

Bruno Cucco

Estudo de Isolantes Topológicos Derivados da Jacutingaita

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Simone Silva Alexandre

Coorientador: Raphael Longuinhos Monteiro Lobato

Belo Horizonte

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C963e Cucco, Bruno.
Estudo de isolantes topológicos derivados da jacutingaita / Bruno Cucco. –
2020.
98f., enc. : il.

Orientador: Simone Silva Alexandre.
Coorientador: Raphael Longuinhos Monteiro Lobato
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 89-97.

1. Estrutura eletrônica. 2. Teoria do funcional da densidade. 3. Matéria condensada.

I. Título. II. Alexandre, Simone Silva. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.2 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 646ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR BRUNO CUCCO, orientado pela professora Simone Silva Alexandre e coorientado pelo professor Raphael Longuinhos Monteiro Lobato para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 14:00 horas de vinte e um de agosto de 2020, por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Simone Silva Alexandre** (Orientadora - Departamento de Física/UFMG), **Raphael Longuinhos Monteiro Lobato** (Coorientador - Departamento de Física/UFLA), **Edmar Avellar Soares** (Departamento de Física/UFMG) e **Walber Hugo de Brito** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **BRUNO CUCCO** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de **“Estudo de Isolantes Topológicos Derivados da Jacutingaita”**. O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 21 de agosto de 2020.

Profa. Simone Silva Alexandre
Orientadora do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Raphael Longuinhos Monteiro Lobato
Coorientador do estudante
Departamento de Física/UFLA

Prof. Edmar Avellar Soares
Departamento de Física/UFMG

Prof. Walber Hugo de Brito
Departamento de Física/UFMG

Candidato



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Cucco, Usuário Externo**, em 24/08/2020, às 10:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edmar Avellar Soares, Professor do Magistério Superior**, em 24/08/2020, às 10:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Simone Silva Alexandre, Membro**, em 24/08/2020, às 11:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Raphael Longuinhos Monteiro Lobato, Usuário Externo**, em 24/08/2020, às 13:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Walber Hugo de Brito, Professor do Magistério Superior**, em 24/08/2020, às 16:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0225605** e o código CRC **5C7A09FB**.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer meus pais **Valmir Cucco** e **Roselene Cerutti**, minha irmã **Silvia da Silva Cucco** e meu cunhado **Anderson Santos Nunes** por todo amor, dedicação e apoio em todos os aspectos da minha vida, absolutamente nada deste trabalho poderia ter sido realizado sem tê-los e cada palavra desta dissertação é dedicada a vocês, amo todos vocês incondicionalmente!

Gostaria de agradecer também minha orientadora **Simone Silva Alexandre** e coorientador **Raphael Longuinhos Monteiro Lobato** por todo o apoio e por tudo que me ensinaram e irão continuar ensinando após esta etapa. Tenho muito respeito e admiração por ambos, muito obrigado!

Aos meus colegas de trabalho e demais amigos da UFMG. Em especial **Guilherme, Orlando, Samuel, Alan** e **Nestor** por todas as discussões e sugestões extremamente importantes ao longo deste trabalho. De coração, muito obrigado!

À minha melhor amiga e *roomie* **Alessandra Chioquetta** por todo carinho, suporte e parceria ao longo destes anos de graduação e agora pós-graduação, vou te levar comigo pra sempre aledinha. E também à todos os amigos presentes na minha vida de alguma forma, muito obrigado!

Aos professores **Ricardo Wagner Nunes, Walber Hugo de Brito, João Antônio Plascak, Leandro Malard Moreira** e **Ronald Dickman** pelas excelentes disciplinas ministradas.

À todos os funcionários do departamento de física da UFMG pela disposição e simpatia ao longo destes dois anos, em especial às secretárias da pós-graduação por todo o auxílio e excelente trabalho sempre que precisei.

Por último mas não menos importante, gostaria de agradecer as agências de fomento **CAPES, FAPEMIG** e **CNPq** pelo auxílio financeiro e à **UFMG** pela estrutura, e ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC/MCTI) pelos recursos computacionais.

*“We are all stories in the end, just make it a good one eh?”
(The Doctor)*

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades eletrônicas e topológicas do mineral Pt_2HgSe_3 , conhecido como Jacutingaita, e também de materiais derivados deste como Ir_2HgSe_3 , Co_2HgSe_3 , Ni_2HgSe_3 entre outros com concentrações menores de Ir , Co e Ni . O estudo foi realizado no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o objetivo de determinar as propriedades do estado fundamental dos materiais propostos.

A Jacutingaita possui uma superfície de Fermi extremamente rica, por este motivo foram realizadas dopagens eletrônicas com elétrons e buracos por célula unitária afim de variar o nível de Fermi e verificar a ocorrência de uma possível instabilidade no sistema 3D. Os resultados obtidos mostram que estas dopagens afetam o gap nos pontos de alta simetria K e H quando comparados com a Jacutingaita em sua forma natural. Em especial para as dopagens negativas (com elétrons), observa-se uma diminuição de até três vezes no gap do ponto H . No caso das dopagens positivas (com buracos), observa-se um aumento dos pockets de elétrons no nível de Fermi. Além disso, a dopagem $+0.01$ não apresentou inversão de bandas, indicando que este perdeu sua característica topológica devido a retirada de cargas do sistema.

Foram também realizadas substituições atômicas das duas espécies de platina por outros metais como níquel, irídio e cobalto. As propriedades eletrônicas, estruturais e topológicas desses sistemas foram investigadas. Além disso, para os materiais mais promissores foi gerada uma hamiltoniana *tight-binding* baseada em funções de Wannier maximamente localizadas onde as respectivas estruturas de banda das bordas, invariantes Z_2 e funções espectrais foram obtidas. Os resultados mostram uma destruição da fase topológica devido ao magnetismo para as substituições de níquel em certos sítios de platina, não obstante para o material não-magnético observa-se o surgimento de canais na borda de origem não topológica.

Constatamos que o material proposto Ir_2HgSe_3 perde sua característica topológica devido as substituições de platina por irídio. Porém, através de um estudo das simetrias da zona de Brillouin deste material mostra-se que este pode ter sua fase topológica restaurada através do stress físico da estrutura. As respectivas estruturas de banda, densidade de estados, invariante Z_2 e funções espectrais também foram obtidas.

Palavras-chave: Jacutingaita, Estrutura Eletrônica, Isolantes Topológicos, Teoria do Funcional da Densidade, Materiais Bidimensionais

Abstract

In this work we have investigated the electronic and topological properties of the mineral Pt_2HgSe_3 , known as Jacutingaite, and also of materials derived from this one, such as Ir_2HgSe_3 , Co_2HgSe_3 , Ni_2HgSe_3 , among others with less concentration of the atoms Ir , Co and Ni . This work was realized within the Density Functional Theory (DFT) framework with the objective of determine the properties of the fundamental state of these materials.

The Jacutingaite has a very complex Fermi surface, which led us to realize electronic and hole doping with the objective of vary the Fermi level and possibly induce electronic instabilities throught the *nesting* phenomena. Our results shows that these doping directly affects the *gap* opening on the high symmetry points of the Brillouin zone K and H , when compared to the pristine form of Jacutingaite. In special, for the electron doping we have observed a decrease of up to three times on the H *gap*, and in the case of hole doping we have observed a increase on the electron pockets at the Fermi level. Furthermore for a specific value of doping we have not observed the occurency of band inversion, which show us that the system has lost its topological phase due to the removal of charge.

We have also performed atomic substitution of both species of platina for nickel, iridium and cobalt. The electronic, structural and topological properties of these systems were investigated and for the promissing materials a maximum localized Wannier functions tight-binding hamiltonian were generated, from which we have obtained the electronic structure of the edges, the topological invariante Z_2 and also spectral functions. Our results shows that the topological phase disappear due to the induced magnetism in the system after substitution of a specific specie of platina for nickel. Furthermore we have also observed that a substitution of the other specie of platina for nickel lead to a distinct phase which presents non-topological conducting edge channels.

We found that the proposed material Ir_2HgSe_3 loses its topological phase due to the substitution of platina for iridium, which led to a hexagonal symmetry break of the Brillouin zone. However we have shown that the topological phase can be restored throught physical stress of the structure. The respectives band structures, density of states, Z_2 invariante and spectral functions were also obtained.

Keywords: Jacutingaite, Electronic Structure, Topological Insulator, Density Functional Theory, Two-Dimensional Materials.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	17
2.1	O Problema de Muitos Corpos	17
2.2	Introdução aos Funcionais	18
2.2.1	Definição de Funcional	18
2.2.2	Derivada Funcional	19
2.3	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	19
2.3.1	1º Teorema de Hohenberg-Kohn	19
2.3.1.1	Prova do 1º Teorema	20
2.3.2	2º Teorema de Hohenberg-Kohn	21
2.3.2.1	Prova do 2º Teorema	21
2.4	As Equações de Kohn-Sham	22
2.4.1	A Energia de Troca e Correlação	22
2.4.2	O Gap Fundamental	23
2.4.3	Minimização da Energia Total	24
2.4.4	Os Autovalores de Kohn-Sham	26
2.5	Aproximações para o Funcional $E_{xc}[n]$	26
2.5.1	A aproximação LSDA	26
2.5.2	A aproximação GGA	27
2.6	Os Pseudopotenciais	27
2.7	Teoria do Funcional da Densidade de Spin	28
2.7.1	Equação de Dirac e Acoplamento Spin-Órbita	29
2.7.2	Efeitos Relativísticos no Método de Pseudopotenciais	30
3	IMPLEMENTAÇÕES COMPUTACIONAIS	33
3.1	Quantum-Espresso & Expansão em Ondas Planas	33
3.2	OpenMX & Combinação Linear de Orbitais Atômicos	34
3.3	Wannier90 & WannierTools	36
3.3.1	Funções de Wannier	36
3.3.2	Funções de Wannier Maximamente Localizadas	37
4	TEORIA DOS ISOLANTES TOPOLÓGICOS 2D	39
4.1	Berrylogia & Conceitos de Topologia	41
4.2	Simetria de Reversão Temporal	44
4.3	O Modelo de Haldane	45

4.4	A Classificação Z_2	48
4.5	O Modelo de Kane-Mele	49
4.6	Cálculo do Z_2 via HWC	51
5	RESULTADOS	57
5.1	Estruturas 3D	58
5.1.1	Jacutingaita Pristina	58
5.1.2	Dopagens Eletrônicas	60
5.1.3	Injeção de Cargas Através de Ligas	63
5.2	Estruturas 2D	68
6	CONCLUSÕES	85
7	PERSPECTIVAS	87
	REFERÊNCIAS	89

1 Introdução

Em 2005 uma nova classe de materiais conhecidos como isolantes topológicos¹ foi proposta pelos pesquisadores Charles Kane e Gene Mele, baseado nos trabalhos originais de Duncan Haldane [1, 2]. Estes materiais possuem um *bulk* isolante enquanto comportam correntes spin-polarizadas sem dissipação em suas bordas. O que torna esses materiais diferentes de outros sistemas com canais de borda é que aqui estes são protegidos topologicamente pela simetria de reversão temporal e esta proteção é caracterizada por uma classe de invariantes topológicos que chamamos de Z_2 . A proteção destes canais os tornam robustos sob deformações mecânicas na borda e desordens não-magnéticas, ou seja, não alterando suas propriedades de condução quando sujeitos a perturbações que preservem a simetria de reversão temporal do sistema. Cerca de dois anos depois o primeiro isolante topológico foi obtido experimentalmente [3], resultando em um maior interesse da comunidade científica por outros materiais candidatos a comportar essa fase. Atualmente já foram reportados diversos isolantes topológicos como, por exemplo, a família de compostos a base de bismuto e calcogenetos de antimônio como Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 e $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$ [4, 5] e suas primeiras aplicações aconteceram em 2020, com o uso destes materiais em dispositivos de memória magnéticos [6].

Estuda-se neste trabalho a ocorrência desta fase topológica no mineral Pt_2HgSe_3 e em materiais derivados deste. Este mineral naturalmente ocorrente, conhecido como Jacutingaita, foi descoberto em 2008 no depósito de minérios de ferro Cauê em Itabira-Minas Gerais. Este rapidamente se tornou foco de estudos devido a várias de suas propriedades como uma fase supercondutora não-convencional [7] e, em especial, uma fase isolante topológico Z_2 [8] e cristalina [9].

A Jacutingaita possui uma superfície de Fermi extremamente rica, e a presença de regiões planas fazem desta um candidato interessante para se estudar instabilidades via *nesting* [10]. Para tal, apresenta-se neste trabalho como foram estudados os efeitos da introdução de cargas elétricas na estrutura eletrônica da Jacutingaita via DFT (Sigla em Inglês de *Density Functional Theory*), com o objetivo de variar o nível de Fermi e provocar possíveis transições de fase por exemplo, para uma fase supercondutora [11]. A introdução de cargas foi realizada através de dopagem eletrônicas experimentalmente acessíveis na célula unitária e também via substituição dos sítios de platina do sistema por outros metais. Para estes sistemas também foram obtidas diversas informações como geometrias otimizadas, topologia da zona de Brillouin e estruturas de banda.

Também foram investigadas com mais detalhes a ocorrência da fase topológica

¹ Nesta dissertação o termo "isolantes topológicos" será reservado para os do tipo Z_2 .

nos materiais 2D derivados da Jacutingaita, através de uma combinação da DFT com o formalismo introduzido por Marzari e Vanderbilt no código Wannier90 [8, 12]. Para as análises apresentadas neste trabalho utiliza-se o método DFT implementada nos códigos OpenMX [13–15] e Quantum-Espresso [16] para obter geometrias otimizadas, estruturas de banda e densidade de estados. Então para os materiais promissores foram geradas hamiltonianas tight-binding baseadas em funções de Wannier maximamente localizadas utilizando o código Wannier90, que foi posteriormente pós-processado pelo código WannierTools [17] para obter os invariantes topológicos Z_2 dos sistemas, estruturas de banda das bordas criadas e funções espectrais.

Também foi investigada uma possível destruição da fase topológica devido a substituição de platina por níquel e cobalto nos diferentes sítios. Fatores como magnetização do material e ocorrência de estados de borda foram também analisados.

2 Teoria do Funcional da Densidade

Dentre todas as teorias quânticas modernas que se propõe a tratar problemas de muitos corpos de maneira rigorosa e eficiente, a DFT é certamente uma das mais importantes e populares. Apresentando grande versatilidade e flexibilidade a DFT se destaca em sua gama enorme de aplicações, sendo utilizada para estudar sistemas e propriedades físicas como supercondutores [18], efeitos da inclusão de SOC (sigla em Inglês de Spin-Orbital Coupling, acoplamento spin-órbita) [19], líquidos iônicos [20], propriedades magnéticas em ligas [21], entre outros.

O grande resultado da DFT se deve ao fato de que a teoria garante que assim como a função de onda, a densidade eletrônica do sistema também carrega toda a informação do estado fundamental. Este formalismo foi desenvolvido em cima dos trabalhos de Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964 [22, 23] os quais definiram os pilares da teoria através de dois teoremas fundamentais.

Nesta seção discutiremos detalhadamente a construção da DFT, e como podemos utilizá-la computacionalmente para abordar nossos sistemas de interesse e obter informações como estruturas de banda, estruturas cristalinas, energias de coesão, invariantes topológicos, entre outros.

2.1 O Problema de Muitos Corpos

O tratamento adequado de sistemas quânticos exige a construção de um operador hamiltoniano, o qual carregará informações importantes a respeito da física do sistema em questão. Para um sistema composto por N elétrons interagentes indicados pelos índices i e j , e M núcleos atômicos indicados por A e B , temos o Hamiltoniano dado por

$$H = T_{e^-} + T_n + V_{e^-e^-} + V_{nn} + V_{e^-n} \quad (2.1)$$

onde os termos $T_{e^-} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} P_i^2$ e $T_n = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} P_A^2$ representam as energias cinéticas dos elétrons e núcleos respectivamente. Os termos $V_{e^-e^-} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$ e $V_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$ representam os potenciais coulombianos de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo respectivamente. E finalmente o termo $V_{e^-n} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$ correspondente a atração coulombiana elétron-núcleo.

Definido acima o operador hamiltoniano e notando que o mesmo não possui dependência explícita do tempo, pode-se obter as propriedades do sistema quântico através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M) \quad (2.2)$$

onde os vetores \vec{r} e \vec{R} localizam os elétrons e núcleos respectivamente no espaço.

Pode-se notar que problemas tridimensionais deste tipo exibem uma função de onda dependente de $3(N + M)$ variáveis. Como forma de reduzir nosso problema podemos utilizar uma aproximação já bem estabelecida para tratar sólidos cristalinos e moléculas, chamada *Aproximação de Born-Oppenheimer* [24] ou *Aproximação Adiabática* [25] que postula que podemos tratar as coordenadas nucleares como variáveis lentas, isto é, devido a grande diferença de massa entre o núcleo massivo e os elétrons podemos desacoplar o movimento de ambos e definir o que é conhecido como hamiltoniana eletrônica

$$H_{e^-} = T_{e^-} + V_{e^-e^-} + V_{e^-n} \quad (2.3)$$

onde o termo T_n é desprezado dentro dessa aproximação e o termo V_{nn} passa agora a ser uma constante devido a posição fixa dos núcleos no espaço. Vale notar que pode-se sempre redefinir o referencial de energia tal que V_{nn} seja efetivamente zero.

Agora dentro do escopo desta aproximação obtém-se uma equação de Schrödinger para H_{e^-} cujos autovalores de energia são

$$E = E_{e^-} + V_{ext} \quad (2.4)$$

O termo E_{e^-} é a energia da contribuição eletrônica do sistema que engloba as energias cinéticas e interação elétron-elétron, enquanto V_{ext} é a energia referente ao potencial externo atuando sobre o sistema.

2.2 Introdução aos Funcionais

Na próxima seção introduziremos os pilares da DFT enunciando o que se conhece como *Teorema de Hohenberg-Kohn*. Porém para tratar melhor esse tópico, faz-se necessário uma pequena discussão acerca do ferramental matemático que será utilizado adiante.

2.2.1 Definição de Funcional

Sabe-se que para uma função arbitrária $y = f(x)$, dado um valor(número) x , um objeto matemático deste tipo retorna um outro valor(número) y , ou seja, uma função é uma espécie de regra ou mapa que leva um número em outro número. De maneira similar para um funcional, que costuma ser definido na literatura com a notação $F[x]$, a variável x na verdade é uma função, ou seja, um funcional é um mapa que leva uma função em um número.

Para ilustrar essa ideia podemos pensar no seguinte exemplo, suponha um sistema que possua uma densidade de partículas $n(\mathbf{r})$ associada. Para um sistema deste tipo sabemos que o número total de partículas N é dado por

$$N[n(\mathbf{r})] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

ou seja, dada uma função densidade de partículas o funcional retorna um número real N como saída.

