados são obtidos através da equação (3) ao ser resolvida para um potencial $V(\vec{r})$ que contenha a simetria de rede cristalina do material. Entretanto, quando estamos tratando de um material cuja estrutura possui uma periodicidade, torna-se necessário que a mesma seja levada em conta e então passamos a considerar o modelo de elétrons quase livres. Neste modelo, como demonstrado pelo físico suíço Felix Bloch, a equação de Schrödinger independente do tempo (2) assume a seguinte forma:

$$\hat{H}\psi_k(\vec{r}) = E u_{n,k}(\vec{r}) e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (4)$$

com $u_{n,k}$ sendo um função que possui a periodicidade da rede cristalina do material e, $e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})}$ representando uma onda plana. E agora temos que os autoestados, obtidos da solução de (4), serão os estados eletrônicos e os autovalores $E_n(\vec{k})$ irão compor a estrutura de bandas correspondente ao material considerado. Essas bandas de energia podem estar ocupadas, por elétrons de spin *up*($\uparrow$) ou *down*($\downarrow$), ou não e entre esses estados (ocupado e desocupado), surge o que chamamos de *gap* de energia, que é a diferença de energia entre o nível ocupado mais alto, denominado banda de valência, e o nível desocupado mais baixo, chamada de banda de condução.

Neste sentido, dizemos que um determinado material possui características de um isolante,

quando o *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução tiver um valor muito maior do que $k_B T$. No caso dos isolantes, todos os elétrons estão fortemente ligados aos seus átomos, o que faz com que eles formem camadas fechadas e se tornem eletricamente inertes. E nos casos em que o gap de energia é comparável a $k_B T$, ele se caracteriza como um semicondutor e se não houver o gap o material é classificado como condutor.

1.2 Invariante Topológico

Na Matemática existe uma área, chamada topologia, que nos permite agrupar diferentes objetos em classes/ordens topológicas, sendo o conceito mais importante para este agrupamento a deformação suave do objeto. Assim, se considerarmos dois objetos diferentes e se sobre um deles for possível aplicar uma deformação de forma contínua e suave, de tal forma que este se transforme no outro objeto sem que haja a necessidade de se rasgar o mesmo ou fazer algum furo, então, esses dois objetos são agrupados na mesma classe topológica. Cada objeto contido em uma classe topológica é caracterizado pelo que chamamos de invariante topológico, que é uma propriedade que não muda, ou seja, ela permanece invariante durante o processo de deformação e mudará apenas para objetos que estejam agrupados em uma classe topológica distinta.

Para as superfícies bidimensionais, a classificação ocorre através da contagem do número de buracos que a mesma possui. Essa quantidade é chamada de genus (G) ou de número de identificadores e é dado em função da topologia total da superfície, sendo este o invariante topológico. Assim, uma xícara de café é topologicamente equivalente a um toróide, uma vez que ambos podem ser deformados de forma suave um no outro e além disso, como ambas possuem apenas um furo, o invariante topológico das mesmas é dado por $G = 1$.

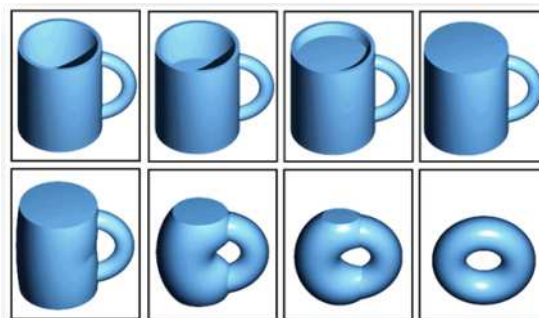


Figura 1: Esquema do processo de deformação suave de uma xícara em um toróide. Figura adaptada a partir de um *GIF-Graphics Interchange Format* da internet, disponível na página eletrônica: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Topologia_\(matem%C3%A1tica\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/Topologia_(matem%C3%A1tica)). **Fonte:** Investigação dos Estados Topologicamente Protegidos em Siliceno e Germaneno.

Para um sistema físico, neste caso o estado isolante, o conceito de topologia pode ser generalizado. Se considerarmos dois estados isolantes, tal que estes estados sejam descritos por

diferentes hamiltonianas e possuam diferentes *gaps* de energia, se ao aplicarmos um processo de transformação adiabática sobre a hamiltoniana de um dos sistemas considerados e conseguir deformá-la na hamiltoniana do outro estado sem que o *gap* de energia se feche, dizemos então que estes dois estados podem ser classificados na mesma classe topológica.

Com isso, classificamos os materiais que são isolantes comuns, os semicondutores e o vácuo como estados que apresentam uma topologia trivial e os estados caracterizados pelo efeito Hall quântico e os Isolantes Topológicos como sendo estados de topologia não trivial.

Assim, se tomarmos como base essa definição, teremos que para o caso de uma interface que separe dois estados isolantes, um com topologia trivial e outro com topologia não-trivial, não haverá nenhum processo contínuo que nos permita conectar adiabaticamente as hamiltonianas desses sistemas e portanto irá ocorrer o fechamento do *gap* de energia. Isso faz com que ocorra uma alteração do invariante topológico do sistema, ou seja, da sua classe topológica, o que da origem aos estados condutores de superfície, observados tanto no efeito Hall quântico, quanto nos isolantes topológicos.

1.3 Efeito Hall

O experimento que permitiu a observação do Efeito Hall foi realizado por Edwin Hall e era constituído de uma folha fina de ouro que ao ser submetida a ação de um campo elétrico longitudinal $\vec{E}$ e de um campo magnético perpendicular $\vec{B}$ era gerada uma diferença de potencial(d.d.p.), também chamada de voltagem Hall, no interior da folha. Esta diferença de potencial, surge devido ao fato de que sobre os portadores de carga da placa atua a força de Lorentz,

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (5)$$

Em que, q e $\vec{v}$ são respectivamente a carga elétrica e a velocidade dos portadores de carga sobre os quais está força esta atuando, $\vec{E}$ é o campo elétrico e $\vec{B}$ é o campo magnético aplicados. Essa força faz com que os portadores de carga existentes no material desloquem-se para as suas extremidades, fazendo com que de um lado da folha ocorra o acúmulo de cargas positivas e do outro o acúmulo de cargas negativas, gerando uma configuração conforme figura (2). Além disso, essa diferença de potencial existente entre as extremidades da folha faz com que o seu interior se torne um isolante, entretanto as suas bordas irão conduzir eletricidade.

No efeito Hall é possível observar dois tipos de resistência, uma que é chamada de resistência comum $\rho_{||}$ obtida a através da razão entre a diferença de potencial entre dois pontos (que estejam sobre uma mesma linha em que ocorre um fluxo de portadores de carga) e a corrente. E a outra, é chamada de resistência Hall ρ_{Hall} que é obtida da razão entre a voltagem Hall, e

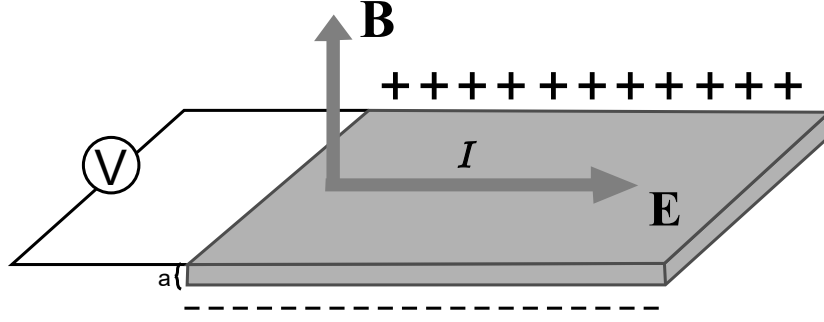


Figura 2: Esquema experimental do Efeito Hall.

a corrente I :

$$\rho_{Hall} = \frac{V_{Hall}}{I} \quad (6)$$

E uma vez que a voltagem Hall é dada por:

$$V_{Hall} = \frac{IB}{qn_p a} \quad (7)$$

Sendo, I a corrente, $\vec{B}$ o campo magnético, a espessura da folha, n_p a densidade e q a carga elétrica, dos portadores de carga. E então substituindo a expressão (7) em (6), obtemos:

$$\rho_{Hall} = \frac{1}{qn_p a} B \quad (8)$$

e lembrando que a relação entre a condutividade e a resistividade de um material é dada pela expressão:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (9)$$

temos que a condutividade transversal σ_{xy} associada ao efeito Hall, varia de forma linear com o campo magnético.

1.4 Efeito Hall Quântico

No ano de 1980, um século após a descoberta do Efeito Hall, Klaus von Klitzing, G. Dorda e M. Pepper observaram experimentalmente que ao submetermos uma amostra de 2D de elétrons, a baixas temperaturas e aplicarmos campos magnéticos intensos, analogamente ao que ocorre no Efeito Hall uma corrente elétrica passa a ser transportada ao longo das bordas desta amostra, sendo o que o fluxo desta corrente é unidirecional e não apresenta dissipação, enquanto que o interior da mesma tornava-se um isolante. Porém, diferente do que ocorria no Efeito Hall para estas novas condições, a condutividade transversal não apresentava um comportamento linear com a variação do campo magnético, a mesma passava a ser quantizada em patamares de $\frac{e^2}{h}$.

Este novo efeito foi denominado de Efeito Hall Quântico (*Quantum Hall Effect-QHE*), para o qual a condutividade transversal σ_{xy} passa a ser dada por:

$$\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h}, n = 0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

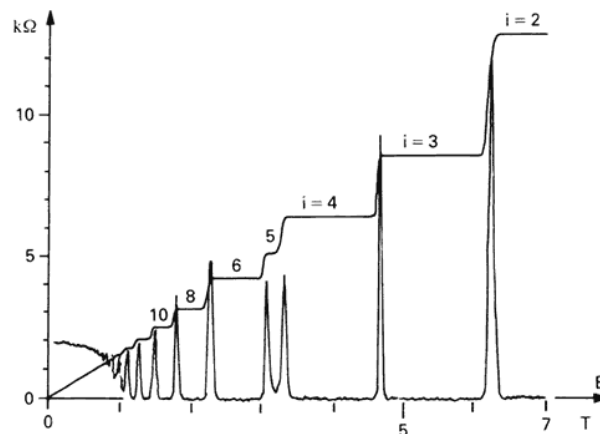


Figura 3: Gráfico da resistência Hall em função do campo magnético, obtido por Klaus von Klitzing nas suas experiências. Neste gráfico os patamares correspondem à resistência Hall quantizada, enquanto que os picos correspondem à resistência longitudinal. **Fonte:** http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1998/press.html

A descoberta deste efeito rendeu a Klaus von Klitzing o prêmio Nobel de Física de 1985. Essa quantização da condutividade foi uma descoberta bastante peculiar e gerou uma grande demanda por explicações teóricas a respeito não só da quantização da condutividade transversal, mas também de como essa quantização poderia se manifestar em experimentos que eram realizados nas mais variadas condições.

Foi então que em 1981, Robert Laughlin propôs um experimento mental e introduzindo os conceitos de topologia sugeriu que os patamares da condutividade Hall transversal poderiam ser explicados se considerássemos que estes patamares constituíam o invariante topológico do sistema. Assim, a mudança da condutividade transversal de um patamar para outro ocorreria sempre que sobre o hamiltoniano do sistema considerado, fossem aplicadas grandes deformações, como por exemplo campos magnéticos muito intensos. Desta forma o invariante topológico do sistema era representado pelo número inteiro n , que foi denominado de número de Chern- n . A mudança de um patamar para outro no QHE pode então ser explicado pelo fato de que ao aplicarmos deformações sobre o hamiltoniano de um sistema o estado fundamental do mesmo consegue atravessar outros estados, entretanto, como o invariante topológico n desse sistema é um número inteiro, o mesmo não pode mudar de forma contínua. Isso faz com que o gráfico de qualquer variável proporcional ao campo magnético (desde que a variação deste campo magnético seja capaz de deformar significativamente a hamiltoniana do sistema estudado), deve ser constituído por patamares, assim como acontece no caso do QHE para a condutividade transversal.