2.2.2 Derivada Funcional

Quando estudamos funcionais é interessante saber como um funcional $F[n]$ muda quando variamos a função argumento n por um incremento. De maneira similar a funções, essa ideia nos permite introduzir o conceito de derivada funcional através da seguinte definição

$$\left(\frac{d}{d\epsilon} F[f + \epsilon\sigma] \right)_{\epsilon=0} = \int_{\mathbb{R}^n} d^n x \sigma(x) \frac{\delta F}{\delta f(x)} \quad (2.6)$$

aqui σ é uma função incremento à f e ϵ é um parâmetro que tenderemos a zero.

Partindo da equação 2.6 pode-se provar que a diferencial de um funcional pode ser escrita na forma

$$\delta F[n(r)] = \int \frac{\delta F}{\delta f(r)} \delta f(r) dr \quad (2.7)$$

aqui o termo $\frac{\delta F}{\delta f(r)}$ que aparece em ambas equações é chamado de derivada funcional de F com respeito a f no ponto r . No contexto deste trabalho muitos funcionais apresentarão a forma genérica

$$F[n] = \int f \left(n(r), \frac{dn}{dr}, \frac{d^2 n}{d^2 r}, \dots, \frac{d^i n}{d^i r} \right) dr \quad (2.8)$$

e para um funcional deste tipo a derivada funcional assume a forma [26]

$$\frac{\delta F}{\delta n(r)} = \frac{\partial f}{\partial n} - \frac{d}{dr} \left(\frac{\partial f}{\partial \frac{dn}{dr}} \right) + \frac{d^2}{dr^2} \left(\frac{\partial f}{\partial \frac{d^2 n}{d^2 r}} \right) - \dots + (-1)^i \frac{d^i}{dr^i} \left(\frac{\partial f}{\partial \frac{d^i n}{d^i r}} \right) \quad (2.9)$$

2.3 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Quando partimos para um estudo aprofundado da DFT, encontramos como pilares da teoria os teoremas de Hohenberg-Kohn(HK) [22, 23]. Nesta seção discutiremos estes teoremas e exploraremos suas consequências como forma de construir uma teoria *exata* onde o objeto de interesse não é mais a função de onda do sistema, mas sim a densidade eletrônica.

2.3.1 1º Teorema de Hohenberg-Kohn

Lembrando que o problema de interesse agora é a hamiltoniana da equação 2.3 e que estamos dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, pode-se pensar que o potencial de interação V_{e-n} , que agora é estático, mais a presença de algum potencial, formam um potencial externo $V(\mathbf{r})$ atuando sobre o sistema. Assim, a Hamiltoniana pode ser escrita na forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V(\mathbf{r}_i) \quad (2.10)$$

onde $V(\mathbf{r}_i)$ é o potencial externo atuando sobre o sistema.

O 1º Teorema de HK afirma que para qualquer sistema de elétrons interagentes sobre ação de um potencial externo $V(\mathbf{r}_i)$, esse potencial é unicamente determinado pela densidade eletrônica do estado fundamental $n_o(\mathbf{r})$.

Uma consequência importante dessa afirmação é que agora temos a Hamiltoniana \hat{H} completamente determinada, visto que independente da forma do potencial "desconhecido" $V(\mathbf{r})$ ele vai ser unicamente determinado pela densidade eletrônica do estado fundamental. Isso significa que pode-se determinar a função de onda de muitos corpos para todos os estados do sistema, e logo todas as propriedades físicas serão completamente determinadas, dada a densidade $n_o(\mathbf{r})$.

2.3.1.1 Prova do 1º Teorema

A prova para esse teorema é simples e será feita por absurdo, vamos supor que existam dois potenciais externos, $V(\mathbf{r})^{(1)}$ e $V(\mathbf{r})^{(2)}$, tal que ambos deem origem ao mesmo estado fundamental caracterizado por $n_o(\mathbf{r})$. Apesar de criarem a mesma densidade eletrônica estes potenciais dão origem a hamiltonianas diferentes e conseqüentemente funções de onda diferentes, chamaremos de $\hat{H}^{(1)}$ e $\Psi^{(1)}$ às referentes ao potencial $V(\mathbf{r})^{(1)}$, e $\hat{H}^{(2)}$, $\Psi^{(2)}$ às referentes ao potencial $V(\mathbf{r})^{(2)}$.

Podemos escrever a energia do sistema (1) através do bra-ket $E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle$. Como as funções de onda $\Psi^{(2)}$ não são autoestados de $\hat{H}^{(1)}$ temos que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.11)$$

por outro lado

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle - \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.12)$$

$$= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.13)$$

de forma similar ao sistema (1) podemos definir a energia de (2) como $E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle$, assim podemos reescrever a equação 2.11 como

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.14)$$

O ponto de partida para obter a equação 2.14 foi a energia $E^{(1)}$, refazendo exatamente o mesmo procedimento porém partindo de $E^{(2)}$ obteremos a seguinte expressão

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.15)$$

somando agora as equações 2.14 e 2.15 chegamos na seguinte contradição

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (2.16)$$

Logo, a hipótese inicial desta prova por absurdo é falsa, ou seja, dois potenciais efetivos externos não podem dar origem a mesma densidade $n_o(\mathbf{r})$ de um estado fundamental *não degenerado*. Como queríamos demonstrar.

2.3.2 2º Teorema de Hohenberg-Kohn

Tendo agora estabelecido que as propriedades do estado fundamental de um sistema quântico podem ser obtidas através da densidade eletrônica, o que faremos é utilizar o ferramental apresentado na seção 2.2 para tratar as quantidades do sistema como funcionais de $n(\mathbf{r})$.

O 2º Teorema de HK afirma que um funcional $E[n(\mathbf{r})]$ pode ser obtido para qualquer potencial V_{ext} , em particular existe um potencial cuja a densidade eletrônica associada $n_o(\mathbf{r})$ minimiza esse funcional de energia, e esta é exatamente a energia do estado fundamental do sistema.

A consequência importante deste teorema é que através da minimização do funcional $E[n]$ conseguimos determinar completamente o estado fundamental do sistema e sua respectiva densidade.

2.3.2.1 Prova do 2º Teorema

Estabelecido o 1º Teorema de HK, podemos obter os observáveis do sistema como funcionais da densidade $n_o(\mathbf{r})$. Em especial podemos escrever o funcional da energia total como

$$E_{total}[n] = E_e[n] + \int d^3r V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

Queremos provar que a densidade do estado fundamental minimiza este funcional. Para isto supomos um sistema de hamiltoniana $H^{(1)}$ cuja densidade eletrônica do estado fundamental e potencial externo associado sejam $n^{(1)}(\mathbf{r})$ e $V^{(1)}(\mathbf{r})$, respectivamente. Associada a hamiltoniana $H^{(1)}$ podemos determinar unicamente a função de onda do estado fundamental $\Psi^{(1)}$, tal que a energia $E^{(1)}$ deste estado seja escrita como

$$E^{(1)} = E_{total}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.18)$$

Agora vamos supor alguma outra densidade eletrônica $n^{(2)}(\mathbf{r})$ com autoestados $\Psi^{(2)}$. É fácil ver que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.19)$$

pois $\Psi^{(1)}$ é o estado fundamental de $H^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$ não é autoestado desta hamiltoniana. Logo fica provado o 2º Teorema de HK pois uma única densidade eletrônica define o estado fundamental do sistema, e a energia neste estado deve ser menor do que qualquer outra. Desta forma fica mais claro ver que através da minimização da equação 2.17 com respeito a densidade $n(\mathbf{r})$ pode-se obter todas as propriedades do estado fundamental do sistema.

2.4 As Equações de Kohn-Sham

Até este ponto foram apresentados argumentos e discussões que nos levaram aos famosos teoremas de HK, além disso como consequência do segundo teoremas foi mostrado que podemos determinar completamente o estado fundamental de um dado sistema através da minimização do funcional de energia $E[n]$. Na prática problemas de minimização deste tipo não são eficientes e nem triviais, por este e outros motivos no ano de 1965 W. Kohn e L. J Sham propuseram uma forma alternativa de lidar com esse problema, onde mapeia-se o sistema de muitos corpos em um sistema de partículas não-interagentes sujeitas à ação de um potencial médio efetivo conhecido na literatura como V_{KS} [23]. Nesta seção reconstruiremos as ideias de Kohn e Sham para tornar a teoria mais prática e precisa, e mostraremos como pode-se abordar de forma eficiente um dos maiores problemas da DFT moderna, o funcional de troca e correlação $E_{xc}[n]$.

2.4.1 A Energia de Troca e Correlação

Seguindo as ideias de Kohn e Sham, vamos supor que o estado fundamental do sistema físico real *pode* ser representado pelo estado fundamental de um sistema de elétrons não-interagentes sujeitos à um potencial efetivo. Essa ideia não é trivial e está intrinsecamente relacionada a um problema conhecido como "V-representabilidade", ou seja, apesar de os teoremas de HK garantirem que não existam dois ou mais potenciais gerados pela mesma densidade eletrônica, eles não garantem que de fato deva existir um. Em princípio isso pode aparentar ser um grande problema para a DFT, porém em 1979 Levy e Lieb mostram que a V-representabilidade não é necessária para a prova do teorema HK em um sistema de elétrons interagentes [27]. Este problema já é bem conhecido e existem inúmeras discussões referentes a ele na literatura, algumas delas podem ser encontradas nas referências [28–30].

Vamos supor um sistema auxiliar(ou fictício) de $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ elétrons não-interagentes sujeitos a um potencial externo efetivo V_{KS} , de forma que a densidade eletrônica gerada pela interação dos elétrons com o potencial seja a mesma do estado fundamental do sistema físico real. Na construção de Kohn-Sham partimos da equação 2.4, e decompos o termo E_{e-} em três outros

$$E_{e-} = T_o[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.20)$$

onde

$$T_o[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*[n] \nabla^2 \Psi_i[n] d^3r \quad (2.21)$$

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}_i)n(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (2.22)$$

Aqui $T_o[n]$ é o termo de energia cinética do gás de elétrons não interagentes do sistema auxiliar. O termo $V_H[n]$ é conhecido como potencial de Hartree e este carrega a informação do potencial coulombiano efetivo atuando sob os elétrons do sistema devido a toda distribuição eletrônica. E finalmente o termo $E_{xc}[n]$ que carrega todas as informações que o potencial de Hartree não considera, referentes a correlação eletrônica e troca de partículas devido ao princípio de exclusão de Pauli. Vale ressaltar que *até o momento* o termo E_{e-} é exato.

Logo, podemos reescrever a equação 2.17 como

$$E_{total}[n] = T_o[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n] = E_{KS}[n] \quad (2.23)$$

Agora com a energia total do sistema auxiliar $E_{KS}[n]$, podemos compará-la diretamente com a equação 2.4 e concluir que a energia de troca e correlação pode ser escrita em uma forma de mais fácil interpretação

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle - T_o[n] - E_H[n] \quad (2.24)$$

Analisando a expressão acima pode-se concluir que a energia $E_{xc}[n]$ não é nada mais do que a diferença energética entre sistema real e o sistema fictício de Kohn-Sham, o que já era esperado devido as definições feitas até o momento. Dentro deste contexto é importante ressaltar que o funcional de troca e correlação pode ser decomposto também na seguinte forma

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (2.25)$$

Onde $E_x[n]$ é conhecido como funcional de troca e $E_c[n]$ como funcional de correlação. Essa decomposição é importante pois na seção 2.5 veremos que em alguns casos é possível calcular um destes funcionais exatamente, porém aproximações ainda se fazem necessárias para o outro.

2.4.2 O Gap Fundamental

Não é difícil ver que o funcional $E_{xc}[n]$ é um objeto extremamente complexo por carregar as informações da correlação eletrônica de um sistema de muitos corpos, por este motivo é natural abordar este termo utilizando algum tipo de aproximação, o que de fato será discutido na seção 2.5. Porém, antes de empregar qualquer tipo de artifício discutiremos como esse termo de fato contribui para o *gap* do sistema, dessa forma ficará mais claro como as aproximações mais comuns da literatura tratam o mesmo e o porquê algumas delas levam a descrições erradas a respeito da própria física do material.

Uma característica interessante deste funcional é o fato de o mesmo possuir derivada descontínua em relação ao número de partículas [31–33]

$$\left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{N-\delta} = v_{xc}^+(\mathbf{r}) - v_{xc}^-(\mathbf{r}) = \Delta_{xc} \quad (2.26)$$

Onde δ é um incremento infinitesimal no número de elétrons N e Δ_{xc} é um incremento no potencial $v_{xc}(\mathbf{r})$. De maneira similar o funcional de energia cinética expresso na equação 2.21 também possui uma derivada descontínua da forma¹ [34]

$$\left. \frac{\delta T_o[n]}{\delta n} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_o[n]}{\delta n} \right|_{N-\delta} = \epsilon_{N+1} - \epsilon_N = \Delta_{KS} \quad (2.27)$$

Estas descontinuidades são interessantes pois o *gap* fundamental Δ do sistema, ou *gap* real do sistema físico é exatamente igual a descontinuidade total do funcional de energia do estado fundamental [31–33, 35]

$$\Delta = \left. \frac{\delta E_o[n]}{\delta n} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_o[n]}{\delta n} \right|_{N-\delta} = \Delta_{KS} + \Delta_{xc} \quad (2.28)$$

As aproximações mais comuns para os funcionais de troca e correlação, como GGA e LDA², tratam o termo Δ_{xc} como sendo igual a zero. Como consequência dentro do escopo destas aproximações e da DFT prática como um todo, o *gap* é *sempre* subestimado. Técnicas para se obter melhores funcionais de troca e correlação seguem como sendo objetos de pesquisa até hoje, o *machine learning* é um exemplo moderno de técnica sendo utilizada [36].

2.4.3 Minimização da Energia Total

Como já discutido, a solução do sistema auxiliar de Kohn-Sham pode ser visto como um problema de minimização funcional com respeito a densidade eletrônica $n(\mathbf{r}, \sigma)$. Para isso, utilizaremos o método dos multiplicadores de Lagrange, onde o único vínculo do sistema será o número fixo de partículas $N = \int \psi^* \psi d\mathbf{r}$. Assim seguindo o método define-se a função de Lagrange para esse único vínculo como

$$L[n] = E_{KS}[n] - \sum_i \epsilon_i \left[\int \psi_i^* \psi_i d\mathbf{r} - 1 \right] \quad (2.29)$$

Dessa forma

$$\frac{\delta L[n]}{\delta n} = \frac{\delta E_{KS}}{\delta n} - \sum_i \epsilon_i \frac{\delta}{\delta n} \left[\int \psi_i^* \psi_i d\mathbf{r} - 1 \right] = \frac{\delta T_o[n]}{\delta n} + \frac{\delta V_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} + \frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n} - \epsilon_i = 0 \quad (2.30)$$

Lembrando que $V_H[n]$, $V_{ext}[n]$ e $E_{xc}[n]$ possuem a forma genérica $V[n] = \int n(\mathbf{r}, \sigma) v(\mathbf{r})$, onde $\frac{\delta V[n]}{\delta n} = v(\mathbf{r})$, temos

$$\frac{\delta L[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_o[n]}{\delta n} + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) - \epsilon_i = 0 \quad (2.31)$$

Para a derivada funcional da energia cinética devemos lembrar que a mesma não depende explicitamente de $n(\mathbf{r}, \sigma)$ como mostra a equação 2.21. Aplicando a regra da cadeia para este termo obtemos

$$\frac{\delta T_o[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_o[n]}{\delta \psi_i^*} \frac{\delta \psi_i^*}{\delta n} = -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \psi_i}{\psi_i} \quad (2.32)$$

¹ Os autovalores ϵ_{N+1} e ϵ_N possuem significados interessantes e serão discutidos na subsecção 2.4.4.

² Estas aproximações também serão discutidas na subsecção 2.4.4

Aplicando este resultado na equação 2.31 temos

$$\frac{\delta L[n]}{\delta n} = -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \psi_i}{\psi_i} + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) - \epsilon_i = 0 \quad (2.33)$$

Reorganizando os termos e multiplicando toda a expressão por ψ_i obtemos finalmente

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i \quad (2.34)$$

A equação 2.34 é conhecida como equação de Kohn-Sham e possui a mesma forma da equação de Schrödinger para uma única partícula sujeita a ação de um potencial efetivo que chamaremos de $V_{KS}(\mathbf{r})$. A partir deste potencial podemos determinar a densidade eletrônica através da expressão

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.35)$$

A solução da equação de Kohn-Sham é dada de forma autoconsistente como representado na figura 1³

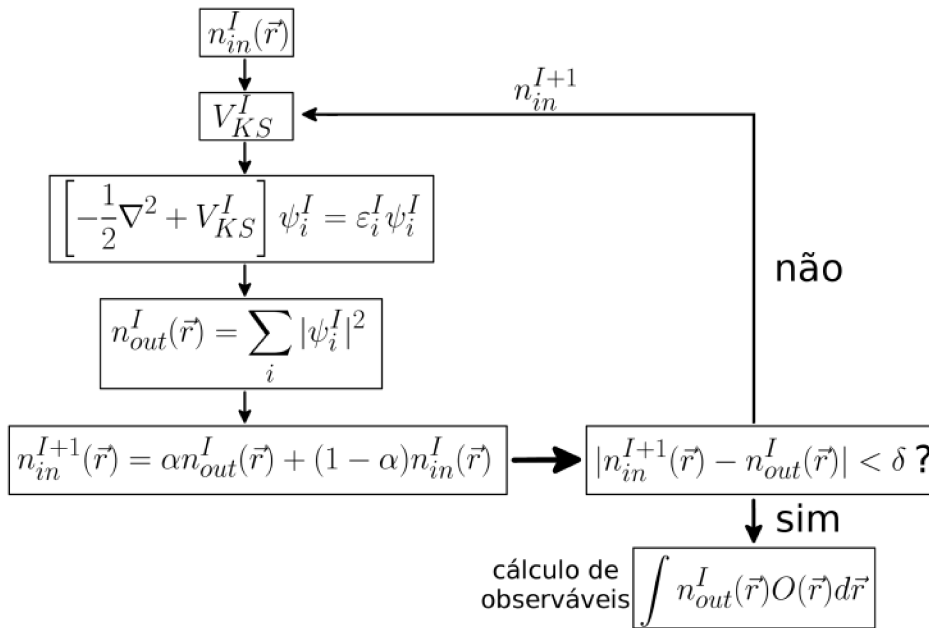


Figura 1 – Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham

Propõe-se uma densidade eletrônica inicial $n_{in}^I(\vec{r})$ que é então utilizada para se obter o potencial V_{KS}^I correspondente. Então, utilizasse o potencial obtido para resolver a equação 2.34 para os orbitais ψ_i^I , que é alimentado na equação 2.35 para se obter uma nova densidade eletrônica $n_{out}^I(\vec{r})$. Se $I \neq 1$, combina-se a densidade eletrônica $n_{out}^I(\vec{r})$ com a obtida no passo anterior através de um fator de mistura α para se obter uma outra densidade que chamaremos de $n_{in}^{I+1}(\vec{r})$. A partir deste ponto confere-se a convergência

³ Figura retirada da referencia [37]

através do módulo da diferença entre a densidade do passo $I + 1$ e do passo I , se essa diferença for maior que o parâmetro de convergência δ realimentá-se a equação com a última densidade obtida e o ciclo recomeça, se não, a convergência é alcançada e parte-se para o cálculo dos observáveis.

2.4.4 Os Autovalores de Kohn-Sham

É importante notar que os autovalores ϵ_i não são as energias necessárias para se adicionar ou retirar elétrons do sistema de muitos corpos interagente. Reescrevendo a equação 2.23 em uma forma mais conveniente [34]

$$E_{KS}[n] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r} v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \quad (2.36)$$

Fica claro que a energia total não é apenas $\sum_i^N \epsilon_i$, a soma dos autovalores de Kohn-Sham, ou seja são quantidades *em princípio* não-físicas provenientes de um sistema auxiliar que retorna a densidade eletrônica correta. Porém, ainda pode-se usar esses autovalores para se construir quantidades físicas interessantes. A mais comum delas está relacionada ao último autovalor de Kohn-Sham ocupado, se denotarmos $\epsilon_N(N)$ como sendo o N-ésimo autovalor de um sistema de N elétrons podemos escrever a primeira energia de ionização como $I = -\epsilon_N(N)$, e consequentemente a afinidade eletrônica como $A = -\epsilon_{N+1}(N+1)$ [32,38,39].

O principal problema por trás dessas expressões é o fato de que elas são válidas apenas para os funcionais *corretos* de troca e correlação, o que não se sabe na prática. Por este motivo, na próxima seção serão discutidos aspectos referentes aos diferentes tipos de aproximação empregadas comumente na literatura para estes termos.

2.5 Aproximações para o Funcional $E_{xc}[n]$

Como mencionado anteriormente, devido a natureza complexa do funcional $E_{xc}[n]$ é necessário construir aproximações completas o suficiente para que não se percam informações físicas importantes do sistema. Para isso discutiremos algumas das mais comuns que pode-se encontrar na literatura como a aproximação local LSDA (sigla do inglês, Local Spin Density Approximation) e a aproximação semi-local GGA (sigla do inglês, Generalized Gradient Approximation).

2.5.1 A aproximação LSDA

A aproximação LSDA é uma das aproximações mais simples que podemos utilizar para tratar o funcional de troca e correlação na DFT. A aproximação consiste em tratar o sólido em questão como um gás homogêneo de elétrons, e neste limite o funcional de troca e correlação possui um caráter estritamente local, ou seja, assume-se que para todo ponto

no espaço a densidade de energia de troca e correlação é igual a de um gás de elétrons homogêneo com a mesma dada densidade [24], assim

$$E_{xc}^{LSDA} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{hom} + \epsilon_c^{hom}] d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

Onde $n^\uparrow(\mathbf{r})$ e $n^\downarrow(\mathbf{r})$ são as densidades eletrônicas para spin up e down respectivamente. Dentro desta aproximação podemos determinar o termo de troca *exatamente*, enquanto o termo de correlação pode ser calculado, por exemplo, via método de Monte Carlo [40].

Pode-se também formular essa aproximação em termos do que chamamos de polarização de spin relativa

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \quad (2.38)$$

Nesta forma, $\xi = 0$ corresponde à uma fase paramagnética sem polarização de spin, enquanto $\xi = \pm 1$ corresponde à uma fase ferromagnética onde uma destas densidades de spin vai à zero.

Existem formas de generalizar a aproximação LSDA para o regime de spins não-colineares, porém este tema não será discutido neste trabalho.

2.5.2 A aproximação GGA

A aproximação GGA consiste em assumir que a densidade de energia de troca e correlação também é um funcional da magnitude do gradiente da densidade eletrônica, ou seja

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA} &= \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla n^\downarrow(\mathbf{r})|, \dots) d\mathbf{r} = \\ &= \int n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla n^\downarrow(\mathbf{r})|, \dots) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.39)$$

onde F_{xc} é adimensional. A expansão acima apesar de ter surgido depois da aproximação LSDA com o objetivo de aprimorar os resultados já conhecidos, não leva a um aprimoramento consistente, levando a resultados as vezes menos precisos do que o próprio LSDA [41]. Existem inúmeras proposições para a função F_{xc} na literatura, as mais comuns são as parametrizações B88 proposta por Becke [42], e PBE proposta por Perdew, Burke e Enzerhof [43].

2.6 Os Pseudopotenciais

O conceito de pseudopotencial é extremamente comum quando tratamos de DFT e traz inúmeros benefícios aos cálculos de estrutura eletrônica como redução da base utilizada para a construção do espaço de Hilbert, redução do número de elétrons no sistema e a inclusão de efeitos relativísticos sem a necessidade da resolução direta de uma equação

de Dirac. A ideia por trás deste conceito é substituir o forte potencial de interação entre os átomos do núcleo e os efeitos que estes acarretam por um potencial iônico efetivo que atua apenas sobre os elétrons de valência. Ou seja, a ideia é substituir o potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ da equação de Kohn-Sham 2.34 por um pseudopotencial $V^{PP}[n]$ que se comporte de maneira igual nas vizinhanças do núcleo atômico determinado por um raio de *cut-off* r_c .

Para isto resolve-se um equação de Kohn-Sham para um número atômico Z específico

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_{nl}(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_{nl}(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

e a partir desta solução obtêm-se um conjunto de funções de ondas, ditas reais, que servirão como base para a construção dos pseudopotenciais $V^{PP}[n]$. Existem inúmeras formas de gerar estes pseudopotenciais e este segue sendo tema de pesquisa até os dias atuais [44,45]. Existem também inúmeras classificações na literatura como, norma-conservada [46], *ultrasoft* [47], pseudopotenciais de Fermi [48], entre outros.

2.7 Teoria do Funcional da Densidade de Spin

Mostraremos no capítulo 4 deste trabalho que o spin dos elétrons possui um papel chave na teoria dos isolantes topológicos, e este papel é revelado na forma de um acoplamento com o momento angular dos elétrons, chamado acoplamento spin-órbita(SOC). Por este motivo uma generalização dos conceitos apresentados até então se faz necessária. Nesta seção discutiremos como podemos generalizar a teoria até então discutida e juntamente com o conceito de pseudopotencial apresentado na seção anterior, incluir efeitos como o SOC.

Pode-se generalizar rapidamente os conceitos já apresentados introduzindo uma quantidade chamada densidade de spin

$$\sigma(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

onde as densidades $n^\uparrow(\mathbf{r})$ e $n^\downarrow(\mathbf{r})$, já foram apresentadas na seção 2.5.1. Podemos também definir a magnetização por volume do sistema como sendo

$$m(\mathbf{r}) = \mu_B [n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})] \quad (2.42)$$

Definidas as densidade eletrônicas para cada spin pode-se escrever a equação de Kohn-Sham da seguinte forma generalizada

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{PP}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_{nl}^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_{nl}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

onde σ é a componente de spin. Essa generalização nos leva a dois conjuntos de equações de Kohn-Sham 2.43, um conjunto para cada componente de spin. Mostraremos a seguir

a origem do termo de acoplamento spin-órbita e como podemos introduzi-lo dentro do formalismo de pseudopotenciais tornando a implementação das equações 2.43 factível.

2.7.1 Equação de Dirac e Acoplamento Spin-Órbita

Em 1928, Paul Dirac propôs uma generalização relativística da equação de Schrödinger com a seguinte forma [49, 50]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V)\Psi = H\Psi \quad (2.44)$$

onde Ψ é uma função de onda de partícula única com quatro componentes para partículas de spin 1/2, \mathbf{p} é o operador momento angular, α_i e β são matrizes 4x4 escritas em termo das matrizes de pauli σ_i

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad (2.45) \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

É conveniente propor uma solução do tipo

$$\Psi = \exp^{-i\frac{\epsilon t}{\hbar}} \begin{pmatrix} \phi(\mathbf{r}) \\ \chi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

onde $\chi(\mathbf{r})$ e $\phi(\mathbf{r})$ são espinores que descrevem os graus de liberdade de spin e espaciais. Dessa forma, aplicando o *ansatz* 2.47 na equação de Dirac 2.44 temos

$$\begin{pmatrix} \epsilon - V - mc^2 & -c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ -c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & \epsilon - V + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi(\mathbf{r}) \\ \chi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

Assim, a equação matricial acima pode ser escrita como o conjunto de equações acopladas entre χ e ϕ

$$c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\chi = (\epsilon - V - mc^2)\phi \quad (2.49) \quad c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\phi = (\epsilon - V + mc^2)\chi \quad (2.50)$$

Isolando χ na equação 2.50 e substituindo na equação 2.49 obtemos

$$c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{1}{\epsilon - V + mc^2} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\phi = (\epsilon - V - mc^2)\phi \quad (2.51)$$

Definindo então $\epsilon' = \epsilon - mc^2$ e considerando que $E' - V \ll mc^2$, podemos fazer a seguinte aproximação em primeira ordem

$$\frac{1}{\epsilon - V + mc^2} = \frac{1}{\epsilon' - V + 2mc^2} = \frac{1}{2mc^2} \left(1 + \frac{\epsilon' - V}{2mc^2} \right)^{-1} \approx \frac{1}{2mc^2} \left(1 - \frac{\epsilon' - V}{2mc^2} \right) \quad (2.52)$$

Logo podemos reescrever a equação 2.51 como

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V \right] \phi - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\epsilon' - V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})}{4m^2 c^2} \phi = (\epsilon - mc^2)\phi = \epsilon' \phi \quad (2.53)$$

Na equação acima pode-se notar que o segundo termo representa uma correção relativística em primeira ordem para a equação de Schrödinger. Utilizando a propriedade de comutação $\mathbf{p}V = V\mathbf{p} - i\hbar\vec{\nabla}V$, a identidade $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{\nabla}V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = (\vec{\nabla}V \cdot \mathbf{p}) + i\boldsymbol{\sigma} \cdot [\vec{\nabla}V \times \mathbf{p}]$ e lembrando que $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = p^2$, podemos reescrever este segundo termo como

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V \right] \phi - \frac{1}{4m^2c^2} \left[(\epsilon' - V)p^2 - i\hbar\vec{\nabla}V \cdot \mathbf{p} + \hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot (\vec{\nabla}V \times \mathbf{p}) \right] \phi = \epsilon' \phi \quad (2.54)$$

Como a origem do potencial V se dá no núcleo do átomo juntamente com os elétrons de caroço, é razoável supor um comportamento hidrogenoide tal que $V \propto 1/r$. Assim, utilizando que $\epsilon' - V \approx p^2/2m$ e $\vec{\nabla}(1/r) = -\vec{r}/r^3$, reescrevemos

$$\left[\left(\frac{p^2}{2m} + V \right) - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} \right] \phi = \epsilon' \phi \quad (2.55)$$

onde $\vec{S} = \hbar\vec{\sigma}/2$ e $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Finalmente, podemos identificar a quantidade entre colchetes como sendo a Hamiltoniana do sistema relativístico

$$H = \left(\frac{p^2}{2m} + V \right) - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (2.56)$$

Nesta, o segundo termo representa uma correção semi-clássica da massa, o terceiro termo é conhecido como termo de Darwin e representa uma correção relativística para o potencial efetivo do núcleo, por fim o quarto termo é chamado de correção spin-órbita e este nasce do acoplamento entre o campo magnético gerado pelo núcleo e o spin dos elétrons. Como previamente mencionado o termo de acoplamento spin-órbita possui um papel importante na teoria de isolantes topológicos, por este motivo discutiremos agora como esse efeito de acoplamento é introduzido na teoria de pseudopotenciais apresentado na seção 2.6, teoria esta que está presente em códigos como Quantum-Espresso [16, 51] e OpenMX [13–15, 52] que serão discutidos no capítulo 3.

2.7.2 Efeitos Relativísticos no Método de Pseudopotenciais

Através da solução autoconsistente de uma equação de Dirac para um único átomo isolado, pode-se extrair o pseudopotencial relativístico $v_j^{PP}(\mathbf{r})$, onde j é o momento angular total $j = l \pm \frac{1}{2}$, e então utilizá-lo em uma teoria de pseudopotenciais não-relativísticos para que não seja mais necessário trabalhar com equações de Dirac, e sim de Schrödinger [53, 54], como é no caso da DFT.

Podemos construir o operador pseudopotencial relativístico como

$$\hat{v}^{PP} = \sum_{j, m_j} |j, m_j\rangle v_j^{PP} \langle j, m_j| \quad (2.57)$$

onde todas as correções relativísticas estão inclusas até a ordem de α^2 , onde α é a constante de estrutura fina e $|j, m_j\rangle$ são os autoestados de momento angular total. Podemos reescrever

os autoestados $|j, m_j\rangle$ em termos de um produto tensorial de estados $|l, m\rangle$ com autoestados da matriz de Pauli σ_z [55]

$$\begin{aligned} \left|j = l + \frac{1}{2}, m_j\right\rangle &= \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} \left|l, m_j - \frac{1}{2}\right\rangle \\ \sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} \left|l, m_j + \frac{1}{2}\right\rangle \end{pmatrix} \\ \left|j = l - \frac{1}{2}, m_j\right\rangle &= \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} \left|l, m_j - \frac{1}{2}\right\rangle \\ -\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} \left|l, m_j + \frac{1}{2}\right\rangle \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.58)$$

Assim, utilizando as expressões acima e as relações de completeza entre harmônicos esféricos, a equação 2.57 pode ser reescrita como

$$\hat{v}^{PP} = \hat{v}^{ES} + \hat{v}^{SOC} = \sum_{l,m} \left[\bar{v}_l \mathbf{1}_\sigma + \bar{v}_l^{SOC} \vec{L} \cdot \vec{S} \right] |l, m\rangle \langle l, m| \quad (2.59)$$

onde

$$\begin{aligned} \bar{v}_l &= \frac{1}{2l+1} [(l+1)v_{l+\frac{1}{2}} + lv_{l-\frac{1}{2}}] \\ \bar{v}_l^{SOC} &= \frac{2}{2l+1} [v_{l+\frac{1}{2}} - v_{l-\frac{1}{2}}] \end{aligned} \quad (2.60)$$

o termo \hat{v}^{ES} contém a parte escalar do pseudopotencial não-relativístico e também as correções escalares relativísticas. Desta forma, a equação de Kohn-Sham generalizada 2.43 pode ser finalmente reescrita como

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{ES}(\mathbf{r}) + v^{SOC}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_{nl}^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_{nl}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.61)$$

Em suma, ao empregar a teoria de pseudopotenciais relativísticos aqui discutida, pode-se inserir o efeito de SOC de forma *ad hoc* na DFT resolvendo a equação 2.61 de forma autoconsistente conforme o ciclo descrito na figura 1, excluindo a necessidade de se trabalhar com a equação de Dirac diretamente.

3 Implementações Computacionais

Toda a teoria até então aqui discutida já é bem estabelecida na literatura e existem diversos pacotes de códigos onde ela está devidamente implementada como, Quantum-Espresso [16, 51], OpenMX [13–15, 52], SIESTA [56], VASP [57, 58] entre outros. Neste capítulo, discutiremos os programas Quantum-Espresso e OpenMX utilizados para realizar os cálculos DFT desta dissertação, abordando as diferenças fundamentais entre eles, além de apresentar os códigos Wannier90 [12] e WannierTools [17] que foram utilizados para processar os dados obtidos dos cálculos DFT e obter elementos fundamentais deste trabalho como as hamiltonianas *tight-binding* dos sistemas e os invariantes topológico Z_2 .

3.1 Quantum-Espresso & Expansão em Ondas Planas

O Quantum-Espresso(QE) em essência é um conjunto de códigos abertos desenvolvido para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em escalas nanométricas. Programado nas linguagens *C* e *Fortran* o mesmo utiliza como base a DFT e a teoria de pseudopotenciais aqui discutida, além de construir os estados do sistema como uma expansão em ondas planas, e esta é a principal diferença em relação ao OpenMX que será discutido na seção 3.2.

Na física da matéria condensada, um sólido cristalino é uma estrutura formada por uma das 14 redes de Bravais que se repete periodicamente no espaço, e uma base de átomos ou moléculas disposta sobre os pontos desta rede. Uma consequência importante destes arranjos periódicos é a expressão a seguir conhecida como Teorema de Bloch

$$\hat{T}_n \Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n} \Psi(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

que indica uma diferença de fase nos auto-estados do operador translação entre células diferentes. No caso de qualquer outro operador periódico, como o hamiltoniano, pode-se utilizar o momento cristalino \mathbf{k} para distinguir as diferentes excitações do sistema, para os auto-estados do hamiltoniano segue que

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

onde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função periódica modulada por uma exponencial, a equação acima também é conhecida como função de onda de Bloch.

Em nível computacional, construir um conjunto de funções que satisfaçam o Teorema de Bloch e representem corretamente o sistema é um desafio, e existem inúmeros tipos diferentes de aproximações que podem ser usadas neste processo. No caso do Quantum-Espresso, assim como em muitos outros, considera-se uma expansão em ondas planas do

tipo

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{j,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{q}} c_{j,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle \quad (3.3)$$

onde $c_{j,\mathbf{q}}$ são os coeficientes da expansão e $|\mathbf{q}\rangle$ formam um conjunto ortonormal de ondas planas. Inserindo a equação 3.3 na equação de Kohn-Sham 2.34, multiplicando a expressão por $\langle \mathbf{q}' |$ e integrando na primeira zona de Brillouin obtemos

$$\sum_{\mathbf{q}} \hat{H}_{\mathbf{q},\mathbf{q}}^{KS} c_{j,\mathbf{q}} = \epsilon_j \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle c_{j,\mathbf{q}} = \epsilon_j c_{j,\mathbf{q}'} \quad (3.4)$$

onde $\hat{H}_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}^{KS} = \langle \mathbf{q}' | \hat{H}^{KS} | \mathbf{q} \rangle$. Se definirmos que $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ e $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$, ou seja, diferem por um vetor do espaço recíproco $\mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}$, teremos finalmente

$$\sum_{\mathbf{m}'} \hat{H}_{\mathbf{m},\mathbf{m}'}^{KS}(\mathbf{k}) c_{j,\mathbf{m}'}(\mathbf{k}) = \epsilon_j(\mathbf{k}) c_{j,\mathbf{m}}(\mathbf{k}) \quad (3.5)$$

onde o elemento de matriz $\hat{H}_{\mathbf{m},\mathbf{m}'}^{KS}(\mathbf{k})$ tem a forma

$$\hat{H}_{\mathbf{m},\mathbf{m}'}^{KS}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | \hat{H}^{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{KS}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \quad (3.6)$$

A qualidade da base de ondas planas utilizada está relacionada com o truncamento destas séries, determinado por um parâmetro E_{cutoff} . Assim, ondas planas com energia cinética menor do que o raio de corte serão incluídas na base, ou seja $|\vec{G} + \vec{k}| < \sqrt{2E_{cutoff}}$.