Para o QHE as componentes longitudinal e transversal da condutividade são representadas

por um tensor:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \quad (11)$$

onde $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ e correspondem a condutividade longitudinal, $\sigma_{yx} = -\sigma_{xy}$ e representam a condutividade transversal.

Analizando o gráfico da resistência Hall e da resistência longitudinal em função do campo exposto na figura (3), percebemos que conforme o campo magnético varia, ao mesmo tempo em que ocorre a transição de um patamar para outro, a componente da condutividade longitudinal tende a um valor máximo e depois a zero novamente. E ainda, no período em que a condutividade encontra-se quantizada em um certo patamar, temos que a condutividade longitudinal anula-se. Temos portanto que, o invariante topológico de um sistema é finito e diferente de zero. Além disso, no processo de transição de um patamar para outro e na ausência de um campo magnético, o QHE não ocorre e a corrente flui na direção longitudinal tal que, $\sigma_{yy} \neq 0$ e $\sigma_{xy} = 0$. Nesta configuração teríamos que o invariante topológico n , seria nulo e este fato nos permite verificar que o estado isolante comum, que é o estado em que além de os elétrons estarem fortemente ligados aos seus átomos o gap de energia existente entre a banda de condução e a banda de valência é muito maior do que $k_B T$, não pode ser classificado como sendo da mesma ordem topológica que os estados caracterizados pelo número de Chern.

Como descrito na segunda seção deste capítulo, dizemos que dois estados isolantes são classificados na mesma ordem topológica se ao aplicarmos uma deformação adiabática sobre a hamiltoniana de um desses estados, conseguirmos transforma-la na hamiltoniana do outro sem que ocorra o fechamento do gap de energia. Considerando dois sistemas, um com topologia não trivial, como no caso do QHE e outro com topologia trivial, que pode ser por exemplo o vácuo. Durante a transição de um desses estados para o outro, irá ocorrer a deformação da hamiltoniana e essa deformação será seguida do fechamento do *gap* de energia característico do estado isolante, causando uma modificação na ordem topológica, e portanto do invariante topológico, do sistema. A necessidade de que o *gap* de energia se feche para que a alteração da ordem topológica do sistema se altere é o que da origem aos estados de superfície, que são os estados em que ocorre a condução de corrente nas bordas da superfície, que observamos no QHE.

Os estados de superfície que são observados no QHE, também podem ser discutidos partindo de uma argumentação clássica de que ao submetermos uma partícula carregada a um campo magnético, a sua trajetória será um círculo. Levando em consideração o fato de que no QHE, devido ao campo magnético ao qual o material é submetido, ocorre a quantização das órbitas circulares dos elétrons e assim, a separação entre os níveis de energia deste sistema, passam a ser dadas pela frequência de ciclotron ω_c , sendo que essa frequência é diretamente proporcional ao campo magnético e esses níveis de energia recebem o nome de níveis de Landau,

com energia:

$$E_m = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c \quad (12)$$

Sendo m , um número inteiro. Esses níveis de energia são considerados como sendo bandas de energia para os elétrons, desta forma se uma parte desses níveis estiver preenchida e uma outra parte desocupados, irá surgir um *gap* de energia entre elas, assim como em um isolante. Assim podemos imaginar que nas bordas do sistema os elétrons movimentam-se de um jeito diferente dos elétrons que se encontram no interior, pois as órbitas dos elétrons das bordas não se fecham e portanto saltam de uma órbita para a outra. E devido a esses saltos, surgem os estados eletrônicos que se propagam pelas bordas do sistema de forma unidirecional, quiral e são metálicos. Além disso, conduzem corrente elétrica sem que ocorra perda de energia na forma de calor e sofram espalhamento.

Como discutido ao longo desta seção, o QHE se manifesta nos materiais apenas se submetermos os mesmos a um campo magnético intenso. Portanto, eles pertencem a uma categoria topológica que apresenta a quebra de simetria de inversão temporal de forma explícita. Isso fez com que os físicos da época se questionassem se esse efeito também se manifestaria também em sistemas que apresentasse essa simetria. Foi então que em 2004, surgiram os Isolantes Topológicos Bidimensionais (IT)[6], também chamados de Isolantes Hall Quântico de Spin (IQHS). Este novo estado ocorre devido a junção da simetria de reversão temporal e o acoplamento spin-órbita. Esses isolantes topológicos bidimensionais, são materiais que apresentam um *gap* de energia no seu interior/*bulk*, da mesma maneira que os isolantes normais, porém nas bordas desses materiais ocorre a condução de corrente. Portanto, devido a topologia não trivial desses materiais, eles não podem ser conectados adiabaticamente com materiais que possuem topologia trivial.

1.5 Simetria de Reversão Temporal-TR

Neste trabalho a abordagem a cerca da simetria de reversão temporal será feita de forma qualitativa e portanto, muitas demonstrações não serão feitas. A simetria de reversão temporal está associada à reversão do movimento e assim, o seu operador Θ atua apenas sobre os operadores que estão relacionadas ao movimento, que são: $\hat{S}, \hat{J}, \hat{p}$, de tal forma que:

$$\Theta|\alpha\rangle = |-\alpha\rangle \quad (13)$$

E mantém os outros operadores inalterados. Este operador é antiunitário e a sua forma funcional para um sistema de spin $\frac{1}{2}$ é dada por:

$$\Theta = \eta e^{\frac{-iS_y\pi}{\hbar}} K = -i\eta \frac{2}{\hbar} S_y \quad (14)$$

Em que η corresponde a uma fase arbitrária, K é o operador de conjugação complexa e S_y é a componente y do operador de spin $\hat{S}$. E ainda, $(\Theta)^2 = -1$ para qualquer sistema que possua

momento angular total $\hat{J}$ semi-inteiro.

Além de a simetria com a qual o operador de reversão temporal Θ está associado, estar relacionada com a proteção dos estados de borda que ocorrem nos isolantes topológicos. Esse operador também nos permite deduzir o teorema de Kramers.

Teorema 1 *Todo estado de um sistema, cujo momento angular total é semi-inteiro e que apresente a simetria de reversão temporal, será degenerado.*

Para a dedução deste teorema, vamos considerar um sistema que possua spin semi-inteiro e que a hamiltoniana do mesmo comute com o operador de reversão temporal: $[H, \Theta] = 0$. Assim, para um autoestado arbitrário $|n\rangle$

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (15)$$

e como assumimos que H comuta com Θ , $\Theta|n\rangle$ também é um autoestado da hamiltoniana com energia E_n , pois:

$$H\Theta|n\rangle = \Theta H|n\rangle = \Theta E_n|n\rangle = E_n\Theta|n\rangle \quad (16)$$

Entretanto, precisamos verificar se os estados $|n\rangle$ e $\Theta|n\rangle$ equivalem ao mesmo estado físico, ou se são estados degenerados, ou seja, são estados que possuem a mesma energia. Essa verificação pode ser feita partindo da suposição de que estes estados correspondam ao mesmo estado físico e assim, a diferença entre $|n\rangle$ e $\Theta|n\rangle$ seria dada no máximo por uma diferença de fase, portanto:

$$\Theta|n\rangle = e^{i\delta}|n\rangle \quad (17)$$

Então, atuando novamente com o operador de reversão temporal na equação (17):

$$\Theta(\Theta|n\rangle) = \Theta e^{i\delta}|n\rangle = e^{-i\delta}(\Theta|n\rangle) = e^{i\delta}e^{-i\delta}|n\rangle = +1|n\rangle \quad (18)$$

E esse resultado está em contradição com o descrito anteriormente, de que $\Theta^2 = -1$. Desta forma a suposição feita inicialmente de que $|n\rangle$ e $\Theta|n\rangle$ corresponderiam ao mesmo estado físico está errada e concluímos que qualquer estado que possua a simetria de reversão temporal e o momento angular total seja semi-inteiro, será degenerado, como enunciado pelo Teorema de Kramers.

Quando o sistema não possui interação spin-órbita, a degenerescência de Kramers refere-se apenas a degenerescência entre as componentes *up* e *down* do spin. Mas, quando consideramos esta interação, para sistemas que sejam invariantes perante a simetria de reversão temporal e o momento angular total seja semi-inteiro, a estrutura de bandas do sistema sofrerá algumas consequências. Uma dessas consequências está no fato de que os estados localizados em $+k$ e $-k$, no espaço dos momentos, possuem a mesma energia. Isso implica que os sistemas que possuem simetria de reversão temporal as bandas de energia ocorrem aos pares e esses pares são chamados de pares de Kramers. Esses pares acontecem em torno dos pontos k que são invariantes perante essa simetria, sendo denominados de Momentos Invariantes por Reversão

Temporal (TRIM)[7,8]. A estrutura de bandas em torno desses pontos, que devem estar na parte interna da primeira zona de Brillouin são definidos por: $A_i = \frac{1}{2}(v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3)$, é simétrica.

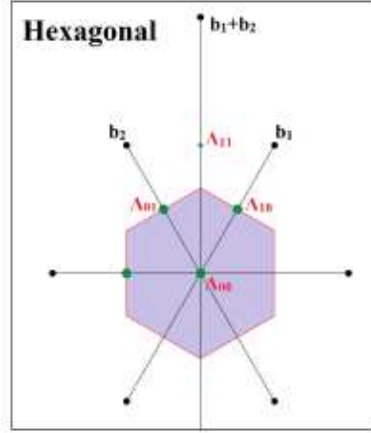


Figura 4: Exemplo de pontos correspondentes aos Momentos Invariantes por Reversão Temporal (TRIM) de uma Zona de Brillouin hexagonal.

Desta forma, se considerarmos um sistema que contenha elétrons e que este sistema seja submetido a um campo magnético externo $\vec{B}$, teremos que o hamiltoniano deste sistema será constituído de termos dados por: $(\vec{S}\vec{B})$ e $\vec{p}\vec{A} + \vec{A}\vec{p}$. E atuando com o operador Θ sobre esses termos, temos que ele irá reverter $\vec{p}$ e $\vec{S}$, mas deixará o campo externo $\vec{B}$ e o potencial vetor $\vec{A}$ inalterados. Como os fatores $\vec{p}$ e $\vec{S}$ são ímpares em relação à reversão temporal, teremos que a hamiltoniana do sistema não comutará com o operador Θ e devido a ação do campo magnético externo acontecerá a quebra da simetria de reversão temporal. Portanto, no caso do Efeito Hall Quântico, a aplicação do campo magnético gera uma mudança no estado do sistema. E o que impulsionou a busca por isolantes topológicos, foi a possibilidade de existirem materiais que assim como no QHE apresentem estados de borda não triviais, mas que preservassem a simetria de reversão temporal.

1.6 Isolantes Topológicos

O primeiro estado topológico observado na matéria foi o estado descrito pelo QHE. Mas, certo tempo depois um novo estado topológico, que estava associado a uma nova fase quântica, constituída pela inversão da paridade das bandas de valência e condução, que ocorre devido a interação spin-órbita, foi descoberto. Este novo estado foi chamado de Isolante Hall Quântico de Spin, e são também conhecidos como Isolantes Topológicos Bidimensionais(IT). Os materiais que são classificados como IT, são materiais que assim como nos isolantes comuns possuem um *gap* entre as suas bandas de energia, nos estados de *bulk*, ou seja, no interior do material, entretanto para os IT possuem estados de borda, tais estados são compostos por dois canais spin-polarizados, que se deslocam em sentidos opostos. Sendo a interação spin-órbita a respo-

sável não só pela existência desta nova fase topológica, mas também por preservar a simetria de reversão temporal. Desta forma, o estado IT é característico de materiais que apresentem um forte acoplamento spin-órbita.

O acoplamento spin-órbita é um efeito relativístico e ocorre devido ao fato de que para o elétron, o próton está se movendo. Pois como sabemos, quando uma partícula que possui carga, está em movimento ela acaba induzindo um campo magnético, e esse campo magnético que é induzido pelo próton acaba exercendo um torque sobre o elétron. Esse torque exercido sobre o elétron acaba fazendo com que o seu momento de dipolo magnético tenha a tendência de se alinhar paralelamente à direção do campo magnético produzido pelo próton. A essa interação, damos o nome de interação spin-órbita.