Uma das grandes vantagens deste tipo de aproximação é que todo o espaço é descrito com a mesma precisão, diferente da aproximação LCAO (sigla do inglês Linear Combination of Atomic Orbitals) que será discutido na seção 3.2. Porém em sistemas de baixa dimensionalidade o custo computacional se torna elevado devido as regiões de vácuo também serem preenchidas com ondas planas, problema este que não ocorre com a LCAO.

3.2 OpenMX & Combinação Linear de Orbitais Atômicos

O OpenMX, assim como o QE, também é um pacote de softwares aberto baseado em DFT para simulação e modelagem de materiais nanométricos. Programado essencialmente na linguagem *R* e também *C*, o mesmo possui uma gama tão grande de ferramentas quanto o próprio QE. A diferença fundamental entre ambos se dá na forma como cada um deles aproxima e gera o conjunto de funções de onda que descrevem o sistema, enquanto o QE gera um conjunto de ondas planas, o OpenMX trabalha com a aproximação LCAO.

Na aproximação LCAO, partimos de um conjunto de orbitais localizados $\chi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'})$ e escrevemos uma combinação linear destes orbitais que satisfaça o teorema de Bloch 3.1, ou seja

$$\psi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \chi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) \quad (3.7)$$

onde N é o número de sítios e $\mathbf{R}_{j'}$ é a posição do átomo j no cristal. Podemos ainda escrever os autoestados do sistema como uma combinação destes *orbitais de Bloch*

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j'}^N c_{j,j'} \psi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.8)$$

onde $c_{j,j'}$ são coeficientes à determinar. Desta forma com o conjunto $\{\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})_j\}$ de autoestados definido, a energia total do sistema em função de \mathbf{k} pode ser escrita como

$$E(\mathbf{k}) = \sum_j E_j(\mathbf{k}) = \sum_j \frac{\langle \Psi_j | H^{KS} | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} \quad (3.9)$$

ainda, substituindo a equação 3.8 em 3.9, e definindo os elementos de matriz $H_{j,j'}^{KS} = \langle \psi_j | H^{KS} | \psi_{j'} \rangle$ e $S_{j,j'} = \langle \psi_j | \psi_{j'} \rangle$, temos

$$E(\mathbf{k}) = \sum_i \frac{\sum_{j,j'}^N H_{j,j'}^{KS}(\mathbf{k}) c_{i,j}^* c_{i,j'}}{\sum_{j,j'}^N S_{j,j'}(\mathbf{k}) c_{i,j}^* c_{i,j'}} \quad (3.10)$$

os termos $H_{j,j'}^{KS}$ e $S_{j,j'}$ são conhecidos na literatura como integral de transferência e *overlap*, respectivamente. Com o intuito de determinar os coeficientes $c_{i,j}$ podemos minimizar a equação 3.10 com respeito aos mesmos, obtendo

$$\frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial c_{i,j}^*} = \sum_i \left[\sum_{j,j'} H_{j,j'}^{KS}(\mathbf{k}) c_{i,j'} - E_i(\mathbf{k}) \sum_{j,j'} S_{j,j'}(\mathbf{k}) c_{i,j'} \right] = 0 \quad (3.11)$$

ou seja,

$$\sum_i [\mathbf{H}c_i - E_i(\mathbf{k})\mathbf{S}c_i] = 0 \quad (3.12)$$

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0 \quad (3.13)$$

Resolvendo a equação secular 3.13 obtêm-se os coeficientes $c_{i,j}$ e conseqüentemente os observáveis são determináveis.

O LCAO também é a base de um método muito útil no cálculo de estrutura de bandas, o *tight-binding*. Esse método consiste em tornar as integrais de transferência e *overlap* em parâmetros ajustáveis da teoria, assim pode-se reproduzir dados experimentais além de estudar como estes parâmetros afetam a estrutura de bandas de um dado sistema. Assumindo autoestados ortogonais tal que $S_{j,j'} = \langle \psi_j | \psi_{j'} \rangle = \delta_{j,j'}$, podemos então reescrever a equação 3.11 em linguagem de segunda quantização [59]

$$H = \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i,j} t_{i,j} c_i^\dagger c_j \quad (3.14)$$

onde c_i^\dagger e c_i são os operador de criação e aniquilação do sítio i . O primeiro termo desta hamiltoniana *tight-binding* é chamado de *on-site*, tal que ϵ_i são os elementos diagonais da matriz transferência $H_{j,j'}^{KS}(\mathbf{k})$ e representam a energia de um dado sítio i . O segundo

termo é chamado de *hopping*, tal que $t_{i,j}$ são os elementos fora da diagonal principal da matriz transferência, e a estes estão associadas as energias dos elétrons se "movendo" de um sítio i para seu primeiro vizinho j , e vice-versa. A partir da seção 4.3 discutiremos melhor a física por trás deste tipo de modelo, e como a partir deles podemos entender a fase isolante topológico.

3.3 Wannier90 & WannierTools

O Wannier90 [12] é um código aberto escrito essencialmente em *Fortran 90* e também *Perl*, cuja função principal é gerar funções de Wannier maximamente localizadas, funções estas que serão utilizadas para construir e mapear quantidades conhecidas como centros de carga de Wannier. Estes centros de carga serão então utilizados como *input* pelo código WannierTools [17], cuja finalidade é investigar propriedades topológicas, e o mesmo irá computar o invariante topológico Z_2 , que é de extremo interesse para este trabalho. Esta seção será dedicada a discutir os fundamentos por trás destes objetos que serão de extrema importância no próximo capítulo deste trabalho.

3.3.1 Funções de Wannier

Como apresentado na seção 3.1, a periodicidade na estrutura de sólidos cristalinos nos permite representar as funções de onda do sistema como as funções de Bloch da equação 3.2. Uma consequência interessante desta representação é a arbitrariedade na escolha da fase destes autoestados que não altera nenhum observável do sistema, ou seja, as funções de Bloch estão sujeitas à transformações de *gauge* do tipo

$$\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\phi_n(\mathbf{k})} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

onde $\phi_n(\mathbf{k})$ é uma fase arbitrária e n é chamado de índice de banda. Ou ainda de maneira mais geral, pode-se considerar uma matriz unitária com elementos fora da diagonal principal para realizar a transformação entre orbitais de Bloch, tal que

$$\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^N U_{mn}^{\mathbf{k}} \Psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

onde N é a dimensão da matriz $U_{mn}^{\mathbf{k}}$, ou analogamente, a quantidade de orbitais de Bloch ocupados. Assim, como as funções de Bloch são não-localizadas no espaço real, podemos através de uma transformada de Fourier gerar funções agora localizadas no espaço real. Estas funções são conhecidas como funções de Wannier (em inglês WF) [60] e possuem a forma

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = |\mathbf{R}_n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_{m=1}^N U_{mn}^{(\mathbf{k})} |\Psi_{m\mathbf{k}}\rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k} \quad (3.17)$$

onde V é o volume da célula unitária, \mathbf{R} localiza um ponto da rede e $n = 1, 2, 3, \dots$ indica as diferentes WF.

Uma quantidade importante que podemos definir em termos destas funções é chamada de Centros de Carga de Wannier(em inglês WCC), e estes possuem a seguinte forma

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \langle \mathbf{0}n | \hat{r} | \mathbf{0}n \rangle \quad (3.18)$$

onde \hat{r} é o operador posição. Estes centros de carga possuem interpretações físicas interessantes, como por exemplo uma conexão não trivial com a variação na polarização elétrica de um sistema [24], e ainda mais interessante no contexto deste trabalho, uma conexão com o invariante topológico Z_2 como será discutido no capítulo 4 desta dissertação.

3.3.2 Funções de Wannier Maximamente Localizadas

A arbitrariedade na escolha do *gauge* das funções de Bloch apresentada na equação 3.16 é carregada para as funções de Wannier, de forma que as mesmas não são unicamente definidas. Foram desenvolvidas várias formas de se diminuir a arbitrariedade por trás da matriz $U_{mn}^{\mathbf{k}}$ e gerar um conjunto de funções apropriadas, por exemplo, explorando critérios de simetria e analiticidade [61, 62]. Os autores Marzari e Vanderbilt desenvolveram um método para lidar com esse problema através da minimização da *largura* das funções de Wannier. Definindo a propagação

$$\Omega = \sum_n \left[\langle \mathbf{0}n | r^2 | \mathbf{0}n \rangle - \langle \mathbf{0}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle^2 \right] = \sum_n \left[\langle r^2 \rangle_n - \bar{\mathbf{r}}_n^2 \right] \quad (3.19)$$

o objetivo é encontrar a matriz unitária $U_{mn}^{\mathbf{k}}$ que minimiza a propagação Ω , onde em programas como Wannier90 essa minimização é feita através do método *Steepest-descent* e foi bem explorada pelos mesmos autores [63]. O conjunto de funções resultantes dessa minimização são chamadas de Funções de Wannier Maximamente Localizadas(em inglês MLWF).

Baseado nos conceitos das MLWF podemos também construir um outro conjunto de funções denominadas Funções de Wannier Híbridadas(HWF), estas possuem máxima localização ao longo de uma direção específica e são delocalizadas nas demais. Estas funções são definidas da seguinte maneira [64]

$$|\mathbf{R}n; \mathbf{k}_{\parallel}\rangle = \frac{c}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{c}} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle e^{-iRk_{\perp}c} dk_{\perp} \quad (3.20)$$

onde o vetor de onda \mathbf{k}_{\parallel} pertence a direção delocalizada, k_{\perp} está na direção de localização e c é o parâmetro de rede na direção de localização. Este conjunto de funções é interessante pois pode-se redefinir as WCC's da equação 3.18 em termos destas, segue que

$$\bar{\mathbf{r}}_n(\mathbf{k}_{\parallel}) = \langle \mathbf{0}n; \mathbf{k}_{\parallel} | r_{\perp} | \mathbf{0}n; \mathbf{k}_{\parallel} \rangle \quad (3.21)$$

Além disso, Blount mostrou que é possível ainda reescrever a equação 3.21 em termos de uma quantidade A_n chamada *Conexão de Berry* [65], que será devidamente discutida no

próximo capítulo desta dissertação, assim

$$\bar{\mathbf{r}}_n(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{c}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{c}} A_n(k_{\perp}; k_{\parallel}) dk_{\perp} \quad (3.22)$$

Essa forma de expressar as WCC's em termos da conexão de Berry será útil na seção 4.6 quando discutirmos como calcular o invariante Z_2 de forma prática. As quantidades da equação 3.22 são também conhecidas como Centros Híbridos de Wannier (em inglês HWC).

4 Teoria dos Isolantes Topológicos 2D

Os primeiros passos que nos levaram ao estudo dos isolantes topológicos foram dados por Edwin Hall no ano de 1879 com a descoberta do Efeito Hall [66]. Neste, uma fina chapa de ouro imersa em um campo magnético \mathbf{B} perpendicular a sua superfície, ao ser atravessada por uma corrente I_{DC} exibe uma queda de tensão na direção perpendicular à corrente e ao campo. Como esquematizado na figura 2. Esta queda de tensão U_{Hall} ,

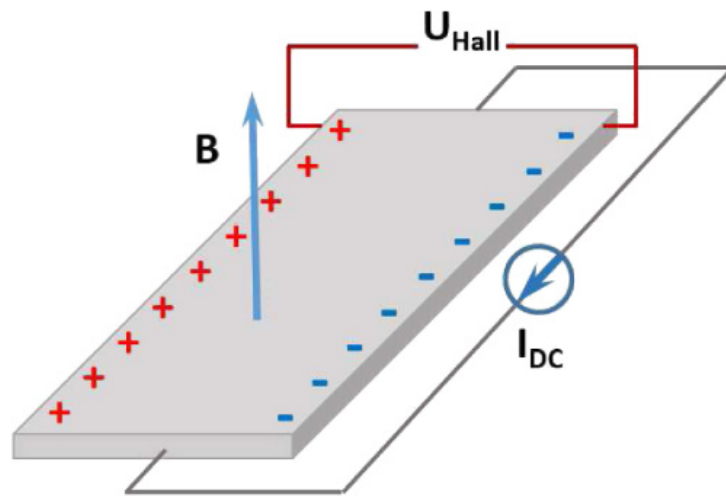


Figura 2 – Esquema do experimento Hall. Figura extraída da referência [67]

denominada Tensão Hall, ocorre pois elétrons em movimento num campo magnético são governados por uma força de Lorentz do tipo $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, causando um desvio destes elétrons que gera acúmulo de cargas positivas em uma extremidade da chapa e negativas na outra. A essa diferença de potencial podemos também associar uma resistividade Hall ρ_H , que como demonstrado por Hall possui um comportamento linear com a intensidade de campo magnético aplicado.

Quase um século depois, no ano de 1980, Klaus von Klitzing em conjunto com G. Dorda e M. Pepper investigaram o efeito Hall em amostras com alta mobilidade eletrônica, esses experimentos foram realizados em baixas temperaturas e campo magnéticos quase trinta vezes mais intensos do que os utilizados por Hall. Eles observaram que em certas faixas de campo magnético aplicado a resistividade longitudinal se tornava extremamente pequena, além disso nestas mesmas faixas a resistividade Hall ρ_H apresentava um comportamento *plateaux* com respeito à \mathbf{B} [68], como representado na figura 3.

Além disso, Klitzing observou que existiam canais de condução balísticos nas bordas do material associados a estes *plateaux*. Uma forma de visualizar o surgimento destes canais de borda é analisar como os elétrons confinados em uma superfície 2D irão se comportar na presença de um campo magnético perpendicular.

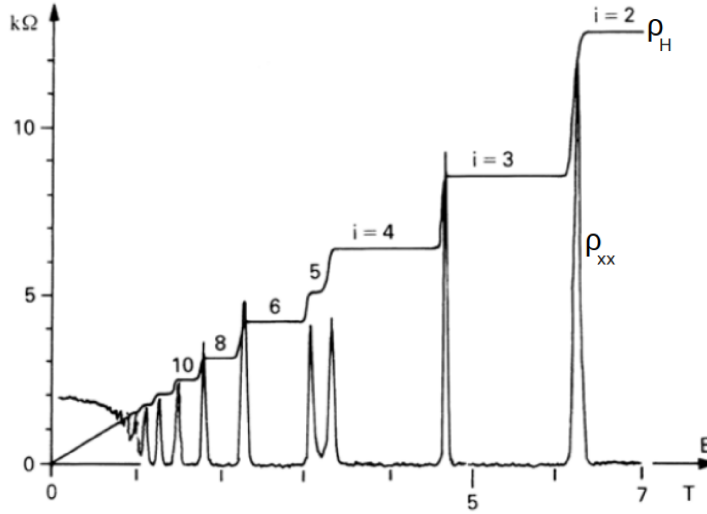


Figura 3 – Resistividade longitudinal ρ_{xx} e transversal ρ_H em função do campo magnético aplicado. Figura extraída da referência [69]

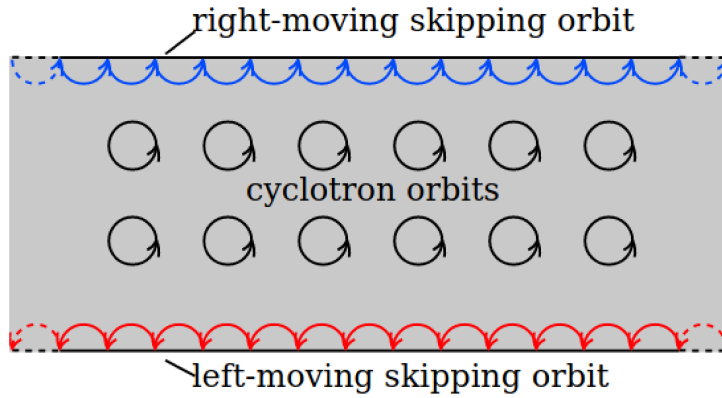


Figura 4 – Surgimento de estados de borda devido às orbitais ciclotrônicas dos elétrons. Figura extraída da referência [70]

Se assumirmos um campo $\mathbf{B} = |\mathbf{B}|\hat{z}$ tal que os elétrons estão confinados no plano $x - y$, poderíamos escrever a seguinte hamiltoniana para o sistema

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_c^2 \left(x - \frac{\hbar k_y}{m\omega_c} \right)^2 \quad (4.1)$$

onde $\omega_c = q|\mathbf{B}|/mc$ é chamado de frequência ciclotron. Os autovalores de energia para esta hamiltoniana possuem a seguinte forma

$$E_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) , \quad n \geq 0 \quad (4.2)$$

Este espectro de energia, semelhante ao oscilador harmônico quântico, nos informa que as órbitas destes elétrons são quantizadas e chamamos estes de níveis de Landau. Na figura 4 esta representado uma visão clássica destes orbitais ciclotrônicos no interior do material (ou *bulk*), e o que acontece com os mesmos quando estão muito próximos das bordas. Devido a presença de um forte campo magnético \mathbf{B} e ao fato de os elétrons não

poderem sair do material devido a presença de um potencial eletrostático confinando-os ao mesmo, é criada uma trajetória não-fechada nas bordas como representado. Nas próximas seções veremos em um nível mais fundamental como estados de borda semelhantes a estes nascem nos isolantes topológicos.

Uma outra característica importante desse fenômeno é que a altura de cada um destes *plateaux* é quantizada por valores de h/e^2 , onde i está indicado na figura 3. Estas descobertas renderam a Von Klitzing o prêmio Nobel de Física em 1985, e este novo efeito ficou conhecido como Efeito Hall Quântico Inteiro (em inglês IQHE).

A quantização apresentada no parágrafo anterior possui uma profunda conexão com a área de topologia, e esta levou ao surgimento de uma série de modelos teóricos que nos levaram a previsão dos isolantes topológicos. Por este motivo discutiremos agora os conceitos chave por trás destes modelos, como conexão e curvatura de Berry, e mostraremos como estes conceitos estão relacionados com os famosos invariantes topológicos.

4.1 Berryologia & Conceitos de Topologia

Um dos conceitos importantes que será discutido ao longo desta seção é chamado de fase de Berry [71], este nasce como uma correção ao teorema adiabático quântico e possui uma profunda conexão com o fenômeno dos isolantes topológicos.

Afim de mostrar como esta fase quântica surge no contexto do teorema adiabático, consideremos uma Hamiltoniana $H[\mathbf{R}(t)]$ parametrizada por $\mathbf{R}(t) = (R_1(t), R_2(t), \dots, R_n(t))$, tal que esta possua pelo menos um autovalor $E_n[\mathbf{R}(t)]$ associado ao autoestado $|\Psi_n[\mathbf{R}(t)]\rangle$. Ao variar adiabaticamente o parâmetro $\mathbf{R}(t)$ tal que o sistema não mude de estado quântico, o autoestado pode então ser escrito como [72]

$$|\Psi_n[\mathbf{R}(t)]\rangle' = e^{i\phi_n(t)} |\Psi_n[\mathbf{R}(t)]\rangle \quad (4.3)$$

onde $\phi_n(t)$ é a fase que o estado vai obter através deste processo. Podemos então escrever a seguinte equação de Schrödinger dependente do tempo para este estado

$$i\hbar \frac{d}{dt} [e^{i\phi_n(t)} |\Psi_n[\mathbf{R}(t)]\rangle] = H[\mathbf{R}(t)] e^{i\phi_n(t)} |\Psi_n[\mathbf{R}(t)]\rangle \quad (4.4)$$

multiplicando então toda a expressão pelo complexo conjugado $\langle \Psi_n[\mathbf{R}(t)] | e^{-i\phi_n(t)}$, temos

$$\frac{d}{dt} \phi_n(t) = \langle \Psi_n[\mathbf{R}(t)] | i \nabla_{\mathbf{R}} | \Psi_n[\mathbf{R}(t)] \rangle \frac{d}{dt} \mathbf{R}(t) - \frac{E_n[\mathbf{R}(t)]}{\hbar} \quad (4.5)$$

finalmente, integrando ambos os lados da equação no intervalo $0 \leq t' \leq t$, obtemos

$$\begin{aligned} \Delta \phi_n &= \int_0^t \langle \Psi_n[\mathbf{R}(t')] | i \nabla_{\mathbf{R}} | \Psi_n[\mathbf{R}(t')] \rangle \frac{d}{dt'} \mathbf{R}(t') dt' - \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n[\mathbf{R}(t')] dt' \\ &= \int_{\mathbf{R}(0)}^{\mathbf{R}(t)} \langle \Psi_n[\mathbf{R}(t)] | i \nabla_{\mathbf{R}} | \Psi_n[\mathbf{R}(t)] \rangle d\mathbf{R} - \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n[\mathbf{R}(t')] dt' \\ &= \int_{\mathbf{R}(0)}^{\mathbf{R}(t)} \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) d\mathbf{R} - \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n[\mathbf{R}(t')] dt' \end{aligned} \quad (4.6)$$

aqui podemos notar que existem dois termos distintos contribuindo para a variação de fase total do sistema. O primeiro termo é chamado de fase geométrica ou também fase de Berry que definiremos como Φ_γ , onde $\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = \langle \Psi_n[\mathbf{R}(t)] | i\nabla_{\mathbf{R}} | \Psi_n[\mathbf{R}(t)] \rangle$ é conhecido como conexão de Berry do autoestado n . O segundo termo é chamado de fase dinâmica.

É interessante notar que $\mathbf{A}_n(\mathbf{R})$ é *variante* sob transformação de *gauge* portanto não possui realidade Física. Porém em analogia com o eletromagnetismo, da mesma forma que o potencial vetor \mathbf{A} , que é um objeto matemático, está relacionado com o campo magnético $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, podemos definir uma outra quantidade em termos da conexão de Berry que é invariante sob *gauge*. Para isso consideremos agora que o processo adiabático discutido anteriormente seja cíclico ao longo de um caminho γ , assim a equação 4.6 toma a forma

$$\Delta\phi_n = \oint_\gamma \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) d\mathbf{R} - \frac{1}{\hbar} \oint_\gamma E_n[\mathbf{R}(t')] dt' = \oint_\gamma \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \equiv \Phi_\gamma \quad (4.7)$$

aqui a fase dinâmica se torna zero trivialmente. Agora, invocando o teorema de Stokes podemos transformar a integral de linha da equação 4.7 em uma integral na superfície Γ associada ao contorno γ , tal que

$$\Phi_\gamma \equiv \oint_\gamma \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \iint_\Gamma \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) ds = \iint_\Gamma \mathbf{F}_n(\mathbf{R}) ds \equiv \Phi_\Gamma \quad (4.8)$$

a quantidade $\mathbf{F}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R})$ é conhecida como curvatura de Berry e esta por sua vez é *invariante* sob transformações de *gauge*. Agora definido $\mathbf{F}_n(\mathbf{R})$ a partir de um rotacional, associa-se o *fluxo de Berry* Φ_Γ através da superfície Γ à fase de Berry Φ_γ em torno do contorno γ . A curvatura sendo invariante sob *gauge* possui uma realidade física extremamente interessante que conecta a matemática e a física de uma maneira muito elegante como veremos logo a seguir.

O pilar principal que permite esta conexão é chamado de *teorema de Chern* [73], este afirma que o Fluxo de Berry Φ_Γ através de qualquer variedade bidimensional Γ é quantizado por unidades de 2π , ou seja

$$\iint_\Gamma \mathbf{F}_n(\mathbf{R}) ds = 2\pi C \Rightarrow C = \frac{1}{2\pi} \iint_\Gamma \mathbf{F}_n(\mathbf{R}) ds \quad (4.9)$$

tal que $C \in \mathbb{Z}$. O número inteiro C é conhecido como *número de Chern* da superfície Γ , e pode se mostrar que este é o invariante topológico associado à variedade de estados $|\Psi_n[\mathbf{R}(t)]\rangle$ definidos sob esta superfície. Este teorema está intimamente ligado com as transformações de *gauge* que vem sendo discutidas até agora, pois a impossibilidade de se definir um *gauge* (ou conexão de Berry) contínuo e suave em toda a superfície Γ implica em um número de Chern diferente de zero.

A importância deste invariante na Física veio no ano de 1982, dois anos após os experimentos do IQHE. Thouless, Kohmoto, Nightingale e Nijs mostraram que a condutividade transversal de um sistema semelhante ao IQHE pode ser escrita como [74]

$$\sigma_H = \frac{e^2}{\hbar} \sum_n \left[\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{BZ} \mathbf{F}_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \right] = \frac{e^2}{\hbar} \sum_n C_n \quad (4.10)$$

onde a soma é realizada sob as bandas ocupadas indicadas pelo índice n . Além disso os autores também mostraram que a integral da curvatura de Berry da equação 4.10 é diferente de zero, isto implica que o sistema em questão possui $C \neq 0$ o que torna este diferente dos demais sistemas isolantes conhecidos até então, que possuiriam $C = 0$. Esta também foi a primeira vez que uma conexão entre um objeto completamente geométrico derivado de estudos de topologia e um observável físico foi feita. Por este motivo o número de Chern C também é conhecido na literatura como índice TKNN, em homenagem aos quatro autores.

Afim de esclarecer a diferença entre variedades(Ou sistemas) com invariantes topológicos distintos vamos utilizar um clássico exemplo no ramo da topologia. Na figura 5 pode-se observar como é possível deformar continuamente e de maneira *suave*¹ uma caneca em um doughnut. Essa deformação é possível pois ambas variedades² possuem a mesma quantidade de "buracos", e a estes associa-se um invariante topológico $g = 1$ conhecido como *genus* que é derivado do teorema de Gauss-Bonnet [75] e classifica diferentes superfícies por sua topologia. Ou seja, diz-se que a caneca e o doughnut são topologicamente equivalentes. Não seria possível por exemplo deformar uma esfera, que possui $g = 0$, no mesmo doughnut pois isto implicaria em romper a superfície da mesma o que viola a exigência de deformação suave.



Figura 5 – Deformação contínua e suave de uma caneca em um doughnut. Figura extraída da referência [76]

Essa mesma ideia de deformação pode ser aplicada no contexto da Mecânica Quântica quando falamos em hamiltonianos. Se associarmos a um isolante dito trivial uma hamiltoniana $H_A(\lambda)$ parametrizada por λ , e a um isolante dito topológico uma hamiltoniana $H_B(\lambda)$, veremos nas próximas seções que não é possível realizar uma transformação

¹ Uma deformação suave neste contexto significa que a superfície da variedade não será rompida.

² Aqui estamos tratando a caneca e o doughnut como variedades no sentido Matemático.

adiabática em λ , que leve $H_A(\lambda)$ em $H_B(\lambda)$ sem que haja um fechamento de *gap* (ou transição de fase), pois ambos possuem valores diferentes de invariante topológico Z_2 .

4.2 Simetria de Reversão Temporal

Veremos na próxima seção que a grande contribuição de Haldane para a física explorada nesta dissertação está intrinsecamente relacionada a inclusão de um termo extra no modelo *tight-binding* da equação 3.14 cuja a função é "quebrar" uma simetria física conhecida como reversão temporal. Para que as motivações de Haldane fiquem mais claras, discutiremos nessa seção algumas ideias básicas por trás deste operador e como podemos construí-lo de uma maneira mais natural na mecânica quântica.

O significado de reversão temporal pode parecer em princípio intuitivo, de forma que uma maneira natural de se expressar essa reversão seria uma transformação simples do tipo $t \rightarrow -t$. De fato, se analisarmos uma equação clássica, como a segunda lei de Newton, sujeita a essa transformação obteremos

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} \xrightarrow{t \rightarrow -t} \mathbf{F} = m \frac{d^2 \mathbf{x}}{(-dt)^2} = m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} \quad (4.11)$$

ou seja, neste sentido é imediato concluir que a segunda lei de Newton é invariante sob reversão temporal. Porém, se transformarmos a equação de Schrödinger dependente do tempo da mesma maneira obteremos

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \xrightarrow{t \rightarrow -t} H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{-\partial t} = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (4.12)$$

onde vemos claramente que a equação de Schrödinger é variante sob essa reversão. Logo do ponto de vista da mecânica quântica essa transformação não tem o mesmo sentido do que na mecânica clássica e essa diferença nos leva a buscar um operador que faça essa transformação corretamente. Para isso começemos assumindo que a hamiltoniana H é real e vamos aplicar o complexo conjugado na equação de Schrödinger

$$(H\Psi(\mathbf{x}, t))^* = \left(i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right)^* \Rightarrow H\Psi^*(\mathbf{x}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi^*(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (4.13)$$

assumindo agora que H não depende explicitamente do tempo podemos fazer uma transformação do tipo $t \rightarrow -t$ como discutido nos últimos parágrafos, tal que a equação 4.13 se torna

$$H\Psi^*(\mathbf{x}, -t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi^*(\mathbf{x}, -t)}{-\partial t} = i\hbar \frac{\partial \Psi^*(\mathbf{x}, -t)}{\partial t} \quad (4.14)$$

Assim podemos concluir que

$$H\Psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \iff H\Psi^*(\mathbf{x}, -t) = i\hbar \frac{\partial \Psi^*(\mathbf{x}, -t)}{\partial t} \quad (4.15)$$

ou seja

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \Psi^*(\mathbf{x}, -t) \quad (4.16)$$

Da equação 4.16 pode-se concluir que a equação de Schrödinger será invariante sob uma nova reversão temporal do tipo $T = UK$, onde K é o operador complexo conjugado e pode-se mostrar que U é igual a matriz de Pauli σ_y .

Construído o operador de reversão temporal pode se notar que quantidades como spin e momento são ímpares sob essa transformação, ou seja, mudam de sinal conforme explicitado no conjunto de equações 4.17

$$\begin{aligned} T\sigma_i T^{-1} &= -\sigma_i ; i = x, y, z \\ Tk_i T^{-1} &= -k_i ; i = x, y, z \end{aligned} \quad (4.17)$$

enquanto outras como posição e energia cinética são pares sob a mesma, ou seja, não mudam de sinal.

Se aplicarmos as ideias básicas discutidas nesta seção dentro do contexto desta dissertação, podemos considerar o Hamiltoniano de um sistema periódico com SOC e notar que

$$TH(\mathbf{k})T^{-1} = H(-\mathbf{k}) \quad (4.18)$$

A equação 4.18 implica que em um sistema periódico de spin 1/2 invariante sob reversão temporal, os autoestados são pelo menos duplamente degenerados, ou seja, as bandas vêm em pares \mathbf{k} e $-\mathbf{k}$ conhecidos como pares de Kramer. A degenerescência destes pares ocorre em pontos \mathbf{k}_i específicos da zona de Brillouin chamados TRIM (em inglês Time Reversal Invariant Momenta), esses pontos são relacionados através de um vetor \mathbf{G} da rede recíproca pela expressão $-\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}$ e pode-se mostrar que para uma zona de Brillouin 2D sempre existirão quatro pontos TRIM [77]. Estes são bem relevantes no contexto de isolantes topológicos e os exploraremos melhor ao longo das próximas seções.

4.3 O Modelo de Haldane

Instigado pelos resultados de Klitzing, Duncan Haldane se perguntou se era possível obter a mesma fenomenologia de estados de borda do IQHE sem a presença de um campo magnético global. Assim, Haldane propõe em 1988 um modelo tight-binding que demonstrava a possibilidade de se obter um sistema com número de Chern não trivial, semelhante ao IQHE, apenas com a presença de "campos magnéticos" locais [2]. O modelo foi proposto para elétrons sem spin em uma rede tipo *honeycomb*, a mesma do grafeno³, e possuía a seguinte forma

$$H = \Delta \sum_i (-1)^{\tau_i} c_i^\dagger c_i + t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} (c_i^\dagger c_j + h.c) + t_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} (ic_i^\dagger c_j + h.c) \quad (4.19)$$

aqui os índices i e j denotam os sítios da rede, $\tau_i = 1, 2$ é o índice da sub-rede triangular vermelha(A) ou azul(B) conforme a figura 6 e $h.c$ é a sigla para hermitiano conjugado.

³ É interessante notar que nesse período o Grafeno ainda era apenas uma concepção teórica.

Neste modelo o primeiro e segundo termo são as contribuições *onsite* e *hopping* entre

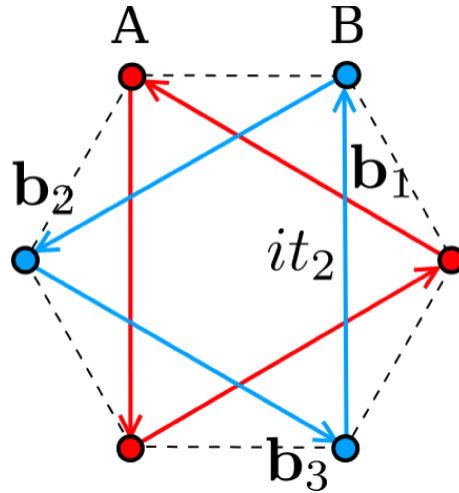


Figura 6 – Esquema do modelo de Haldane no espaço real. Figura extraída da referência [78]

primeiros vizinhos denotados por $\langle i, j \rangle$ de maneira bem semelhante à que foi apresentada na seção 3.2. A grande contribuição de Haldane veio com a adição do terceiro termo, um *hopping* entre segundos vizinhos que quebra a simetria de reversão temporal e faz com que o sistema agora tenha uma magnetização orbital na direção perpendicular ao plano, note que essa magnetização faz o mesmo papel que o campo magnético externo fazia no QHE. Apesar da inclusão *ad hoc* deste termo de hopping imaginário, Haldane não forneceu nenhum mecanismo físico que pudesse explicar t_2 . Veremos na seção 4.5 que no modelo de Kane-Mele o parâmetro t_2 ganha uma interpretação física fundamental para a teoria de isolantes topológicos.

Vamos explorar agora como a adição deste parâmetro t_2 altera o sistema já conhecido. Na figura 7 podemos analisar a estrutura de bandas do modelo de Haldane para diferentes valores do parâmetro t_2 . Os círculos pretos e brancos são estados referentes a sítios das sub-redes 1 e 2 respectivamente. Nota-se que ao tornar o parâmetro t_2 negativo estamos fechando o *gap* no ponto de alta simetria que chamamos de K' até um valor limite representado na figura 7(c), onde o *gap* de fato fecha. Ao continuar variando negativamente t_2 nota-se que o *gap* volta a abrir porém o caráter das bandas neste ponto foi invertido. Este fenômeno é conhecido como *Inversão de Bandas* e veremos na seção 4.5 que o mesmo também ocorre nos isolantes topológicos Z_2 . É importante ressaltar que se fizéssemos este processo com o sinal de t_2 invertido observaríamos a inversão de bandas no ponto K e não em K' . Na figura 8 está representado a zona de Brillouin do sistema investigado por Haldane com os respectivos pontos de alta simetria K , K' , M e Γ utilizados na estrutura de bandas. Pode-se calcular o número de Chern para este modelo através da equação 4.9, obtendo-se $C = 0$ para os casos (a) e (b) da figura 7 e $C = 1$ para o caso (d)⁴. Logo, o modelo proposto por Haldane de fato prevê um isolante com topologia não trivial e que

⁴ Obteríamos $C = -1$ caso variássemos t_2 positivamente e a inversão ocorresse em K .