O invariante topológico dos IT, é representado por v , que pode ser obtido através da análise da estrutura de bandas do sistema. Uma vez que, para sistemas que contenha tanto a simetria de reversão temporal, quanto a simetria de paridade, os autoestados de Bloch nos pontos em que os momentos são invariantes por reversão temporal, também serão autoestados da paridade, cujo os autovalores serão dados por: $\xi_m(\Lambda_i) = \pm 1$ [9]. E assim, o invariante topológico v que é classificado como Z_2 pode ser obtido por:

$$(-1)^v = \prod_{i=1}^4 \delta_i \quad (19)$$

Em que δ_i equivale ao produto realizado entre todos os pares de Kramers das bandas ocupadas e é representado matematicamente por: $\delta_i = \prod_m \xi_m(\Lambda_i)$. Assim, ao analisarmos a paridade das funções de onda de Bloch correspondentes aos estados ocupados, nos pontos que equivalem a momentos invariantes por reversão temporal, se $v = 0$, então o estado possui topologia trivial e se $v = 1$, teremos um estado com topologia não trivial, ou seja um IT.

Entretanto, existem materiais que não possuem simetria de paridade, devido a isso a obtenção do invariante topológico se torna um pouco mais complicado e passa a ser feito com base na análise da matriz que representa o operador de reversão temporal, escrita na base das funções de onda de Bloch para os estados ocupados $|u_m(\vec{k})\rangle$.

2 Metodologia

2.1 O Hamiltoniano do Sistema

Conforme citado no Capítulo 1, a descrição de sistemas microscópicos é dada pela equação de Schrödinger dependente do tempo, que desprezando os efeitos relativísticos é dado pela equação (1) e para os casos em que o potencial correspondente ao sistema em que se deseja

estudar seja independente do tempo, é possível aplicar o método de separação de variáveis e desacoplar a parte temporal e espacial desta equação, cuja solução para a parte espacial resulta na equação de Schrödinger independente do tempo (2) e a solução para a parte temporal é dada por: $T(t) = e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t}$.

Para que possamos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo é necessário que conheçamos o Hamiltoniano do sistema. Neste caso estamos interessados em um sistema de muitos corpos composto por N-partículas e M-núcleos, cujo Hamiltoniano deve conter os seguintes termos:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}_{n-e}(r, \vec{R}) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}) \quad (20)$$

em que o primeiro e o segundo termos correspondem respectivamente a energia cinética eletrônica e nuclear do sistema e o terceiro, quarto e quinto termos são referentes à energia potencial devido respectivamente à interação elétron-elétron, à interação elétron-núcleo e à interação núcleo-núcleo dos átomos. Escrevendo esses termos explicitamente,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2M} \sum_{I=1}^M \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=j, i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I=J, I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (21)$$

Em que, com a finalidade de simplificar a equação foram consideradas as unidades atômicas, portanto, a carga (e) e a massa (m_e) do elétron, também a constante de Planck dividida por 2π ($\hbar$) e a constante de força eletrostática (K), foram igualadas a 1.

Como sabemos, a partir da equação de Schrödinger é possível resolver, analiticamente, apenas o átomo de hidrogênio. Ao tratarmos de um problema de N-partículas interagentes, como é o caso do nosso sistema, torna-se necessário fazer algumas aproximações para que a equação se torne solúvel.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A massa do elétron é aproximadamente 2000 vezes menor do que a massa do núcleo, sendo assim, como a energia cinética de uma partícula varia com o inverso da massa da mesma, a energia cinética do núcleo é muito pequena se comparada a do elétrons. Portanto, podemos assumir que a cada variação nas coordenadas nucleares os elétrons se ajustam de forma simultânea, como se eles estivessem se movendo em um referencial com núcleos fixos e então o termo correspondente a energia cinética desses núcleos ($\hat{T}_n(\vec{R})$) pode ser desprezada e a equação (20), torna-se:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}_{n-e}(r, \vec{R}) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}) \quad (22)$$

Esta aproximação nos permite desacoplar a parte eletrônica da parte nuclear do Hamiltoniano e escrevê-lo como:

$$\hat{H} = \hat{H}_{elet} + \hat{H}_{nucl} \quad (23)$$

em que:

$$\begin{cases} \hat{H}_{elet} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}_{n-e}(r, \vec{R}) \\ \hat{H}_{nucl} = \hat{V}_{n-n}(\vec{R}) \end{cases} \quad (24a)$$

$$(24b)$$

E utilizando o formalismo de Heisenberg, como $\hat{H}_{elet}$ comuta com as coordenadas das posições nucleares, ou seja, $\hat{H}_{elet}\hat{R} = \hat{R}\hat{H}_{elet}$, podemos resolver a equação de Schrödinger para um autoestado que seja função da posição nuclear $|\psi(\vec{R})\rangle$:

$$\hat{H}_{elet}|\psi(\vec{R})\rangle = E^{elet}(\vec{R})|\psi(\vec{R})\rangle \quad (25)$$

E para obter a energia total do sistema $E^{total}(\vec{R})$ basta somar o termo correspondente a interação nuclear:

$$E^{total}(\vec{R}) = E^{elet}(\vec{R}) + \hat{V}_{n-n} \quad (26)$$

Embora muito útil a aproximação de Born-Oppenheimer, ainda não nos permite obter uma solução numérica da equação de Schrödinger e assim necessitamos de utilizar outros métodos para solucioná-la. Um dos métodos mais bem sucedidos é o da Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

2.3 Teoria do Funcional de Densidade - DFT

Baseada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn, a DFT teve sua origem na década de 1960. E diferente do formalismo padrão, nesta teoria a variável que contém toda a informação do sistema é densidade de carga $\rho(\vec{r})$ e não a função de onda ψ .

A DFT é uma teoria extremamente relevante na física do estado sólido, tanto pela sua grande concordância com os resultados experimentais, quanto pelo seu baixo custo computacional e é empregada nos cálculos de primeiros princípios para a descrição e estudar as propriedades de materiais em seu estado fundamental.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Teorema 2 *Para um sistema de muitos elétrons, a densidade de eletrônica $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental pode ser determinada de forma unívoca, a menos de uma constante, a partir do potencial externo $\hat{V}_{ext}$ que atua sobre os elétrons.*

Sendo $\hat{V}_{ext}$ o potencial dado pelo termo devido a interação núcleo-elétrons ($\hat{V}_{n-e}$) da equação (20). Este teorema nos diz que se conhecermos a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ podemos determinar o potencial $\hat{V}_{ext}$ e uma vez que os demais termos do Hamiltoniano constituem um Funcional Universal dependente apenas do número de elétrons, a validade do Teorema 2 nos garante que o sistema pode ser completamente caracterizado pela densidade eletrônica.

• Demonstração

Supondo que temos dois potenciais externos aos elétrons de valência: $V'_{ext}(\vec{r})$ e $V''_{ext}(\vec{r})$, sendo esses potenciais diferentes, mas que fornecendo a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental. Esses potenciais darão origem aos operadores $\hat{V}'_{ext}(\vec{r})$ e $\hat{V}''_{ext}(\vec{r})$, que vão corresponder a $\hat{H}'$ e $\hat{H}''$ respectivamente e a cada um desses Hamiltonianos haverá a sua respectiva

função de onda, $|\psi'\rangle$ e $|\psi''\rangle$. Assim, lembrando que o Hamiltoniano eletrônico do sistema é dado pela equação (24a), em que $V_{ext}(\vec{r})$ é equivalente a $\hat{V}_{n-e}$, teremos que: $\hat{H} = \hat{H}_{elet}$, portanto:

$$\begin{cases} \hat{H}' = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}'_{ext} \\ \hat{H}'' = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}''_{ext} \end{cases} \quad (27a)$$

$$(27b)$$

Com isso a equação (25) para esses dois potenciais fica da seguinte forma:

$$\begin{cases} \hat{H}'|\psi'\rangle = E'(\vec{R})|\psi'\rangle \\ \hat{H}''|\psi''\rangle = E''(\vec{R})|\psi''\rangle \end{cases} \quad (28a)$$

$$(28b)$$

Sendo que $|\psi'\rangle$ e $|\psi''\rangle$ devem resultar na mesma densidade eletrônica e as energias do estado fundamental que serão os autovalores obtidos a partir da solução dessas duas equações são respectivamente E'_0 e E''_0 , então podemos escrever:

$$\langle\psi'|\hat{H}'|\psi'\rangle = E'_0 \quad (29)$$

e

$$\langle\psi''|\hat{H}''|\psi''\rangle = E''_0 \quad (30)$$

E como $|\psi''\rangle$ não equivale ao estado fundamental de $\hat{H}'$, temos que:

$$\langle\psi'|\hat{H}'|\psi'\rangle = E'_0 < \langle\psi''|\hat{H}'|\psi''\rangle \quad (31)$$

E somando $(\hat{H}'' - \hat{H}')$ do lado esquerdo da equação (31):

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle\psi''|\hat{H}' + (\hat{H}'' - \hat{H}')|\psi''\rangle \\ E'_0 &< \langle\psi''|\hat{H}''|\psi''\rangle + \langle\psi''|\hat{H}' - \hat{H}''|\psi''\rangle \\ E'_0 &< E''_0 + \langle\psi''|\hat{H}' - \hat{H}''|\psi''\rangle \\ E'_0 &< E''_0 + \langle\psi''|[\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}'_{ext}] - [\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}''_{ext}]|\psi''\rangle \\ E'_0 &< E''_0 + \langle\psi''|\hat{V}'_{ext} - \hat{V}''_{ext}|\psi''\rangle \end{aligned} \quad (32)$$

Analogamente, $|\psi'\rangle$ não equivale ao estado fundamental de $\hat{H}''$, então:

$$\langle\psi''|\hat{H}''|\psi''\rangle = E''_0 < \langle\psi'|\hat{H}''|\psi'\rangle \quad (33)$$

E seguindo o mesmo procedimento feito acima, obtemos:

$$\begin{aligned} E''_0 &< \langle\psi'|\hat{H}'' + (\hat{H}' - \hat{H}'')|\psi'\rangle \\ E''_0 &< \langle\psi'|\hat{H}'|\psi'\rangle + \langle\psi'|\hat{H}'' - \hat{H}'|\psi'\rangle \\ E''_0 &< E'_0 + \langle\psi'|\hat{H}'' - \hat{H}'|\psi'\rangle \\ E''_0 &< E'_0 + \langle\psi'|[\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}''_{ext}] - [\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}'_{ext}]|\psi'\rangle \\ E''_0 &< E'_0 + \langle\psi'|\hat{V}''_{ext} - \hat{V}'_{ext}|\psi'\rangle \end{aligned} \quad (34)$$

E sabemos que:

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \cdots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \hat{V}_{ext} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N \quad (35)$$

E como para um sistema com N elétrons, a densidade eletrônica é dada por:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \int \cdots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N \\ \rho(\vec{r}) &= N \int \cdots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N \end{aligned} \quad (36)$$

E utilizando esse resultado na equação (35), obtemos:

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \iiint \rho_0(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (37)$$

E como assumimos que $\hat{V}'_{ext}$ e $\hat{V}''_{ext}$, correspondem a mesma densidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, as equações (32) e (34), podem ser reescritas como:

$$\begin{cases} E'_0 < E''_0 + \iiint \rho_0(\vec{r}) (\hat{V}'_{ext} - \hat{V}''_{ext}) d^3\vec{r} \end{cases} \quad (38a)$$

$$\begin{cases} E''_0 < E'_0 + \iiint \rho_0(\vec{r}) (\hat{V}''_{ext} - \hat{V}'_{ext}) d^3\vec{r} \end{cases} \quad (38b)$$

E somando essas duas equações:

$$\begin{aligned} E'_0 + E''_0 &< E''_0 + E'_0 + \iiint \rho_0(\vec{r}) (\hat{V}'_{ext} - \hat{V}''_{ext}) + (\hat{V}''_{ext} - \hat{V}'_{ext}) d^3\vec{r} \\ E'_0 + E''_0 &< E''_0 + E'_0 \end{aligned} \quad (39)$$

Temos portanto que a suposição inicial de que dois potenciais externos distintos forneceriam a mesma densidade de carga, nos retorna como resultado um absurdo e com isso podemos concluir que, diferentes potenciais externos devem levar a diferentes densidades eletrônicas, estando de acordo com o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn.