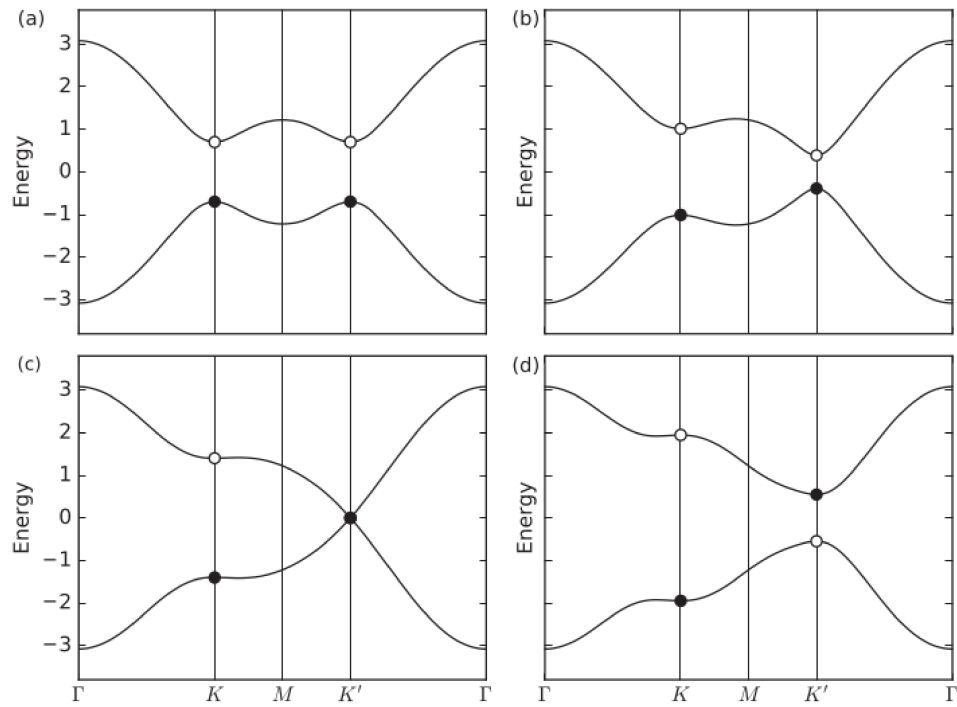


Figura 7 – Estrutura de bandas do modelo de Haldane para $\Delta = 0.7, t_1 = -1.0$ e (a) $t_2 = 0$, (b) $t_2 = -0.06$, (c) $t_2 = -0.1347$, (d) $t_2 = -0.24$. Figura extraída da referência [25]

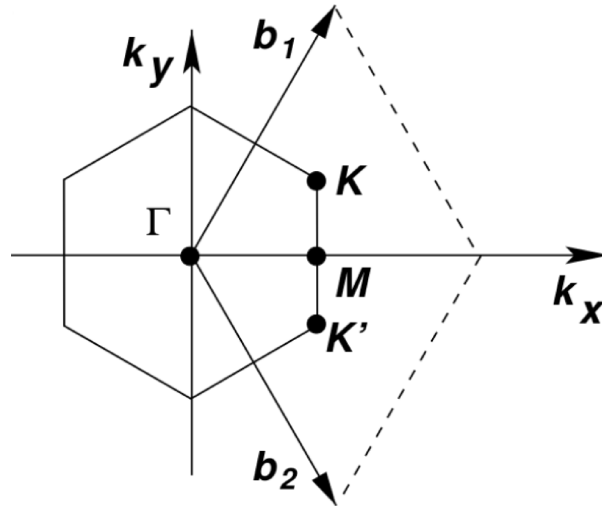


Figura 8 – Representação da Zona de Brillouin do sistema honeycomb, onde b_1 e b_2 são os parâmetros de rede no plano

possui estados de borda, ou seja $C \neq 0$, como o caso da figura 7(d), e estes são comumente chamados na literatura de *isolantes de Chern*.

4.4 A Classificação Z_2

Como discutido na última seção o modelo de Haldane é desenvolvido sem considerar o spin dos elétrons, além disso também foi argumentado que podemos classificar o mesmo através do número de Chern. Como C pertence ao conjunto dos números inteiros, em topologia comumente chama-se essa de *classificação Z* . Porém em modelos mais realistas os elétrons devem ser tratados como espinores e devido a isto veremos nesta seção que uma outra forma de classificar sistemas deste tipo se faz necessária.

Assumindo um sistema mais simples onde as componentes de spin são desacopladas, podemos associar números de Chern C^\uparrow e C^\downarrow para cada uma das componentes, e assim classificar este sistema através do par $(C^\uparrow, C^\downarrow)$ chamado *classificação $Z \times Z$* .

Para entender como o spin influenciará esse par de invariantes vamos começar assumindo que não há interação spin-órbita. Dessa forma teremos que cada sistema H^\uparrow e H^\downarrow se comportará independentemente e ambos serão invariantes sob reversão temporal. Como discutido no modelo de Haldane um sistema desse tipo obrigatoriamente terá uma classificação trivial tal que $C^\uparrow = C^\downarrow = 0$, como esperado.

Vamos agora considerar um SOC diagonal, tal que os termos em σ_x e σ_y são descartados. Nesta aproximação os sistemas H^\uparrow e H^\downarrow ainda permanecem desacoplados, porém essas hamiltonianas possuirão termos proporcionais a p_x e p_y e logo terão sua simetria de reversão temporal *quebrada* devido ao momento transformar como $T\mathbf{p}T^{-1} = -\mathbf{p}$. Aqui podemos cair em dois regimes distintos:

- Se o sistema for magnético, caímos no regime não-trivial descrito por Haldane e assim o par $(C^\uparrow, C^\downarrow)$ pode assumir qualquer inteiro tal que o número de Chern total será $C_{total} = C^\uparrow + C^\downarrow$.
- Se o sistema for não-magnético, a simetria de reversão temporal do sistema de elétrons *up* e *down* como um todo é mantida mesmo que H^\uparrow e H^\downarrow sejam variantes sob a reversão, lembremos que a interação spin-órbita é proporcional a $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ e que $T\mathbf{S}T^{-1} = -\mathbf{S}$ e $T\mathbf{L}T^{-1} = -\mathbf{L}$, logo o SOC por si só *não* pode destruir a reversão temporal do sistema.

Essa constatação em princípio parece simples porém ela nos permite entender que mesmo um sistema não-magnético e invariante sob reversão temporal pode ter por exemplo $C^\uparrow \neq 0$, desde que $C^\downarrow = -C^\uparrow$ tal que $C_{total} = 0$. Essa observação se torna ainda mais interessante pois podemos lembrar da discussão feita na seção 4.1 e perceber que não podemos conectar adiabaticamente um sistema caracterizado pelo par de números de Chern $(C^\uparrow, C^\downarrow) = (-1, 1)$ à um com par $(0, 0)$ sem que haja um fechamento de gap (ou transição de fase), mesmo que ambos possuam $C_{total} = 0$. Através deste fato é fácil ver

que o número de Chern total não é mais adequado para descrever esse tipo de sistema e uma nova classificação se faz necessária.

Para isso primeiro vamos classificar os pares de número de Chern $(n, -n)$ baseado em se n é par ou ímpar. Pode-se mostrar que o conjunto de isolantes cujo n é par são topologicamente triviais, ou seja, não apresentarão estados de borda conectando as bandas de valência e condução. Enquanto sistemas com n ímpar serão topológicos neste sentido. Essa afirmação ficará mais clara na seção 4.6 onde entenderemos essa diferença estudando como os centros híbridos de Wannier evoluem ao longo da zona de Brillouin em cada caso, e como através desta evolução podemos inferir a existência de estados de borda.

Baseado na discussão do último parágrafo cria-se a classificação $Z_2 = \{0, 1\}$. Chamamos de Z_2 -par o conjunto de isolantes ditos triviais cujo $(n, -n)$ possui n par e a estes associa-se $Z_2 = 0$. E chamamos Z_2 -ímpar os isolantes ditos topológicos que possuem n ímpar, e a estes associamos $Z_2 = 1$. Na prática a terminologia par e ímpar é omitida, tal que o termo "Isolante Topológico Z_2 " é sempre reservado para os Z_2 -ímpar.

4.5 O Modelo de Kane-Mele

Vimos na seção anterior que ao levar em conta a natureza espinorial dos elétrons podemos ter sistemas não-magnéticos e invariantes sob reversão temporal que possuem números de Chern diferentes de zero, desde que a soma do par $(C^\uparrow, C^\downarrow)$ seja igual a zero. Baseados nessa ideia, Kane e Mele propuseram em 2005 um modelo tight-binding para os estados Z_2 -ímpar onde os elétrons de spin *up* e *down* são tratados como pares conjugados de um modelo de Haldane, com a adição de um termo de mistura dos spins. Este possui a seguinte forma [1]

$$H = \Delta \sum_i (-1)^{\tau_i} c_i^\dagger c_i + t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} (c_i^\dagger c_j + h.c) + \lambda_{SOC} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} (i c_i^\dagger \sigma_z c_j + h.c) + \quad (4.20)$$

$$+ \lambda_R \sum_{\langle i,j \rangle} (i c_i^\dagger \hat{\mathbf{e}}_{\langle i,j \rangle} \cdot \sigma c_j + h.c)$$

onde os dois primeiros termos são idênticos aos apresentados na equação 4.19, exceto que agora todas as somatórias possuem uma contração no índice de spin. O terceiro termo também é semelhante ao introduzido por Haldane, porém Kane e Mele atribuíram um significado físico ao parâmetro t_2 identificando-o como a parte diagonal da interação spin-órbita. O último termo é conhecido como *termo de Rashba* e este reflete a parte de mistura de spins do SOC, neste $\hat{\mathbf{e}}_{\langle i,j \rangle} = \hat{\mathbf{d}}_{\langle i,j \rangle} \times \hat{\mathbf{z}}$ onde $\hat{\mathbf{d}}_{\langle i,j \rangle}$ é um vetor unitário na direção do sítio j para i .

De forma semelhante ao que fizemos no modelo de Haldane com o parâmetro t_2 , podemos explorar os efeitos da reinterpretação do mesmo como λ_{SOC} na presença do termo de Rashba e da simetria de reversão temporal. Na figura 9 estão representadas as

estruturas de banda do modelo Kane-Mele para diferentes valores de λ_{SOC} com os mesmos parâmetros Δ e t_1 usados no modelo de Haldane, com a adição do termo de Rashba

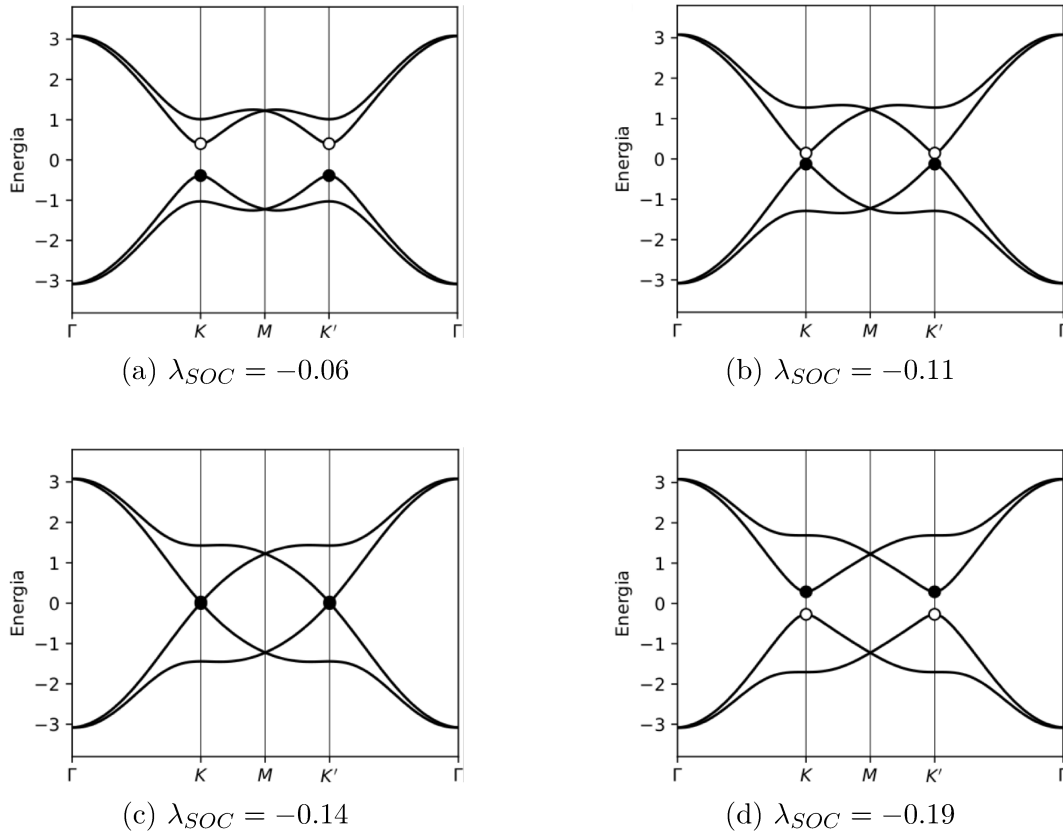


Figura 9 – Estrutura de bandas do modelo de Kane-Mele para $\Delta = 0.7$, $t_1 = -1.0$, $\lambda_R = 0.05$ e (a) $\lambda_{SOC} = -0.06$, (b) $\lambda_{SOC} = -0.11$, (c) $\lambda_{SOC} = -0.14$, (d) $\lambda_{SOC} = -0.19$. Figuras geradas através do código `haldane_bsr.py` disponível na referência [79].

Podemos notar que aumentando em modulo o valor de λ_{SOC} estamos efetivamente fechando o *gap* nos pontos de alta simetria K e K' , até um valor limite onde $\lambda_{SOC} = -0.14$ e o *gap* de fato se fecha. Ultrapassando esse valor limite observamos o mesmo comportamento de inversão de bandas discutido na seção 4.3, porém dessa vez a inversão ocorre simultaneamente em K e K' devido a simetria de reversão temporal. Também de forma análoga ao modelo de Haldane podemos esperar que talvez haja uma mudança no invariante do sistema de Z_2 -par como nas figuras 9(a-c) para um possível Z_2 -ímpar na 9(d), ou analogamente uma transição de $Z_2 = 0$ para $Z_2 = 1$.

A análise feita no parágrafo anterior é extremamente interessante pois podemos concluir que uma mudança no caráter topológico do sistema foi induzida pela interação spin-órbita, ou seja, podemos esperar que sistemas com SOC forte o suficiente para causar a inversão de bandas e abrir um *gap* nos pontos K e K' possam apresentar esse tipo de fase, o que torna materiais contendo átomos mais pesados da região inferior da tabela periódica prováveis candidatos.

Apesar da inversão de bandas ter ocorrido, ela é apenas uma condição necessária

porém não suficiente. Para confirmar se o sistema de fato ganha um caráter topológico não-trivial ainda se deve calcular o invariante Z_2 para o sistema em questão. Por esse motivo discutiremos na próxima seção algumas possíveis formas propostas na literatura para computar esse invariante.

4.6 Cálculo do Z_2 via HWC

Existem várias formas reportadas na literatura para se computar o invariante Z_2 . Uma delas foi proposta em 2006 por Fu e Kane [80] onde os mesmos introduziram o conceito de polarização de reversão temporal, e através deste mostraram que o invariante Z_2 é igual a diferença de polarização que o sistema adquire após passar por um processo cíclico, essas considerações resultaram na seguinte equação

$$(-1)^{Z_2} = \prod_{i=1}^4 \frac{Pf[\omega(\alpha_i)]}{\sqrt{\det[\omega(\alpha_i)]}} \quad (4.21)$$

onde α_i são os pontos de TRIM, além disso define-se a matriz de reversão temporal $\omega_{n,m} = \langle \mathbf{R}_{n,-k} | T | \mathbf{R}_{m,k} \rangle$, e $Pf[\omega(\alpha_i)]$ é chamado Pfaffiano que é definido para matrizes anti-simétricas segundo $Pf[\omega(\alpha_i)]^2 = \det[\omega(\alpha_i)]$. Um dos problemas por trás desse método é que o Pfaffiano é apenas bem formulado no contexto de ondas planas e necessita de uma base bem convergida, porém como discutido na seção 3.1 pode vir a ser custoso computacionalmente para sistemas muito grandes, e isso nos faz buscar métodos mais práticos e menos "caros" para se obter Z_2 .

Na prática a forma mais adequada para determinar o invariante depende de se o sistema em questão possui simetria de inversão espacial ou não. Os mesmo autores Fu e Kane mostraram em 2007 [77] que para sistemas deste tipo o Z_2 possui uma forma bem mais simples dada por

$$(-1)^{Z_2} = \prod_{i=1}^4 \prod_j^N \xi_{ij} \quad (4.22)$$

onde o índice i corre sobre os pontos TRIM, j corre sobre todos os estados ocupados nos TRIM e ξ é a paridade das bandas nesses pontos. Essa expressão se beneficia do fato de os TRIM's terem paridade bem definida por serem invariantes tanto por inversão quanto por reversão temporal.

Já para sistemas que não possuem essa simetria existem outras alternativas igualmente viáveis como por exemplo computar a estrutura de bandas nas bordas e verificar a existência de estados cruzando o nível de fermi ou não, isso pode ser feito à nível tight-binding truncando o modelo nas bordas ou criando-se vácuo entre as repetições periódicas da célula unitária no contexto de cálculos *ab initio*. Porém como o invariante Z_2 é uma propriedade do *bulk* do sistema pode-se recorrer a uma abordagem mais natural, a evolução dos centros híbridos de Wannier.

Para entender melhor como podemos inferir o invariante através dessa evolução vamos relembrar a equação 3.22 das HWC's deduzida por Blount e escolher uma direção arbitrária para a componente paralela e perpendicular, por exemplo $k_{\parallel} = k_x$ e $k_{\perp} = k_y$. Agora vamos lembrar que estamos realizando essa integral na zona de Brillouin e logo este é um processo cíclico, podemos escrever a evolução dessa HWC entre os dois extremos da BZ como

$$\bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 2\pi/c) - \bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 0) = \frac{c}{4\pi} \left[\oint A_n(k_y; k_x = 2\pi/c) dk_y - \oint A_n(k_y; k_x = 0) dk_y \right] \quad (4.23)$$

Note que no máximo as conexões vão se diferenciar pelo gradiente de uma função potencial, ou seja, $A_n(k_y; k_x = 2\pi/c) = A_n(k_y; k_x = 0) + \nabla_{k_y} \phi$, porém a curvatura de Berry definida na seção 4.1 é invariante sob transformações de *gauge*, tal que podemos reescrever a equação como

$$\bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 2\pi/c) - \bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 0) = \frac{c}{4\pi} \iint_{\Gamma} \mathbf{F}_n ds \quad (4.24)$$

onde também foi discutido na seção 4.1 que a integral da curvatura de Berry está relacionada com o número de Chern. Logo

$$\bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 2\pi/c) - \bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 0) = \frac{c}{2} C_n \implies C_n = \frac{2}{c} [\bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 2\pi/c) - \bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 0)] \quad (4.25)$$

Assim, se ao longo da evolução as HWC's não completarem um ciclo do parâmetro k_x para todos índices n , o ponto inicial e final da evolução serão o mesmo, tal que $\bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 2\pi/c) - \bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 0) = 0$ e logo $C_n = 0$ como representado na figura 10(a). Em 10(b) está representado a estrutura de bandas da borda para esse caso e se observa um comportamento isolante. Por outro lado se um ciclo for completo e as HWC's evoluírem por um parâmetro de rede como na figura 10(c) teremos $\bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 2\pi/c) - \bar{\mathbf{r}}_n(k_x = 0) \neq 0$, logo $C_n \neq 0$ e o sistema apresentará estados de borda cruzando o nível de Fermi como na figura 10(d). Note que os parâmetros foram escolhidos tal que os casos 10(a-b) são referentes a figura 7(b) e 10(c-d) são referentes à 7(d). Ou seja, através de uma análise da evolução das HWC's sobre a zona de Brillouin podemos inferir o valor do número de Chern e conseqüentemente o surgimento de estados de borda cruzando o nível de Fermi.

Note que uma extensão destas ideias pode ser feita para o modelo de Kane-Mele e assim calcular o invariante Z_2 , pois o número de Chern e o mesmo estão intimamente relacionados como discutido na seção 4.4. Para isso lembremos que em um sistema invariante sob reversão temporal, os autoestados em $-\mathbf{k}$ devem estar relacionados com os em \mathbf{k} via

$$\begin{aligned} |\mathbf{R}_{2n-1}\rangle &= T |\mathbf{R}_{2n}\rangle \\ |\mathbf{R}_{2n}\rangle &= -T |\mathbf{R}_{2n-1}\rangle \end{aligned} \quad (4.26)$$

onde $|\mathbf{R}_{2n-1}\rangle$ e $|\mathbf{R}_{2n}\rangle$ são pares de Kramer. Assim, renomeando o índice de estados ocupados $n = 1, 2, \dots, N$ em termo de um índice de pares de Kramer $\alpha = 1, 2, \dots, N/2$ e associando

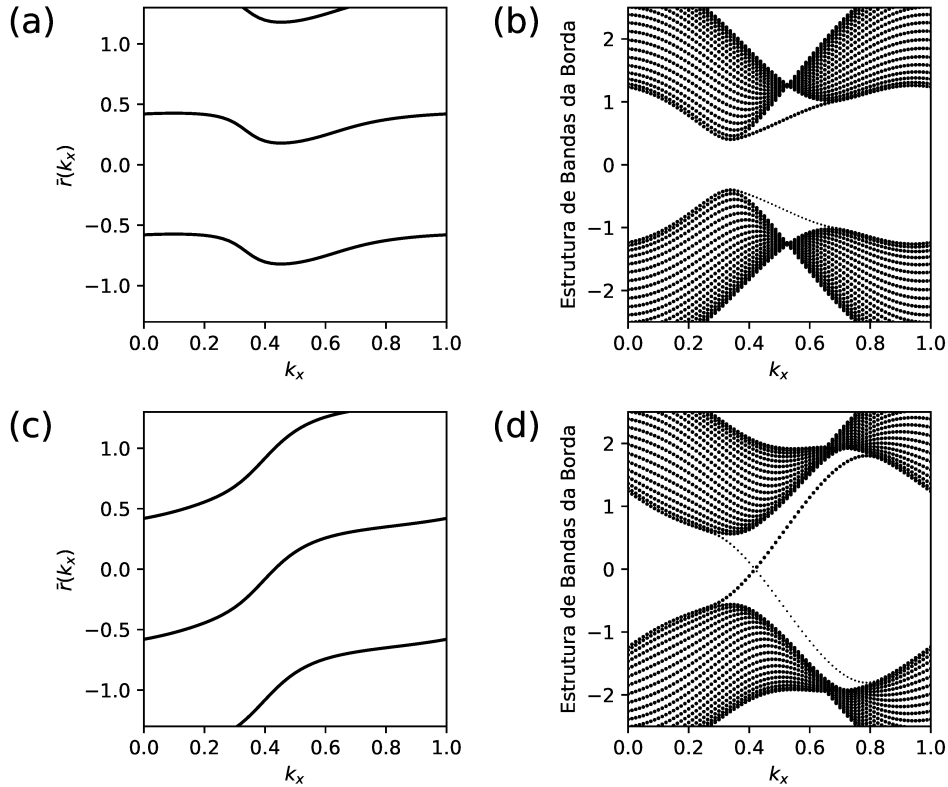


Figura 10 – Evolução das HWC's com $\Delta = 0.7$, $t_1 = -1.0$ e (a-b) $t_2 = -0.06$, (c-d) $t_2 = -0.24$. Figuras geradas através do código `haldane_topo.py` disponível na referência [79].

rótulos *I* e *II* para estes, Soluyanov e Vanderbilt [81] mostraram em 2011 que para sistemas invariantes sob TR a equação 4.25 toma a forma

$$Z_2 = \sum_{\alpha}^{N/2} [\bar{\mathbf{r}}_{\alpha}^I(2\pi/c) - \bar{\mathbf{r}}_{\alpha}^{II}(2\pi/c)] - \sum_{\alpha}^{N/2} [\bar{\mathbf{r}}_{\alpha}^I(0) - \bar{\mathbf{r}}_{\alpha}^{II}(0)] \quad (4.27)$$

Na figura 11 está representada a evolução das HWC's para o modelo de Kane-Mele, onde as figuras 11(a-b) são referentes à figura 9(b) e 11(c-d) referentes à 9(d).

Podemos notar que na figura 11(a) os pontos iniciais e finais são iguais, de forma que não observamos estados de borda cruzando o nível de Fermi na figura 11(b) exatamente como no caso do modelo de Haldane. Porém no caso 11(c) observa-se a evolução dos pares de Kramer por uma unidade de parâmetro de rede e devido a isso na figura 11(d) surgem dois estados cruzando o nível de Fermi, onde um deles corresponde a elétrons de spin *up* e outro *down*.

Essa fenomenologia é extremamente interessante pois observa-se no modelo de Kane-Mele o surgimento de canais de condução spin-polarizados nas bordas do material, canais estes que são protegidos pelas degenerescências de Kramer nos pontos $k_x = 0$, $k_x = 0.5$ e $k_x = 1.0$. Ou seja, enquanto a simetria de reversão temporal for preservada estes canais também serão, indicando uma proteção de natureza topológica destes estados.

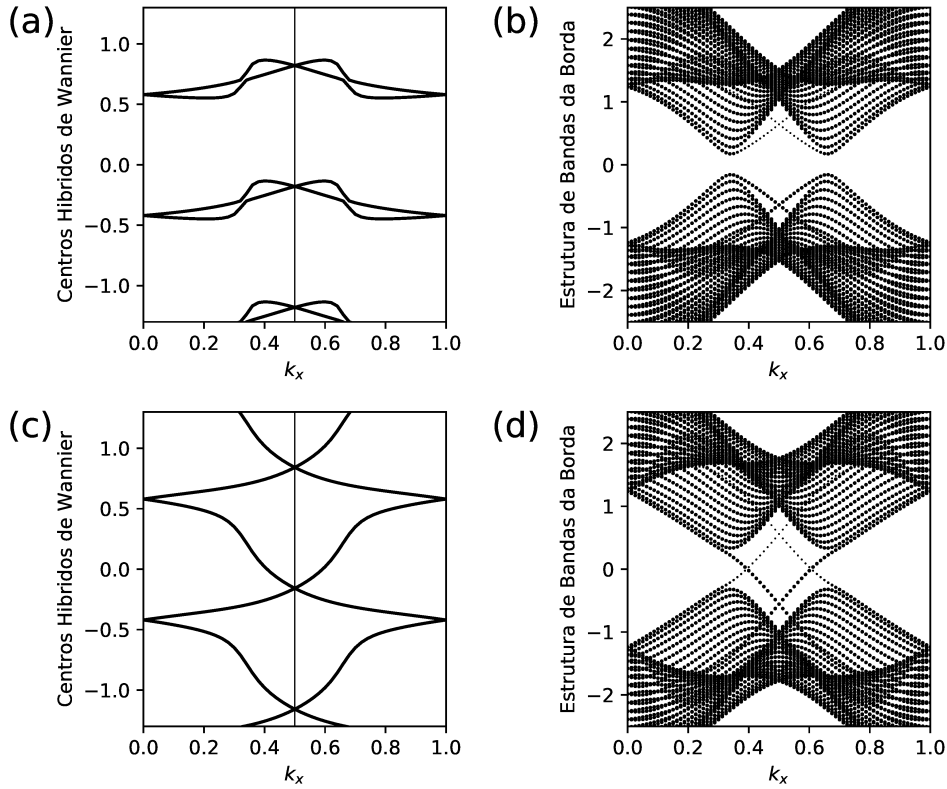


Figura 11 – Evolução das HWC's com $\Delta = 0.7$, $t_1 = -1.0$, $\lambda_R = 0.05$ e (a-b) $\lambda_{SOC} = -0.11$, (c-d) $\lambda_{SOC} = -0.19$. Figuras geradas através do código `kanemele_topo.py` disponível na referência [79].

Além disso também podemos analisar a velocidade de grupo destes férmions próximos ao nível de Fermi através da inclinação $\frac{dE(k_x)}{dk_x}$, e notar que uma das bandas possui $\frac{dE(k_x)}{dk_x} > 0$ enquanto a outra $\frac{dE(k_x)}{dk_x} < 0$, indicando que a condução de elétrons de spins diferentes se dá em sentidos opostos, esse fenômeno também é conhecido como *Spin-Momentum Locking*. Por fim a dispersão linear destas bandas na região do nível de Fermi mostra a ausência de retroespalhamento, onde o único mecanismo possível é o espalhamento elástico entre pares de Kramer. Por este motivo chama-se estes também de canais de condução balísticos.

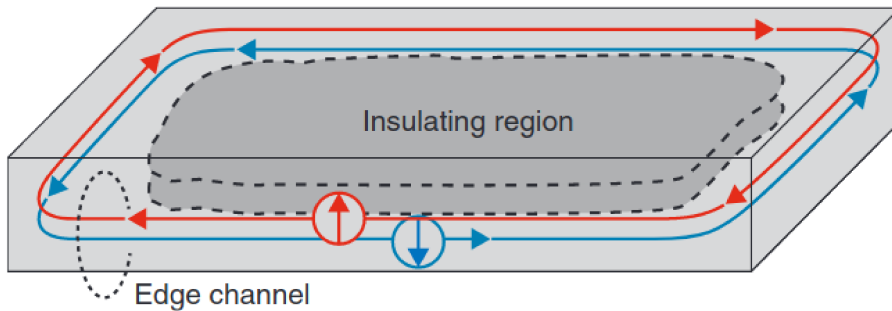


Figura 12 – Esquema da fenomenologia de um Isolante Topológico Z_2 2D. Figura retirada da referência [82].

Toda fenomenologia discutida neste capítulo está representada na figura 12, onde temos um *bulk* isolante representado pela região sombreada, canais de condução spin-polarizados nas bordas cujo elétrons viajam em sentidos opostos (também chamados de Helicoidais) e ainda um invariante topológico $Z_2 = 1$ associado a este sistema.

5 Resultados

Descoberto por Cabral *et al* em 2008 no depósito de minérios de ferro Cauê em Itabira-Minas Gerais [83], o sistema de interesse desta dissertação é o mineral Pt_2HgSe_3 conhecido como *Jacutingaita*. Mostrando uma gama de propriedades interessantes como transporte eletrônico de alta qualidade [84], uma fase supercondutora não-convencional [7], fases isolantes topológicas Z_2 [8] e cristalina [9], a Jacutingaita vem sendo um objeto de estudo promissor nos últimos anos.

O mineral pertence ao grupo espacial $P\bar{3}m1$ e possui uma estrutura com empilhamento tipo AA, representada nas figuras 13a e 13b, além disso contém 12 átomos em sua célula unitária, cujo parâmetros de rede foram obtidos na referência [85]. Possuindo

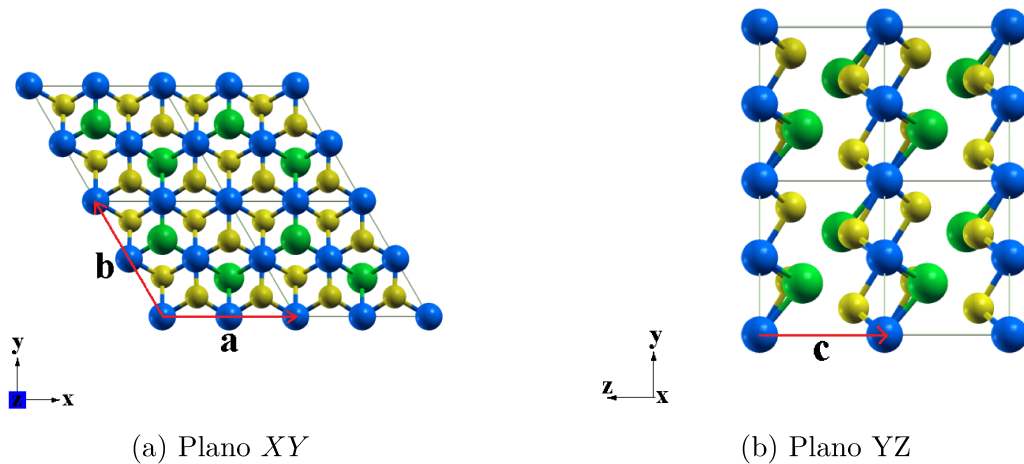


Figura 13 – Estrutura da Jacutingaita vista de diferentes planos. Em azul estão representados os átomos de platina, em verde mercúrio e em amarelo selênio. A camada de Jacutingaita e seu empilhamento estão representadas em (a-b).

ligações covalentes entre seus átomos e camadas fracamente interagentes via ligação de Van der Waals, o material é facilmente esfoliável conforme resultados teóricos e experimentais [8, 86]. O que torna o estudo do mineral bidimensional interessante e os resultados obtidos nessa dissertação promissores. Além disso, conforme identificado por Vymazalová *et al* [86], o sistema possui duas platinas distintas. A platina que nomearemos $S1$ possui uma coordenação octaédrica com átomos de selênio, enquanto a platina $S2$ possui uma coordenação quadrada e planar com os átomos de selênio e duas ligações com átomos de mercúrio. Essa nomenclatura será importante nas próximas seções quando apresentarmos os resultados envolvendo substituições atômicas destes átomos de platina.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo deste mestrado. Neste foram utilizados os códigos apresentados no capítulo 3 e a teoria dos

capítulos 2 e 4 para realizar um estudo teórico de isolantes topológicos Z_2 derivados da Jacutingaita. Estes resultados se dividem em um estudo do *bulk* 3D da Jacutingaita, e das superfícies 2D dos materiais propostos, este último compõe a maior parte deste trabalho e são o foco do mesmo.

5.1 Estruturas 3D

5.1.1 Jacutingaita Pristina

A primeira etapa desta dissertação consistiu em um estudo do mineral em sua forma *bulk* prístina, ou seja, sem defeitos. Para isso foi construída a célula unitária conforme obtido na referência [85]. Então esta geometria foi otimizada utilizando a DFT implementada nos pacotes Quantum-Espresso e OpenMX previamente discutidos, para que assim obtivéssemos a configuração de menor energia do sistema em questão. Os parâmetros de rede relaxados possuem módulo $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 7.327\text{\AA}$ e $|\mathbf{c}| = 5.150\text{\AA}$, e estes serão usados como referência nas próximas seções desta dissertação. Uma vez relaxada a geometria foram determinados os estados de Bloch e as energias do sistema autoconsistentemente tal que as estruturas de banda com e sem SOC obtidas foram plotadas e se encontram na figura 14.

Para isto, no caso do Quantum-Espresso foi utilizado a aproximação LSDA para os potenciais de troca e correlação, base de ondas planas, e foram gerados via *pslibrary* [87] pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos com parametrização de Perdew-Zunger(pz) [88] do tipo ondas planas aumentadas *kjpaw* [89], estes foram utilizados para todos os cálculos desta dissertação realizados com o QE. Além disso, para este cálculo específico foi utilizado um grid na BZ de $12 \times 12 \times 6$ centrado em Γ e um cutoff de $88Ry$ e $704Ry$ para a energia cinética das ondas planas e da densidade eletrônica respectivamente. A energia total e forças interatômicas foram convergidas, respectivamente, até uma diferença de $10^{-5}a.u$ e $10^{-4}a.u$ entre passos consecutivos do ciclo de autoconsistência.

No caso do OpenMX foi utilizado o funcional de troca e correção LSDA-PW proposto por Perdew e Wang [90] e a aproximação LCAO para descrever os autoestados de Bloch, além disso os pseudopotenciais utilizados foram propostos por Morrison, Bylander, e Kleinman [91] e estão contidos dentro da implementação da distribuição. Estes funcionais e pseudopotenciais foram utilizados em todos os cálculos desta dissertação realizados com o OpenMX. Para este cálculo foi utilizado também um cutoff de $150Ry$ para a densidade eletrônica. Além disso foi utilizado um grid na BZ de $12 \times 12 \times 12$ e um critério de $10^{-4}Hartree/Bohr$ para as forças interatômicas. Em ambos OpenMX e Quantum-Espresso foi utilizado como ponto de partida a geometria relaxada obtida na referência [85].

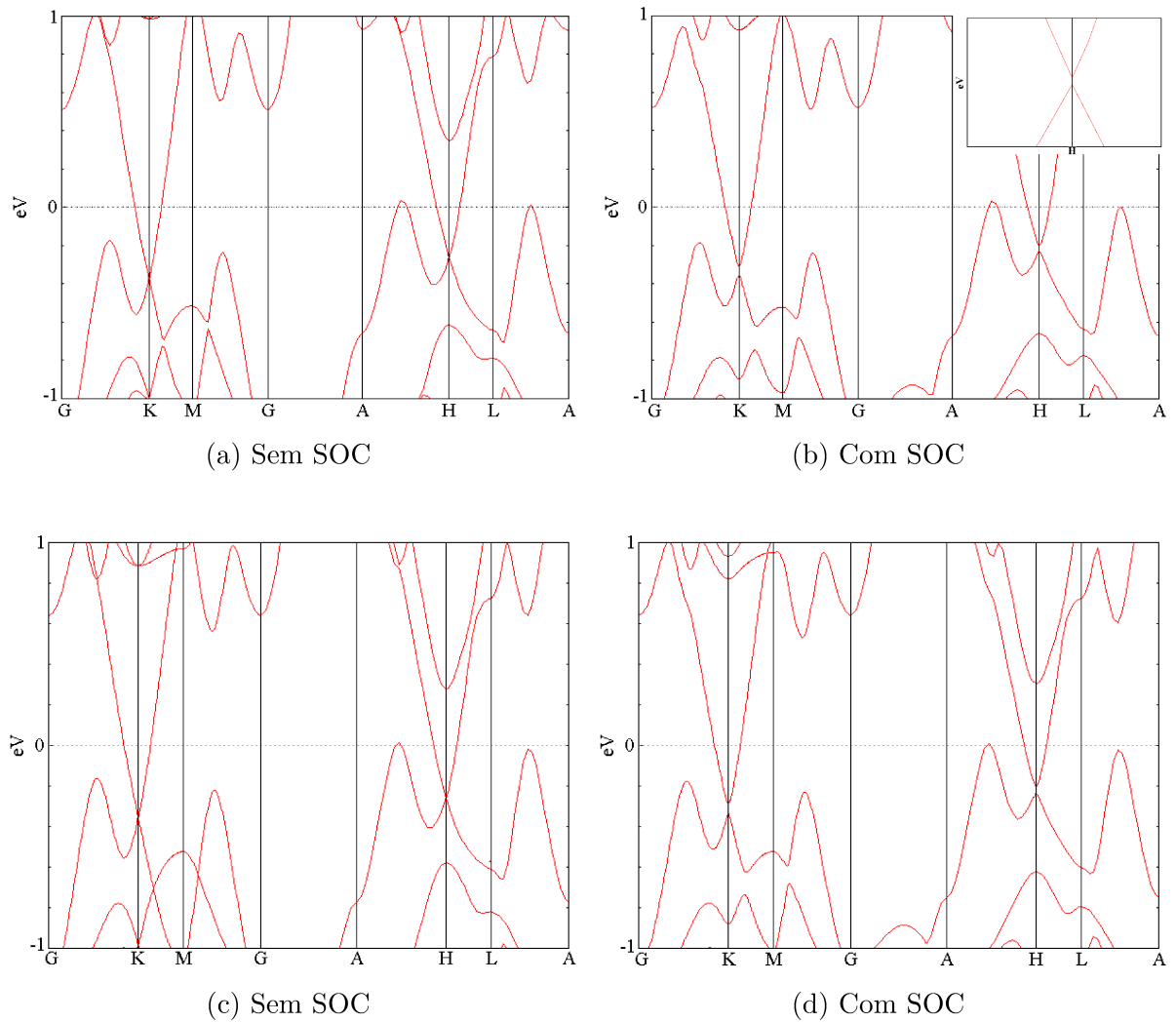


Figura 14 – Estrutura de bandas do bulk Pt_2HgSe_3 . As figuras (a) e (b) são referentes ao programa Quantum-Espresso sem e com SOC respectivamente, na parte superior da figura (b) também se encontra um *zoom* do cone de Dirac presente no ponto H . As figuras (c) e (d) são referentes ao programa OpenMX sem e com SOC respectivamente.