Desta forma, uma vez que conhecemos o potencial externo torna-se possível determinar o operador Hamiltoniano e então poderemos encontrar a função de onda ψ do sistema. Ou seja, no estado de menor energia há uma relação direta entre a função de onda e a densidade eletrônica do mesmo. Isso implica que a função de onda deste estado pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica. Portanto, assim como a função de onda, a densidade eletrônica deve conter todas as informações do sistema e consequentemente o funcional de todos os observáveis físicos, também tornarão-se funcionais de $\rho_0(\vec{r})$

Teorema 3 *A energia como um funcional da densidade $E(\rho)$ pode ser definida e é válida para qualquer potencial externo $\hat{V}_{ext}$. Para um determinado potencial, o valor exato da energia no estado fundamental $E_0(\rho)$ é o mínimo global do funcional energia, sendo a densidade que minimiza este funcional a densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.*

Este teorema nos diz basicamente que a energia do estado fundamental é fornecida pelo mínimo do funcional de energia $E_0[\rho_0(\vec{r})]$, que é obtido a partir da densidade eletrônica exata do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ e portanto, qualquer densidade eletrônica diferente de $\rho_0(\vec{r})$, nos fornecerá uma energia maior do que a do estado fundamental.

• Demonstração

Temos que:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= \langle \psi | \hat{H}_{elet} | \psi \rangle \\ E[\rho(\vec{r})] &= \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} | \psi \rangle \\ E[\rho(\vec{r})] &= \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (40)$$

E para todos os sistemas que contenham muitos átomos entre os quais ocorre interação coulombiana, os dois primeiros termos da equação (40) serão comuns, devido a isso este termo recebe o nome de funcional universal $F[\rho(\vec{r})]$ e assim, a equação (40) pode ser escrita como:

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (41)$$

E assim, para o estado fundamental esta expressão torna-se:

$$E[\rho_0(\vec{r})] = F[\rho_0(\vec{r})] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle \quad (42)$$

E utilizando o resultado obtido para o **Teorema 2** de que a densidade eletrônica determina de forma única a função de onda:

$$E_0 = E[\rho_0(\vec{r})] = E[\psi_0] \quad (43)$$

e levando em consideração o **Teorema 3**, teríamos que:

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (44)$$

E escrevendo a equação (44) explicitamente:

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \hat{H}_{elet} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{H}_{elet} | \psi \rangle \\ \langle \psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ F[\rho_0(\vec{r})] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle &< F[\rho(\vec{r})] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ E[\rho_0(\vec{r})] &< E[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (45)$$

Sendo assim, uma densidade que não seja a do estado fundamental irá nos fornecer uma energia maior do que a do estado fundamental, concordando com o que nos propõe o **Teorema 3**.

Assim, segundo os dois teoremas de Hohenberg-Kohn a energia do estado fundamental de um sistema pode ser obtida através da densidade eletrônica deste estado, que por sua vez pode ser encontrada a partir do potencial externo. Porém, estes teoremas não nos fornecem métodos de determinar essa energia, tal método foi proposto por Kohn-Sham e sera explicado na seção posterior.

2.4 Equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham, constituem um método sistemático através do qual se obtém a energia do estado fundamental a partir da densidade eletrônica exata deste estado. Assim, supõe-se que o sistema composto por muitas partículas interagentes possa ser transformado em um sistema de partículas não interagentes e com isso, transformamos o problema de N corpos interagentes em N problemas de um único corpo, em que a densidade eletrônica do estado fundamental é a mesma para os N sistemas.

Como já vimos na seção anterior, a energia escrita como um funcional da densidade pode ser expressa como:

$$E(\rho) = F(\rho) + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (46)$$

vimos ainda que, para todos os sistemas multieletrônicos o funcional universal $F(\rho)$ é o mesmo:

$$F(\rho) = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle \quad (47)$$

Na aproximação de Kohn-Sham, o termo de energia cinética é separado em duas componentes, um correspondente a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes $T_0(\rho)$ que é dado por:

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3(\vec{r}) \quad (48)$$

em que ϕ_i são denominados de orbitais de Kohn-Sham. A outra componente refere-se a energia de troca e correlação E_{xc} , este termo tem como função incluir todas as contribuições energéticas não contadas. Além das componentes da energia cinética, o funcional universal possui um termo referente à interação clássica Coulombiana, que também é conhecida como energia de Hartree $J(\rho)$:

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}) d^3(\vec{r}') \quad (49)$$

E portanto, a equação (46) para o formalismo de Kohn-Sham, torna-se:

$$E(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3(\vec{r}) + E_{xc} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}) d^3(\vec{r}') + \hat{V}_{ext}(\rho) \quad (50)$$

Conforme demonstrado para o **Teorema 2** de Hohenberg-Kohn, a energia do estado fundamental pode ser obtida ao minimizarmos o funcional $E(\rho)$ em relação à densidade de carga. Assim, $\rho_0(\vec{r})$ corresponde a condição de extremo, ou seja, ao valor que minimiza essa energia e a condição de vínculo do sistema está contida no fato de o número de partículas N do sistema não irá mudar e portanto a carga do sistema deve permanecer fixa. E para escrever o funcional de $E[\rho]$ é necessário que seja incluído esta condição de vínculo,

$$\begin{aligned} \frac{\delta E(\rho) - \epsilon N}{\delta \rho} &= 0 \\ \frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} - \frac{\epsilon N}{\delta \rho} &= 0 \\ \frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} &= \frac{\epsilon N}{\delta \rho} \end{aligned} \quad (51)$$

E ainda, lembrando que o número total de partículas pode ser dado por Ne , entretanto aqui assumimos as unidades atômicas e portanto $e=1$ e que:

$$N = \int \rho(\vec{r}) d^3(\vec{r}) \quad (52)$$

Como os limites da equação (52) são fixos, ao aplicarmos a derivada funcional sobre N a mesma irá atuar somente no integrando:

$$\begin{aligned} \frac{\delta N}{\delta \rho} &= \epsilon \frac{\rho(\vec{r})}{\rho} \\ \frac{\delta N}{\delta \rho} &= \epsilon \end{aligned} \quad (53)$$

Substituindo na equação (51): $\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \epsilon$. E agora, aplicando a derivada funcional na equação (50):

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} &= \frac{\delta}{\delta \rho} \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' + E_{xc}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \right] \\ \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} &= \frac{\delta}{\delta \rho} \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \nabla^2 \rho(\vec{r}) d^3(\vec{r}) \right) + \frac{\delta}{\delta \rho} \left(\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \right) + \\ &+ \frac{\delta}{\delta \rho} (E_{xc}[\rho]) + \frac{\delta}{\delta \rho} (\hat{V}_{ext}[\rho]) \\ \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + V_{xc}(\rho) + \frac{\delta}{\delta \rho} \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} \\ \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + V_{xc}(\rho) + v_{ext}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (54)$$

E então definimos:

$$V^{KS}(\rho) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + V_{xc}(\rho) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (55)$$

como sendo o potencial efetivo de Kohn-Sham e com isso a equação (54) passa a ser expressa como:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(\rho) = H^{KS} \quad (56)$$

Essa equação final nos permite escrever uma equação do tipo Schrödinger,

$$\hat{H}^{KS} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon \phi_i(\vec{r}) \quad (57)$$

Sendo que o hamiltoniano corresponde ao de um sistema não interagente, possuindo o termo de energia cinética e o de energia potencial efetivo V^{KS} que atua sobre cada elétron do sistema. A partir desta equação podemos obter a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ utilizando o fato de que:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 = \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (58)$$

As equações (57) e (58) nos permite obter a densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, através da densidade eletrônica do estado fundandamental de um sistema

de elétrons não interagentes submetidos a um potencial efetivo V^{KS} , a partir de um processo autoconsistente e são denominadas de equações de Kohn-Sham. O procedimento para obtenção desta densidade ocorre da seguinte maneira: inserimos uma densidade de carga tentativa $\rho'(\vec{r})$, então o potencial efetivo de Kohn-Sham é calculado e com esse resultado a equação para esse potencial efetivo escrita na forma de equação de Schrödinger é solucionada e os orbitais de Kohn-Sham de partícula única são obtidos. Com isso, utilizando a equação (58) determinamos uma nova densidade eletrônica $\rho''(\vec{r})$ e o procedimento é feito novamente até que as densidades de entrada e saída sejam iguais. E ainda, uma vez que a equação do tipo Schrödinger foi resolvida, obteremos também os autovalores ϵ_i das equações de Kohn-Sham, isso nos possibilita obter a energia do sistema $E(\rho)$:

$$\begin{aligned} E_{KS} &= \langle \phi_i | \hat{H}_{KS} | \phi_i \rangle \\ E_{KS} &= \int \phi_i^*(\vec{r}) \hat{H}_{KS} \phi_i(\vec{r}) d^3(\vec{r}) \end{aligned} \quad (59)$$

Em que:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS} \phi_i(\vec{r}) &= \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ \phi_i^*(\vec{r}) \hat{H}_{KS} \phi_i(\vec{r}) &= \phi_i^*(\vec{r}) \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ \phi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(\rho) \right] \phi_i(\vec{r}) &= \phi_i^*(\vec{r}) \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ \phi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\rho) + v_{ext}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) &= \phi_i^*(\vec{r}) \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (60)$$

integrando ambos os lados da equação (60) sobre todo o espaço e utilizando a relação dada pela expressão (58), obtemos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} + \int V_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} &= \int \epsilon_i \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ T_0(\rho) + \iint \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} + \int V_{xc} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + v_{ext}(\rho) &= \sum_{i=1}^{ocupados} \epsilon_i \end{aligned} \quad (61)$$

Por outro lado, retomando a equação da energia expressa como um funcional da densidade:

$$\begin{aligned} E(\rho) &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}) d^3(\vec{r}') + E_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \\ E(\rho) &= -\frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \nabla^2 d^3(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}) d^3(\vec{r}') + E_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \\ E(\rho) &= T_0(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}) d^3(\vec{r}') + E_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \end{aligned} \quad (62)$$

E ainda, como sabemos a energia de um sistema é dada pelo hamiltoniano do mesmo, que de um modo geral, é composto por dois termos que são as energias cinética e potencial. Desta forma, colocando os termos de energia cinética e energia potencial em evidência nas equação (61) e (62):

$$T_0 + v_{ext}(\rho) = \sum_{i=1}^{ocupados} \epsilon_i - \iint \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} - \int V_{xc} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (63)$$

$$T_0 + v_{ext}(\rho) = E(\rho) - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - E_{xc}(\rho) \quad (64)$$

E igualando essas duas expressões:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{ocupados} \epsilon_i - \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - \int V_{xc}\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} &= E(\rho) - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - E_{xc}(\rho) \\ E(\rho) &= \sum_{i=1}^{ocupados} \epsilon_i + E_{xc}(\rho) - \int V_{xc}\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \\ E(\rho) &= \sum_{i=1}^{ocupados} \epsilon_i + E_{xc}(\rho) - \int V_{xc}\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \end{aligned} \quad (65)$$

E é a partir desta equação e das equações de Khon-Sham ((57) e (58)) que se determina a energia do sistema na Teoria do Funcional de Densidade. Entretanto, além dos autovalores ϵ_i obtido das equações de Kohn-Sham, para calcular essa energia é necessário conhecer os valores da energia e do potencial de troca e correlação. Como não há uma forma conhecida para esses termos, fazemos uma aproximação. Tal aproximação é de extrema importância pois é ela quem determina a precisão do nosso cálculo. Neste trabalho a aproximação utilizada foi a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA-*General Gradient Approximation*) e para a melhor compreensão a cerca da mesma, é preciso introduzir a Aproximação da Densidade Local(LDA-*Local Densit Approximation*) da qual esta aproximação deriva.

2.5 Aproximação para o termo de troca e correlação

2.5.1 Aproximação da Densidade Local

Para a Aproximação da Densidade Local, consideramos que a energia de troca e correlação por elétron ε_{xc} situado em um ponto $\vec{r}$, coincida com a energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons, cuja densidade eletrônica em torno deste ponto $\vec{r}$ seja a mesma. Ou seja, assumimos que cada região do espaço do sistema não-homogêneo é composto por N pequenos infinitésimos de volume e que esses N-infinitésimos de volume podem ser tratados como um gás de elétrons homogêneo. Assim podemos calcular a energia de troca e correlação somando as contribuições de energia por elétron correspondente a cada infinitésimo de volume. Com isso, a energia de trocar e correlação do sistema em que estamos considerando pode ser substituída localmente pela energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneo que possui a mesma densidade eletrônica do sistema, ou seja:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (66)$$

Em que ε_{xc}^{hom} pode ser escrito como a soma dos termos correspondentes à energia de troca e à energia de correlação:

$$\varepsilon_{xc}^{hom} = \varepsilon_x^{hom}(\rho) + \varepsilon_c^{hom}(\rho) \quad (67)$$

Sendo o termo de troca $\varepsilon_x^{hom}(\rho)$ bem conhecido, entretanto o termo de correlação $\varepsilon_c^{hom}(\rho)$ é um pouco mais complexo e não possui uma forma exata para um gás de elétrons homogêneo.

Quando estamos tratando de um sistema em que os elétrons se encontrem em uma determinada região do espaço infinito e que estejam submetidos a um potencial externo positivo, ou seja, quando estamos tratando de um sistema eletrônico uniforme a Aproximação da Densidade Local é exata. Porém, para sistemas não uniformes a LDA não fornece bons resultados, este problema é resolvido ao expressarmos a energia de troca e correlação por elétron em função do gradiente da densidade $\nabla\rho(\vec{r})$ e essa mudança é o que dá origem a Aproximação do Gradiente Generalizado.

2.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Esta aproximação tem como intuito aprimorar a aproximação feita pela LDA. Para esta aproximação ao invés de escrevermos a energia de troca e correlação em função apenas da densidade local, expressamos a mesma também em função do gradiente desta densidade:

$$E_{xc}(\rho) = \int f(\rho, \nabla\rho) d^3\vec{r} \quad (68)$$

Ou seja, o que fazemos é substituir a energia de troca e correlação por elétron ε_{xc}^{hom} por uma função local não só da densidade eletrônica, mas também do gradiente da densidade. De um modo geral, $f(\rho, \nabla\rho)$ é definida a partir da análise da forma com que a energia por elétron varia em determinadas situações, sendo a forma mais utilizada para o funcional GGA, a formulação do funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).

2.6 Funções de Base-Expansão dos Orbitais de Kohn-Sham

Na seção 2.4 obtivemos as equações de Kohn-Sham:

$$\begin{cases} \hat{H}^{KS} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon \phi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \end{cases}$$

Para a solução destas equações, os orbitais de Kohn-Sham ϕ_i precisam ser expandidos em uma base. Para os sistemas que trabalharemos, a forma mais conveniente de expandir esses orbitais é feita a partir da teoria de Bloch, esta teoria tem como base o fato de que um cristal é constituído por uma reprodução infinita de uma estrutura fundamental que contém um número mínimo de átomos que se reproduz de forma infinita e em todas as direções. Esta estrutura mínima é chamada de célula unitária e a translação desta célula é feita através do vetor de translação:

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3; \quad (70)$$

Sendo n_1, n_2, n_3 números inteiros e variando $\vec{T}$ para todos os valores possíveis de n_1, n_2, n_3 , teremos como resultado o cristal. Sendo assim, o potencial externo sentido pelos elétrons do

sistema considerado, será tal que: $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T})$, ou seja, os elétrons irão interagir com um potencial periódico que se repete por todo o cristal e consequentemente, as autofunções destes elétrons também irão possuir a periodicidade do potencial. Felix Bloch, demonstrou que as autofunções, obtidas da solução da equação de Schrödinger, para uma partícula que esteja submetida a um potencial periódico são dadas pelo produto de uma onda plana ($e^{i\vec{k}\vec{r}}$) por uma função $u_k(\vec{r})$ que contenha a periodicidade da rede. Ou seja:

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (71)$$

Que é conhecida como função de onda de Bloch, em que u_k é a periodicidade da rede cristalina e ainda, $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T}) = u_k(\vec{r} + n\vec{T})$, com n sendo um número inteiro. Temos também, que:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{T}) = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}u_k(\vec{T})e^{i\vec{k}\vec{T}} = u_k(\vec{r} + \vec{T})e^{i\vec{k}\vec{r}}e^{i\vec{k}\vec{T}} = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}e^{i\vec{k}\vec{T}} = \psi_k e^{i\vec{k}\vec{T}} \quad (72)$$

Esta equação nos fornece a informação de que a menos de uma diferença de fase, $e^{i\vec{k}\vec{T}}$, as funções de onda do sistema serão idênticas dentro de um período $\vec{T}$.

Analogamente ao demonstrado por Bloch, na DFT, as autofunções descritas pelos orbitais de Kohn-Sham ϕ_i são escritas da seguinte maneira:

$$\phi_{i,k}(\vec{r}) = f_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (73)$$

Em que $f_i(\vec{r})$ corresponde ao termo que contém a periodicidade da rede e este termo é ainda expandido em um conjunto de ondas planas:

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{(i,\vec{G})} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (74)$$

Sendo $\vec{G}$ um vetor de translação da rede recíproca e com isso a equação (73) torna-se:

$$\begin{aligned} \phi_{i,k}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} C_{(i,\vec{G})} e^{i\vec{G}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \\ \phi_{i,k}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} C_{i,(\vec{k}+\vec{G})} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \end{aligned} \quad (75)$$

Embora quanto mais termos forem considerados na expansão, maior será a precisão do nosso cálculo. Não podemos deixar de lado o fato de que há um limite computacional a ser levado em consideração e portanto, faz-se necessário restringir a soma $\vec{G}$ a uma energia de corte. Definimos essa energia de corte E_{cut} como sendo o valor máximo de energia cinética para um elétron do sistema em que estamos analisando:

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (76)$$

As vantagens de obter os orbitais de Kohn-Sham por este método é que além de ele ser constituído por uma base simples e de fácil utilização computacional, o único parâmetro que o controla é a energia de corte.

2.7 Método do Pseudopotencial

A DFT, simplifica de forma considerável os cálculos de estrutura eletrônica para sistemas de muitos átomos. Entretanto, mesmo com essas simplificações, esses cálculos demandam um alto custo computacional e ainda, essa teoria também apresentava certa dificuldade em descrever as funções de onda dadas pelas equações de Kohn-Sham nas proximidades do núcleo atômico, pelo fato de que nessas regiões, devido a alta energia cinética ou potencial de atração nuclear, as funções de onda sofrem instantâneas variações espaciais. Com o intuito de solucionar esses problemas o método do pseudopotencial foi desenvolvido.

O método do pseudopotencial parte do princípio de que apenas os elétrons que estejam na camada de valência participam das ligações químicas e portanto, esses elétrons seriam os responsáveis pela maioria das propriedades de sólidos e moléculas. Desta forma, os elétrons do átomo são divididos em duas partes: uma que corresponde aos elétrons presentes nas camadas internas juntamente com a carga do núcleo e essa parte é denominada de caroço; e a outra parte corresponde aos elétrons que estão mais afastados do núcleo, que são os elétrons de valência. Assim, podemos substituir a função de onda das proximidades do núcleo atômico por um pseudopotencial de onda, tal que este pseudopotencial seja suave dentro de um determinado raio, que chamamos de raio de corte r_c . E com isso, conseguimos obter de forma aproximada o potencial externo V_{ext} , tornando a obtenção dos autoestados de Kohn-Sham ϵ_i .

Os pseudopotenciais podem ser obtidos de duas formas distintas, uma forma é a partir de parâmetros experimentais e são chamados de pseudopotenciais empíricos e a outra forma, é através de soluções autoconsistentes da equação de Schrödinger e das equações de Dirac para o átomo e esses são chamados de pseudopotenciais primeiros princípios. Os pseudopotenciais de primeiros princípios, que serão os utilizados neste trabalho, possuem algumas classes. Na classe escolhida os potenciais são chamados *PAW-Projector Augmented Wave* [4] e é baseado nas ideias de Slater [5] de que o espaço é dividido em duas regiões, a intersticial entre os átomos, que é a parte interior da região do raio de corte r_c e as regiões próximas aos átomos, região externa do raio de corte. E de que essas regiões apresentam um comportamento distinto, com a função de onda apresentando um comportamento suave nas regiões intersticiais, porém, mantendo um comportamento perturbativo nas regiões próximas ao núcleo devido ao forte potencial nuclear atrativo. Sendo que na interface entre essas duas regiões as funções de onda devem ser iguais, devido a continuidade das mesmas. Este método nos fornece uma base completa, que é composta pela expansão das funções de onda em orbitais atômicos e ondas planas, isso faz com que os erros devido a escolha do conjunto de base seja reduzido.

3 Resultados e Discussões

3.1 Os materiais estudados

O nosso objetivo com a realização deste trabalho é fazer um estudo a cerca dos isolantes triviais e topológicos. Neste sentido escolhemos investigar os materiais formados por silício (Si), que é um elemento extremamente abundante na crosta terrestre e além de ser um dos elementos mais utilizados na fabricação de semicondutores que são usados em equipamentos eletrônicos. O outro material estudado será o bismuto (Bi) que embora não seja muito abundante na natureza, o que faz com que o seu custo seja alto, é muito utilizado na produção de ligas metálicas.

3.2 Estrutura Cristalina

Lembrando de física da matéria condensada, sabemos que um cristal é constituído por uma repetição infinita de grupos idênticos de átomos. Cada grupo desse é chamado de base e o conjunto de pontos matemáticos ao qual esta base está associada é o que forma a rede cristalina. Podemos definir essa rede cristalina a partir dos vetores de translação, que denotaremos de $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, e esses vetores são tais que a estrutura do cristal permanece inalterada para um átomo que esteja situado no ponto $\vec{r}$ ou no ponto $\vec{r}'$, transladado em relação a $\vec{a}$ de um múltiplo inteiro dos vetores de translação:

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (77)$$

A estrutura cristalina do silício é mesma do diamante, que é uma estrutura cúbica de face centrada (fcc), cuja base é composta por dois átomos de silício que estão localizados nas coordenadas: $(0,0,0)$ e $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Os vetores de translação primitivos da rede cristalina do silício são:

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}) \quad ; \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}) \quad ; \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}) \quad (78)$$

Sendo a a distância entre dois átomos da rede, que recebe o nome de parâmetro de rede. Os vetores, correspondentes aos vetores primitivos do espaço real, no espaço recíproco são obtidos através das seguintes relações:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad ; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad ; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (79)$$

Após efetuar os produtos vetoriais e escalares, obtemos:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad ; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad ; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (80)$$

Podemos agora descrever os pontos da primeira zona de Brillouin, correspondentes aos pontos de alta simetria, sobre os quais a estrutura de bandas será plotada:

$$\Gamma = 0\vec{b}_1 + 0\vec{b}_2 + 0\vec{b}_3 \quad ; \quad L = \frac{1}{2}\vec{b}_1 + \frac{1}{2}\vec{b}_2 + \frac{1}{2}\vec{b}_3 \quad ; \quad X = \frac{1}{2}\vec{b}_1 + 0\vec{b}_2 + \frac{1}{2}\vec{b}_3 \quad (81)$$

O bismuto possui uma estrutura cristalina do tipo romboédrica, e os seus vetores de translação primitivos são dados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}) \quad ; \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}) \quad ; \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{z} + \hat{x}) \quad (82)$$

E a partir desses vetores podemos encontrar os vetores da rede recíproca a partir da equação (79), obtendo como resultado:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad ; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad ; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (83)$$

E por fim, para o Bi, os pontos k de alta simetria em torno dos quais a estrutura de bandas será formada seram:

$$\Gamma = 0\vec{b}_1 + 0\vec{b}_2 + 0\vec{b}_3 \quad ; \quad K = \frac{1}{3}\vec{b}_1 + \frac{1}{3}\vec{b}_2 + 0\vec{b}_3 \quad ; \quad M = \frac{1}{2}\vec{b}_1 + 0\vec{b}_2 + 0\vec{b}_3 \quad (84)$$

Com relação aos parâmetros estruturais dos materiais estudados e com a finalidade de conseguirmos uma configuração estrutural mais estável, estimamos o parâmetro de rede a desses dois materiais. Para essa estimativa, utilizamos o pacote computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*), em que baseados no valor de parâmetro de rede encontrado na literatura e obtido experimentalmente, variamos os parâmetros de rede, obtendo os valores de energia total E_{TOTEN} . plotamos um gráfico desses valores de energia em função dos mesmos, conforme o gráfico abaixo.

Com a finalidade de encontrar o parâmetro de rede que equivale ao mínimo de energia, tomamos para o silício 15 valores e para a folha de bismuto 9 valores de energia e com o auxílio do software *Grace* efetuamos a regressão polinomial quadrática, tanto para o Si, quanto para o Bi, sobre os dados obtidos através do VASP. O valor obtido para o parâmetro de rede do silício foi $a = 5.48\text{\AA}$, que possui uma pequena diferença do valor experimental que é $a_e = 5.43\text{\AA}$ e para o bismuto foi $a = 4.33\text{\AA}$, estando de acordo com o valor experimental.

3.3 Estrutura de Bandas

Depois de obtermos o parâmetro de rede dos materiais que iremos analisar, ainda através do pacote computacional VASP, fizemos os cálculos necessários para construir a estrutura de

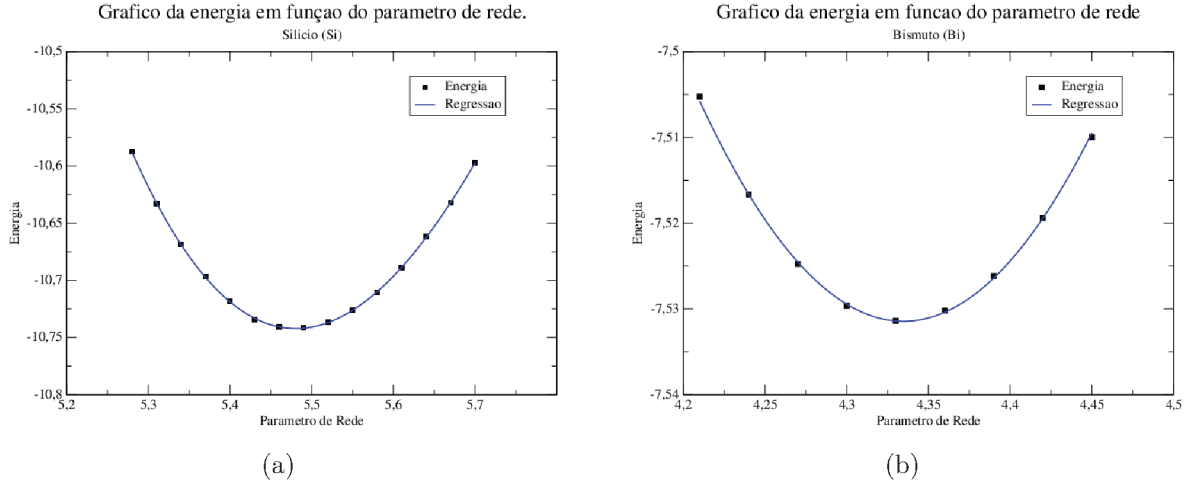


Figura 5: Gráficos da energia em função do parâmetro de rede, para (a) o Silício (Si) e (b) a folha de bismuto (Bi).

bandas de cada material. Como neste trabalho desejamos analisar se os materiais estudados são isolante triviais ou topológicos, o que devemos fazer é analisar o efeito causado pelo acoplamento spin-órbita na estrutura eletrônica desses materiais. Desta forma, para que esta análise seja realizada, plotamos a estrutura de bandas do silício e do bismuto em torno dos pontos de alta simetria que estejamos interessados, sem e com a inclusão do acoplamento spin-órbita.

3.3.1 Silício *Bulk*

Calculando a dispersão de energia sem e com o acoplamento spin-órbita, obtivemos para o silício a seguinte estrutura de bandas:

E como podemos observar o silício possui um *gap* indireto, ou seja, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução estão situados em diferentes pontos k , neste caso correspondem aos pontos X e Γ . Além disso, é possível notar que o acoplamento spin-órbita tem pouca influência sobre a estrutura de bandas desse material, tendo como efeito apenas um pequeno aumento do *gap* de energia (E_g), que conforme nossos resultados, sem considerar essa interação é de $E_g = 0.57eV$ e considerando essa interação $E_g = 0.55eV$. Estando esses resultados de acordo com os existentes na literatura [10] $E_g = 0.50eV$

A segunda parte da análise, consiste em verificar se houve uma inversão do caráter das bandas de condução e valência do material, para isso precisamos projetar os orbitais que contribuem significativamente para os estados que estão no nível de Fermi. A projeção desses orbitais e das componentes dos orbitais que mais contribuem para esses estados sem e com spin-órbita seguem na figura (7).

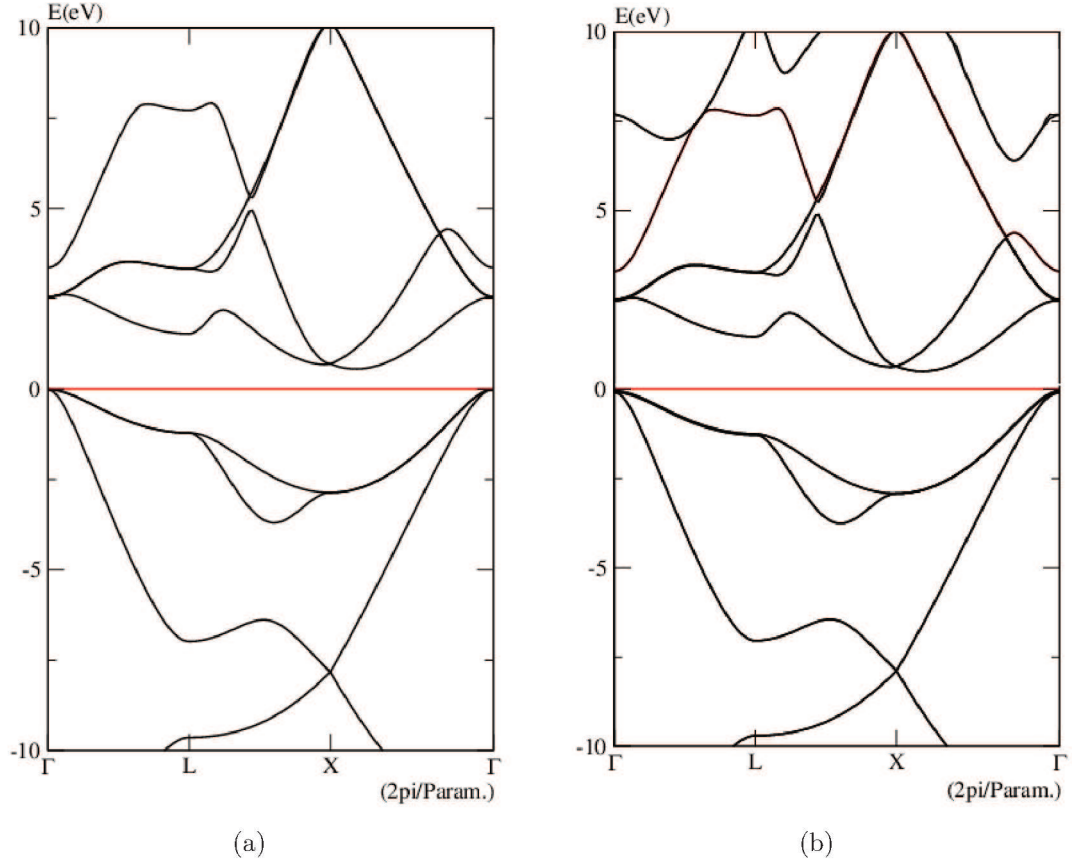


Figura 6: Estrutura de Bandas para o silício, em torno dos pontos de alta simetria Γ , L, X. (a) Sem e (b) com, o efeito do acoplamento spin-órbita.

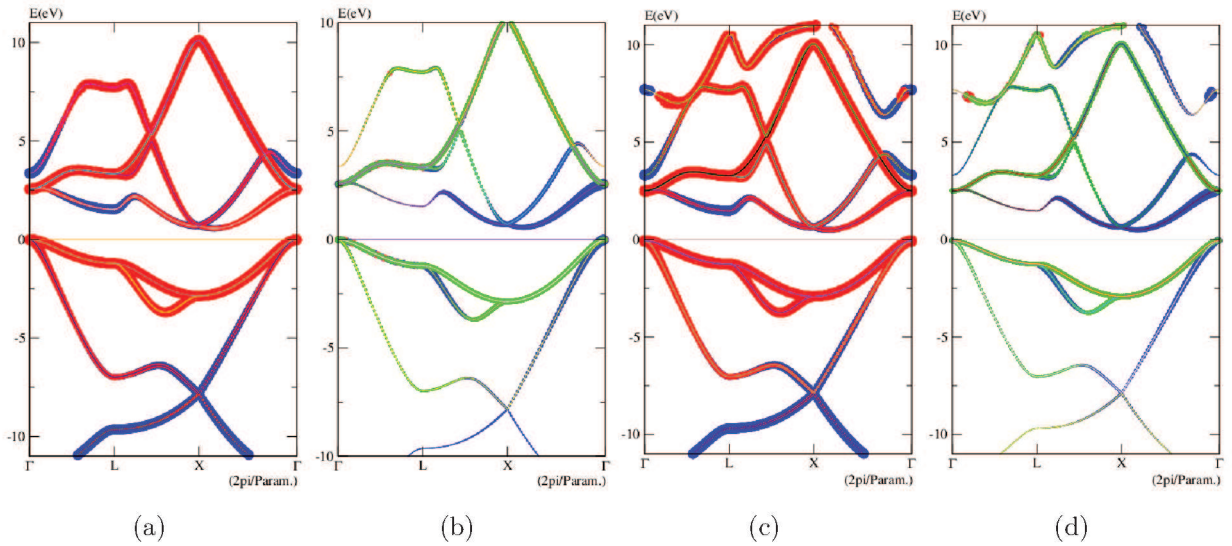


Figura 7: As figuras (a) e (c) correspondem à projeção dos orbitais s (azul), p (vermelho) e d. Enquanto (b) e (d) da projeção da componentes do orbital p, que é o que apresenta maior contribuição nas bandas de condução e valência, p_x (azul), p_y (vermelho), p_z (verde). Sendo (a) e (b), a projeção dos orbitais sem e (c), (d) a projeção desses orbitais com o efeito do acoplamento spin-órbita, para o silício *bulk*.

Analisando essas projeções podemos verificar que tanto sem, quanto com spin-órbita, o orbital que fornece a maior contribuição para as bandas de condução e de valência é o orbital p. E a projeção das componentes desse orbital nos revela que não ocorre a inversão do caráter das bandas de condução e valência ao considerarmos o spin-órbita, o que nos leva a concluir que o silício *bulk* possui uma topologia trivial.

3.3.2 Bismuto Bidimensional (2D)

Fazendo os cálculos, via DFT, da dispersão de energia sobre os pontos k, encontramos a estrutura de bandas para a folha de bismuto. E a partir dessas estruturas de bandas notamos que a interação spin-órbita faz com que aumente o número de estados possíveis, isso ocorre devido ao fato de que essa interação faz com que a degenerescência existente entre os spins $\uparrow$ e $\downarrow$ seja quebrada. O *gap* de energia desse sistema sem considerar a interação spin-órbita é de $E_g = 0.01eV$, e considerando essa interação encontramos $E_g = 0.56eV$.

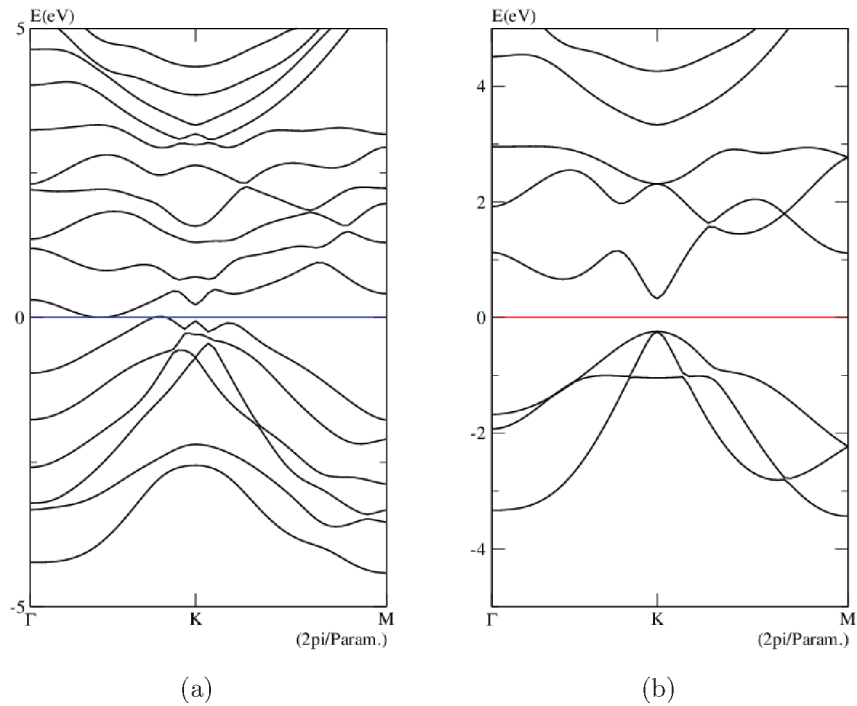


Figura 8: Estrutura de Bandas para a folha de Bismuto, em torno dos pontos de alta simetria Γ, K, M . (a) Sem e (b) com, o efeito do acoplamento spin-órbita.

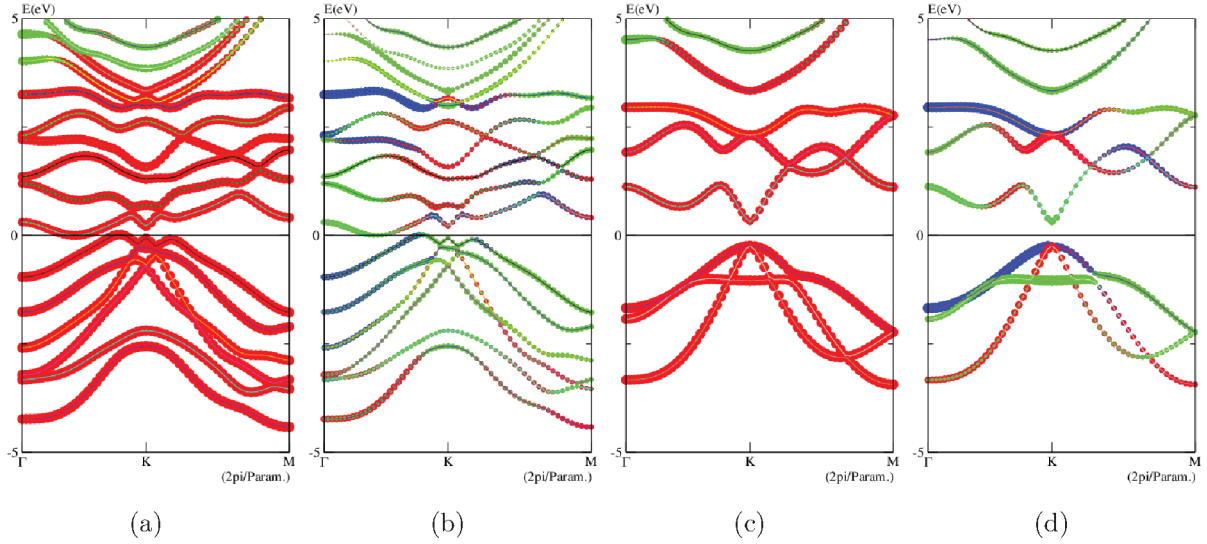


Figura 9: As figuras (a) e (c) correspondem à projeção dos orbitais s(azul), p(vermelho) e d. Enquanto (b) e (d) da projeção da componentes do orbital p, que é o que apresenta maior contribuição nas bandas de condução e valência, p_x (azul), p_y (vermelho), p_z (verde). Sendo (a) e (b), a projeção dos orbitais sem e (c), (d) a projeção desses orbitais com o efeito do acoplamento spin-órbita, para a folha de bismuto.

Como foi feito para o silício, com a finalidade de analisarmos se há ou não inversão das bandas de condução e valência do material, fizemos as projeções das contribuições dos orbitais s, p e d. A partir dessas projeções verificamos qual dos orbitais mais contribui para a estrutura de bandas e então projetamos as componentes do mesmo, sem e com a interação spin-órbita. Verificamos que o orbital que mais contruibui para a estrutura de bandas desta estrutura o orbital p. Ao analisarmos as projeções das componentes deste orbital sem, figura (b) e com, figura (d), a interação spin-órbita, verificamos que ocorre uma inversão do caráter da banda. Isso indica que a folha de bismuto, conforme previsto na literatura, é um material que possui uma topologia não-trivial, com $\nu = 1$ e portanto é um material topológico.

Quando o material possui uma topologia não-trivial dizemos que o mesmo é um material topológico. Para esse tipo de material, é interessante fazer uma análise do que acontece na interface entre esse tipo de sistema e um sistema trivial, que pode ser por exemplo o vácuo, uma vez que conforme previsto pela teoria, esperamos que estados de borda e topologicamente protegidos pela simetria do sistema apareçam. Assim, na seção seguinte faremos uma análise de uma nanofita deste material.

3.4 Nanofita de Bismuto-2D

As nanofitas de bismuto foram construídas a partir do corte cristalográfico das folhas de bismuto na direção [110]. Essa direção foi escolhida devido ao fato de estarmos interessados

dos efeitos que acontecem nas bordas da fita (interface entre o vácuo e bismuto) e a direção de corte que nos fornece bordas com a mesma configuração é a direção $[100]$.

Considerando um total de 24 "linhas" de átomos, obtivemos a seguinte estrutura de bandas:

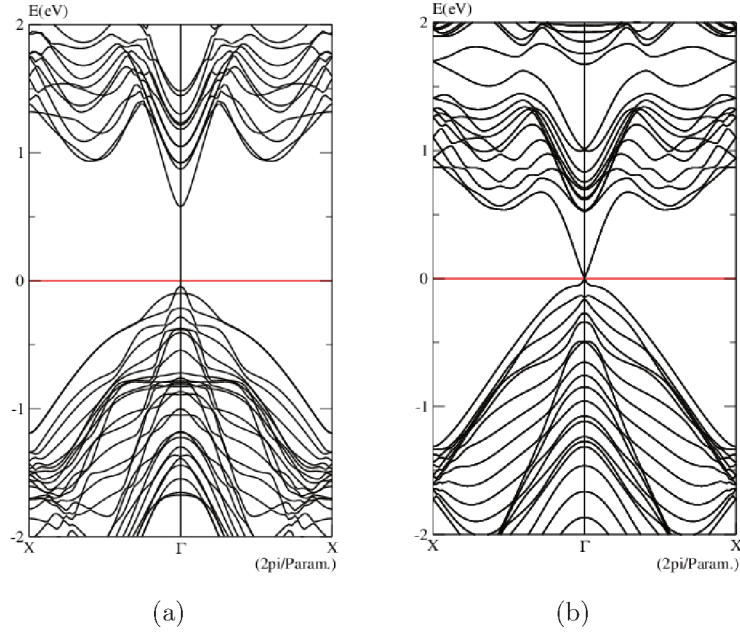


Figura 10: Estrutura de Bandas para a folha de Bismuto, em torno dos pontos de alta simetria X, Γ, X . (a) Sem e (b) com o efeito do acoplamento spin-órbita.

Em que conforme previsto, ao considerarmos o efeito do acoplamento spin-órbita, ocorre o fechamento do *gap* de energia. O fechamento do *gap* acontece porque como já descrito a folha de bismuto é um isolante topológico e possui uma topologia não-trivial, enquanto que o vácuo é um isolante trivial, assim como o silício. Desta forma, não é possível conectar adiabaticamente a hamiltoniana desses dois materiais sem que o *gap* de energia se feche, provocando uma alteração do invariante topológico do sistema, dando origem aos estados condutores de superfície que são observados tanto nos isolantes topológicos, quanto no efeito Hall quântico.

Fazendo as projeções dos orbitais que mais contribuem para as bandas de valência e condução, que como pode ser observado pela figura abaixo, foi o orbital p e logo em seguida fazendo as projeções das componentes desse orbital e levando em consideração o fato de que a fita esta confinada na direção $[110]$, podemos observar os estados de superfície que são protegidos pela simetria do sistema. Os estados que se cruzam no nível de Fermi, não são observados quando o acoplamento spin-órbita não é considerado e portanto, concluímos que estes estados são devido a essa interação, assim como acontece para os isolantes topológicos.

Ao aumentar, (ou diminuir) o tamanho das nanofitas, observamos uma diminuição, (ou aumento), do *gap* de energia. Isso ocorre devido ao fato de que, dois estados que se cruzam no nível de Fermi geralmente são oriundos dos átomos que estão localizados em uma das bordas da

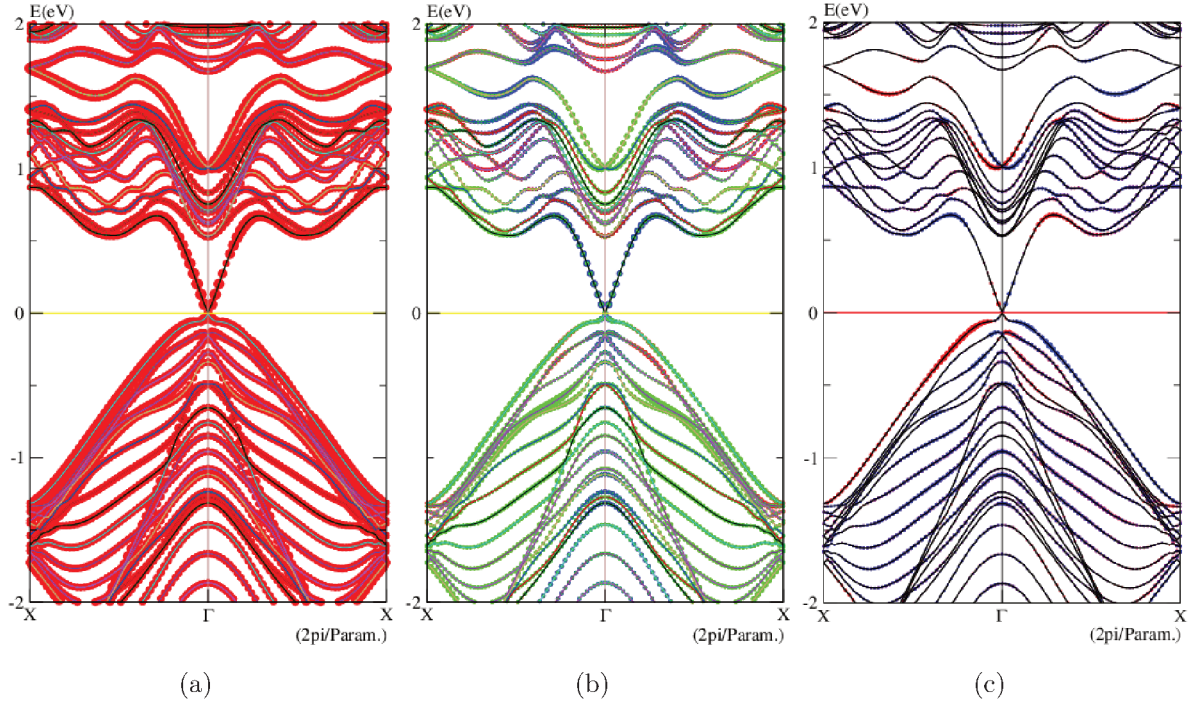


Figura 11: Considerando a interação spin-órbita as figuras (a) corresponde à projeção dos orbitais s(azul), p(vermelho) e d. Enquanto (b) é a projeção da componentes do orbital p, que é o que apresenta maior contribuição nas bandas de condução e valência, p_x (azul), p_y (vermelho), p_z (verde) e a figura (c) mostra as contribuições dos estados de superfície.

nanofita, o que nos indica que esses estados são estados de borda. Estes estados provenientes de uma borda irão possuir a mesma energia que os estados da borda oposta e portanto, esses estados serão degenerados. Como sabemos estes estados são descritos por funções de onda e essas funções de onda, possuem um certo comprimento de penetração. Assim, elas serão mais intensas na borda, entretanto haverá contribuição das mesmas ao longo da fita. Desta forma, as nanofitas de menor largura, neste caso será a nanofita com 4 linhas de átomos, ocorrerá um grande confinamento quântico e as funções de onda, correspondentes a estados de bordas opostas, irão se sobrepor. Tal interação acaba promovendo uma abertura do *gap* de energia. Porém, conforme aumentamos a largura da fita, a sobreposição das funções de onda vai diminuindo, até que essa interação deixa de ser significativa e então o *gap* se fecha. Variando o tamanho da nossa nanofita, de 4 até 36, variando de duas em duas, 'linhas' de átomos e fazendo o cálculo da estrutura de bandas, obtivemos:

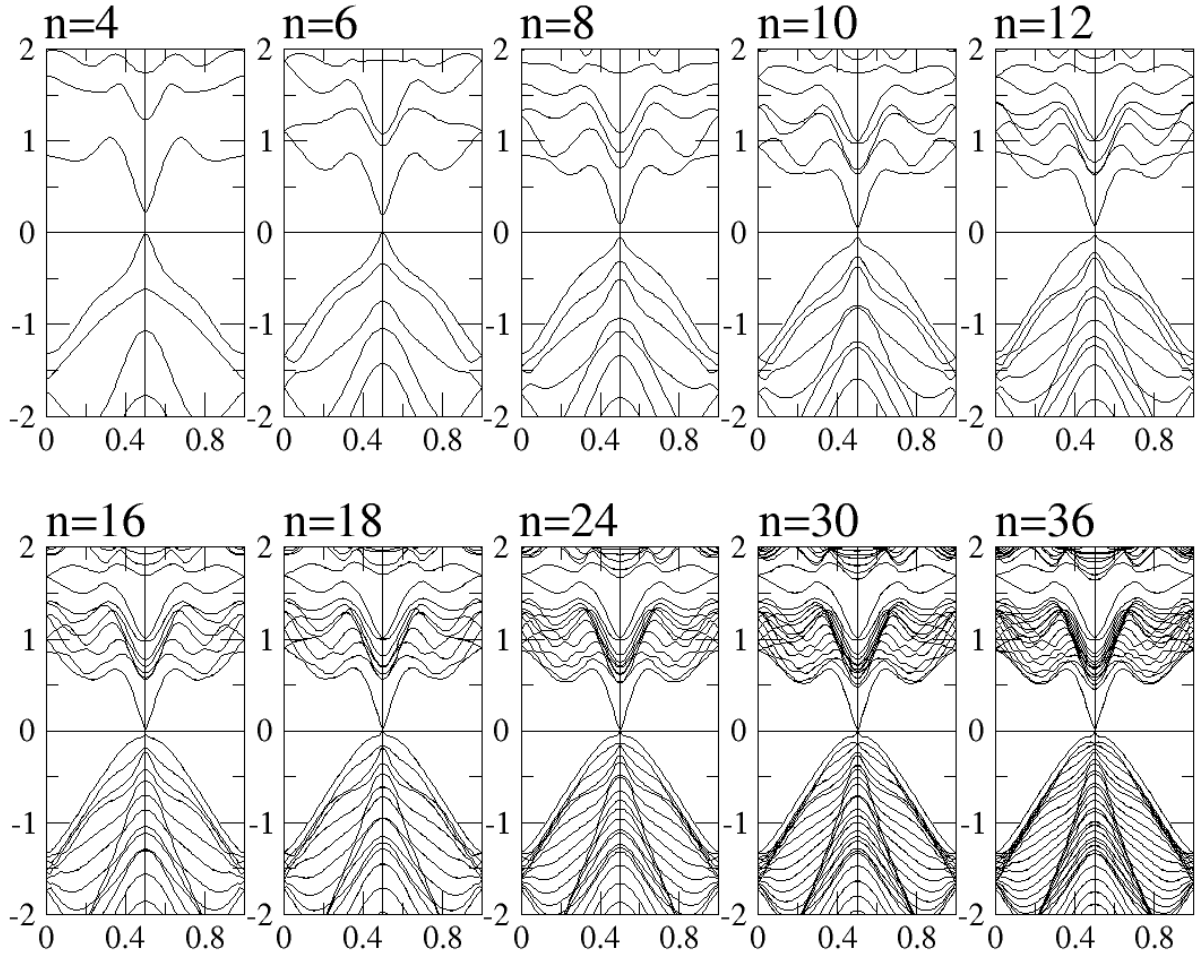


Figura 12: Estrutura de bandas para diferentes larguras das nanofitas da folha de bismuto.

Como podemos verificar, conforme a largura das nanofitas aumenta o *gap* de energia vai se fechando. E o gráfico do *gap* das nanofitas em função da largura das mesmas, resulta em:

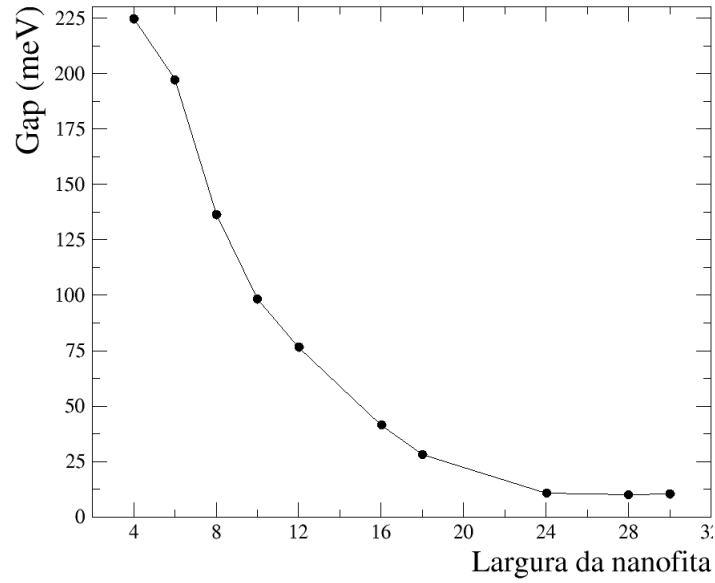


Figura 13: Gráfico do *gap* de energia em função das larguras das nanofitas.

E como podemos observar, para as nanofitas de menor largura o *gap* é maior e quando a

largura vai aumentando o *gap* vai se fechando.

4 Conclusão

Esta monografia foi feita com o objetivo de verificarmos o efeito das contribuições relativísticas, como o acoplamento spin-órbita, sobre a estrutura de bandas de dois sistemas, o silício na estrutura tridimensional (Si-*bulk*) e do bismuto bidimensional (folha de bismuto). E classificar esses materiais conforme a sua topologia. Uma vez que classificamos esses materiais conforme a sua topologia, temos interesse também em analisar o que acontece quando o um material de topologia trivial é colocado em contato com um material com topologia não trivial.

Conforme obtido nos nossos resultados, ao considerarmos o efeito do acoplamento spin-órbita sobre a estrutura de bandas do silício ocorre uma pequena diminuição do *gap* de energia, que sem esse efeito é de $E_g = 0.57\text{eV}$ e ao considerar este efeito passa a ser $E_g = 0.55\text{eV}$. Analisando as projeções dos orbitais que mais contribuem para a estrutura de bandas deste sistema, foi possível ver que não há uma inversão das bandas de valência e condução. Portanto, a topologia do silício *bulk* é trivial. Para a folha de bismuto, antes de ser levado em consideração o efeito do acoplamento spin-órbita, o *gap* de energia era de $E_g = 0.01\text{eV}$, e quando levamos em conta este efeito, o *gap* de energia aumenta e passa a ser $E_g = 0.57\text{eV}$. Fazendo a análise das contribuições dos orbitais das bandas de condução e valência, verificamos que quando o acoplamento spin-órbita é levado em consideração, ocorre uma inversão dessas bandas. Desta forma, a folha de bismuto é um sistema de topologia não trivial.

A partir desses resultados e com o objetivo de verificar o que ocorre na interface entre um isolante trivial e um topológico, construímos uma nanofita da bolha de bismuto (isolante topológico) e vácuo (isolante trivial). Calculamos a estrutura de bandas desta nanofita sem e com a interação spin-órbita, também fizemos a projeção dos orbitais que contribuíam de forma significativa para os estados ao nível de Fermi. Desses resultados podemos concluir que o efeito do acoplamento spin-órbita sobre essa interface é de promover o fechamento do *gap* de energia e dar origem a estados de superfície que são protegidos pela simetria do sistema e portanto permitem que ocorra condução sem que haja dispersão. Além disso, variando a largura das nanofitas concluímos ainda que, o *gap* de energia das nanofitas vai diminuindo conforme a aumentamos a largura da mesmo. Isso acontece devido a sobreposição das funções de onda correspondentes aos estados oriundos da borda. E portanto, os estados protegidos pela simetria do sistema são melhor descritos ao considerarmos nanofitas mais largas.

Portanto, a partir dos nossos resultados concluímos que o silício *bulk* é um material trivial, enquanto a folha de bismuto é um material de topologia não trivial, sendo um isolante topológico. Ao construirmos nanofitas de bismuto, verificamos os estados de borda, previstos pela teoria. Estes estados são protegidos pela simetria de reversão temporal e não podem ser destruídos caso sofram deformações suaves e contínuas, que são propriedades muito relevantes para aplicações tecnológicas. Variando o tamanho das nanofitas, verificamos ainda que devido

ao grande confinamento quântico para nanofitas muito pequenas, o *gap* entre as bandas de energia não se fecha. Isso ocorre, devido a superposição das funções onda dos estados de borda desses sistemas.

Referências

- [1] Eisberg R.; Resnick, R. Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas, 21a edição. Editora: Elsevier, 1979.
- [2] Joseph E. Avron; Daniel Osadchy and Ruedi Seiler, A Topological Look at the Quantum Hall Effect. Physics Today, August 2003.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” Physical review, vol. 136,no. 3B, p. B864, 1964.
- [4] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” Physical review B, vol. 50, no. 24,p. 17953, 1994.
- [5] J. Slater, “Wave ftions in a periodic potential,” Physical Review, vol. 51, no. 10, p. 846, 1937.
- [6] Murakami, S.; Nagaoka, N.; Zhang, S. C.; Physical Review Letters, 93, 156804 (2004).
- [7] Fu, L. and Kane, C. L., Topological insulators with inversion symmetry. Physical Review B,76, 045302 (2007).
- [8] Moore, J. E. and Balents, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structure. Physics Review B, 75, 121306 (2007)
- [9] Mahito Kohmoto, Topological Invariant and the Quantization of the Hall Conductance. Annals of Physics 160, 343-354 (1985).
- [10] M. Chan and G. Ceder, “Efficient band gap prediction for solids,” Physical review letters,vol. 105, no. 19, p. 196403, 2010.
- [11] R. R. Q. Freitas, R. Rivelino, F. de Brito Mota, C. M. C. de Castilho, A. Kakanakova-Georgieva, and G. K. Gueorguiev, “Topological insulating phases in two-dimensional bismuth-containing single layers preserved by hydrogenation,” The Journal of Physical Chemistry C, vol. 119, no. 41, pp. 23599–23606, 2015.
- [12] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47, R558 (1993); G. Kresse and J.FurthmÃ 14 ller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
- [13] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [14] Kittel, Charles. Introdução à física do estado sólido/Charles Kittel;tradução Ronaldo Sérgio de Biasi.
- [15] Ashcroft, Mermin. Solid State Physics.
- [16] K. Burke et al., “The abc of dft,” Department of Chemistry, University of California, 2007.

- [17] E. N. Lima, Estudo dos efeitos de confinamento quântico em semicondutores magnéticos e isolantes topológicos. Universidade Federal de Uberlândia., 2014.
- [18] C. E. Oliveira, Estudo de efeito Spin-Órbita na adsorção de Bi em superfícies de Si(111). Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- [19] A. de L. Araújo, Investigação dos Estados Topologicamente Protegidos em Siliceno e Germaneno. Universidade Federal de Uberlândia, 2014.