Nas estruturas de banda acima pode-se notar um comportamento metálico do bulk da Jacutingaita através das bandas de valência cruzando o nível de Fermi e conectando-se nas bandas de condução. Além disso, dentro do contexto desta dissertação podemos notar a possível ocorrência de uma inversão de bandas quando passamos do sistema sem SOC nas figuras 14(a) e 14(c) para o com SOC nas figuras 14(b) e 14(d). Nota-se que a inclusão da interação spin-órbita abre gaps nos pontos de alta simetria K e H como discutido ao longo do capítulo 4, abrindo gaps de $11.3meV$ e $10meV$ respectivamente à nível Quantum-Espresso, e $8meV$ e $14meV$ ao nível OpenMX. A zona de Brillouin com os pontos utilizados na estrutura de bandas está representada na figura 15(a).

Associado a este sistema e em especial as bandas cruzando o nível de Fermi temos uma rica superfície de Fermi(FS) [92] representada na figura 15(b). As superfícies externas

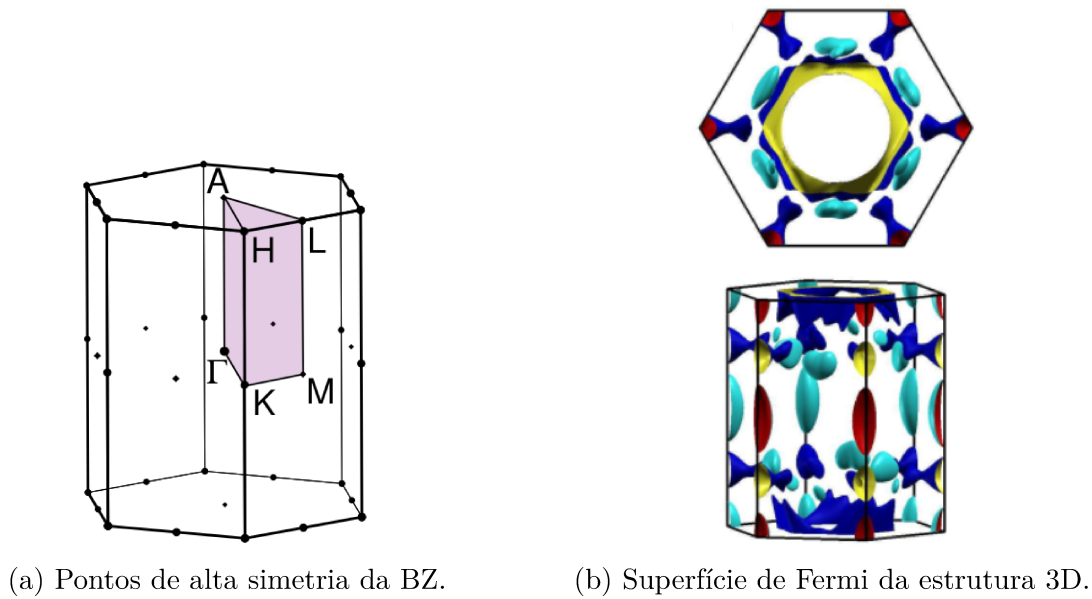


Figura 15 – Representação da zona de Brillouin do sistema 3D. Em (a) temos representado os pontos de alta simetria. Em (b) temos a respectiva superfície de Fermi.

azul escuro e seu interior representado em amarelo são provenientes dos *pocket* de buracos presentes nas estruturas de banda do material. Em especial as "coroas" azuis são formadas pelos *pockets* localizados no caminho $A - H$ e $L - A$ da figura 14(a-b), onde a interseção entre as "coroas" azuis com os planos $k_z = \pi/a$ formam um hexágono quase regular. Além disso também temos a presença *pockets* de elétrons representados pelas superfícies externas azuis claro e interior vermelho, formados pelos pares de banda cruzando o nível de Fermi próximo ao ponto K em $k_z = 0$, e também à H em $k_z = \pi/a$. Esta superfície de Fermi foi obtida na referência [93] através do uso do esquema de Monkhorst-Pack [94] implementado no Quantum-Espresso, com um grid $12 \times 12 \times 6$ centrado no ponto gama e com método tetraédrico otimizado [95].

Esta complexa superfície de Fermi foi a motivação da seção a seguir onde investigamos o efeito de dopagem na estrutura eletrônica da Jacutingaita e como este afeta o nível de Fermi. Foram realizadas também considerações acerca dos efeitos nas novas superfícies de Fermi e possíveis indícios de instabilidades eletrônicas no sistema.

5.1.2 Dopagens Eletrônicas

Devido a presença de pequenos *pockets* no nível de Fermi, foram realizadas também dopagens eletrônicas experimentalmente acessíveis de -0.001 , -0.01 , 0.001 e 0.01 elétrons por célula unitária com a intenção de variar a posição do nível de Fermi e assim modificar os pontos onde as bandas se cruzam, conseqüentemente a superfície de Fermi seria alterada sem alterar a estrutura de bandas radicalmente. Estas dopagens representam uma concentração

de portadores de carga igual à $1.32 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ e $1.32 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ para os casos $|0.001|$ e $|0.01|$ respectivamente, as quais em princípio podem ser alcançadas experimentalmente conforme os trabalhos de Pei *et al.* que reportam concentração de portadores em até 10^{21}cm^{-3} em um sistema 3D [96].

Utilizando o Quantum-Espresso foram realizados cálculos de otimização de geometria e foram determinados autoestados de Bloch e autoenergias com os mesmos parâmetros utilizados na Jacutingaita prístina [85], devido ao fato de esperarmos poucas alterações nas bandas do sistema. Na figura 16 se encontram os resultados da estrutura de bandas sem SOC obtidas para todas as dopagens. As estruturas de banda com SOC também

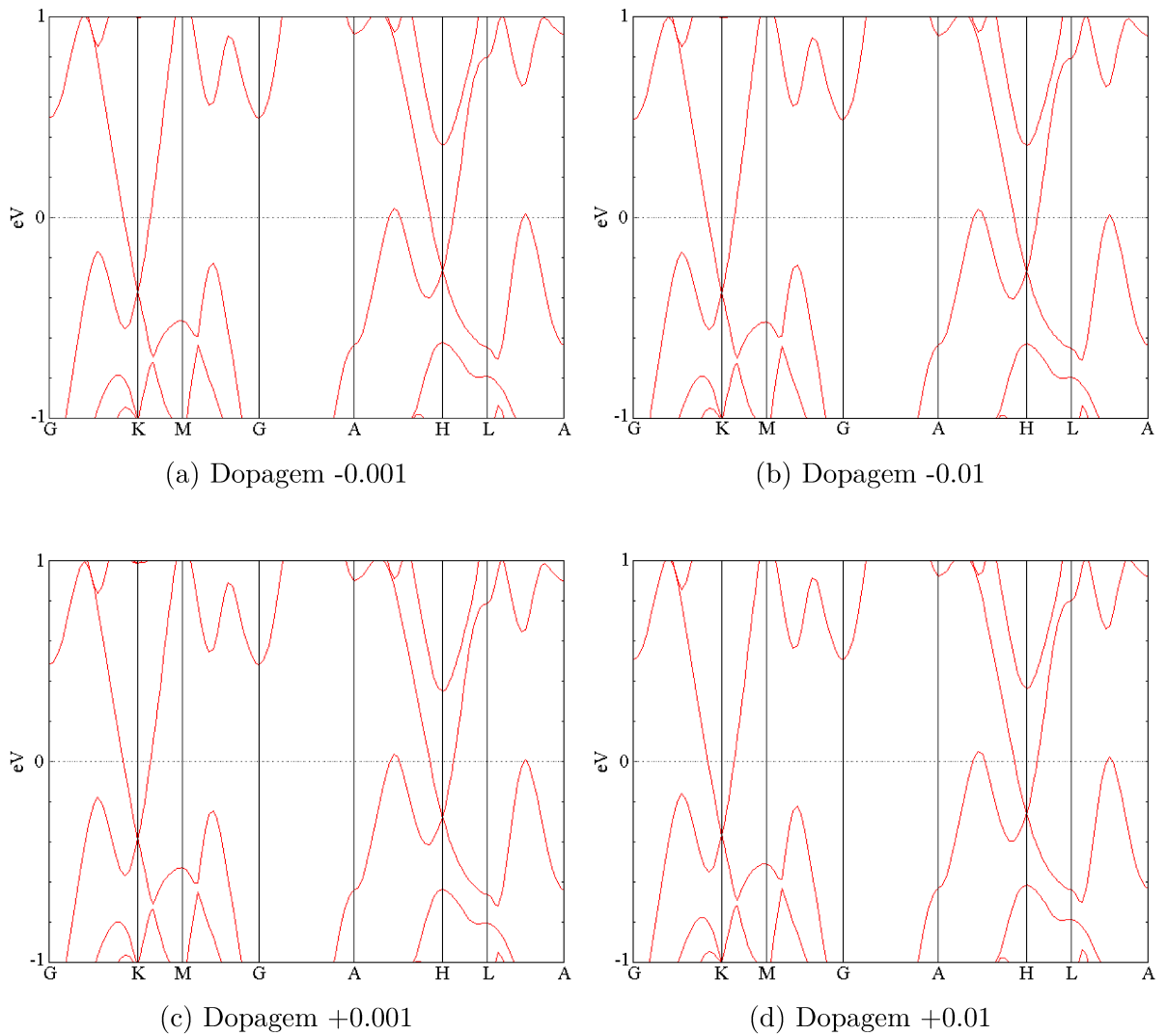


Figura 16 – Estrutura de bandas sem SOC do bulk Pt_2HgSe_3 dopado eletronicamente.

foram avaliadas nas mesmas condições explicitadas acima e se encontram na figura 17. Nota-se que não houveram mudanças relevantes nas estruturas de banda para nenhuma das dopagens. No caso das dopagens -0.01 e -0.001 houve um leve deslocamento positivo do nível de Fermi como esperado da adição de elétrons no sistema, e para estas abriram-se gaps de 10meV e 3meV em K e H respectivamente para a dopagem -0.01 , e 3meV e

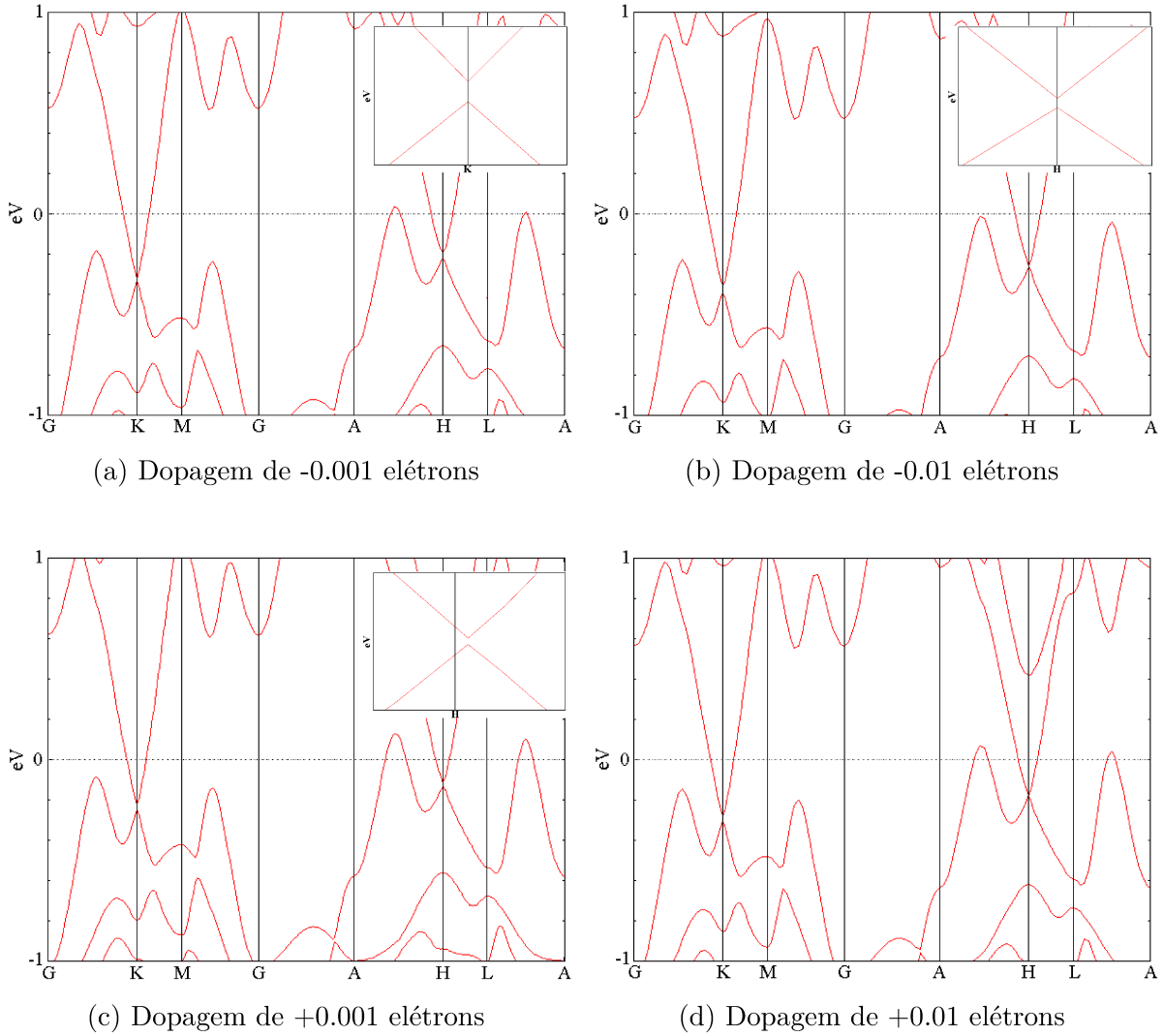


Figura 17 – Estrutura de bandas com SOC do bulk Pt_2HgSe_3 dopado eletronicamente. No canto superior direito da figura (a) se encontra um *zoom* do gap do cone de Dirac em K , e em (b) e (c) *zoom* do gap do cone em H .

12meV no caso -0.001 . Pode-se observar também que para a dopagem -0.01 os pockets de elétrons presentes nos caminhos $A-H$ e $L-A$ desapareceram devido ao deslocamento do nível de Fermi, tal que podemos esperar uma mudança no caráter da superfície de Fermi previamente discutida. De maneira similar o nível de Fermi foi deslocado negativamente para as dopagens positivas $+0.001$ e $+0.01$ e em especial para a dopagem $+0.01$ observa-se um aumento nos pockets entre $A-H$ e $L-A$, que analogamente a dopagem -0.01 causa uma mudança na superfície de Fermi do material, porém para esta dopagem não houve abertura de gap no ponto H , indicando que alguma simetria espacial do sistema foi quebrada. Para a dopagem $+0.001$ é importante ressaltar que diferente das outras dopagens a quebra de degenerência do cone de Dirac ocorre fora do ponto H , e para esta houveram gaps de 11meV em K e 9meV no cone próximo à H .

O caso da dopagem eletrônica $+0.01$ é interessante devido a dois motivos

- Primeiramente ao comparar as estruturas de banda sem SOC das dopagens $+0.001$ e $+0.01$, observa-se que o nível de Fermi deste último está de fato deslocado mais negativamente do que o primeiro, como já era esperado devido a maior quantidade de portadores. Porém ao comparar as estruturas de banda com SOC observa-se que os pockets da dopagem $+0.001$ se tornam maiores do que as da $+0.01$.
- Para estas quatro dopagens observa-se uma tendencia de fechamento de gap em H conforme aumentamos algum dos portadores de carga. No caso da dopagem mais negativa -0.01 o gap em H é suprimido para $3meV$ enquanto na dopagem $+0.01$ este gap se fecha completamente. Indicando uma possível transição de fase topológica $Z_2 = 1$ para $Z_2 = 0$ induzida por dopagem.

Já foi reportado na literatura a ocorrência de uma fase supercondutora não-convencional induzida por dopagem eletrônica na Jacutingaita, através da injeção de 0.16 elétrons na célula unitária ou 0.39 buracos [7]. Essas concentrações são maiores do que as realizadas nesta dissertação e os fenômenos discutidos para este caso podem ser assinaturas do início de uma transição de fase deste tipo. Devido a isso, um estudo mais aprofundado deste sistema se faz necessário para haja um entendimento completo dos itens citados acima, e este fica reservado às perspectivas futuras para os sistemas 3D.

5.1.3 Injeção de Cargas Através de Ligas

Assim como na seção anterior, foram estudados também os efeitos na estrutura eletrônica da Jacutingaita através da injeção de cargas ao substituir átomos de Platina por outros metais. É importante ressaltar que o termo *ligas* dentro do contexto desta dissertação é um abuso de linguagem, a ideia destas dopagens por substituição é investigar os efeitos da injeção ou retirada de elétrons no caráter eletrônico do material e não um estudo da criação de ligas reais, neste caso seria necessário um método alternativo como por exemplo o *Coupled Clusters* [97] e este não é o foco desta dissertação.

Observando os dois cones de Dirac localizados nos pontos K e H da estrutura de bandas da Jacutingaita representada na figura 14, foi estudado o efeito da substituição de 25% dos átomos de platina por irídio. A escolha do irídio vem como uma forma alternativa para retirar elétrons do sistema e deslocar o nível de Fermi negativamente, de forma que pudéssemos investigar possíveis instabilidades ao levá-lo para a região destes cones, vale lembrar que o número atômico do irídio é 77 estando exatamente a esquerda da platina cujo número é 78 . Para isso foram criadas as células unitárias da figura 18

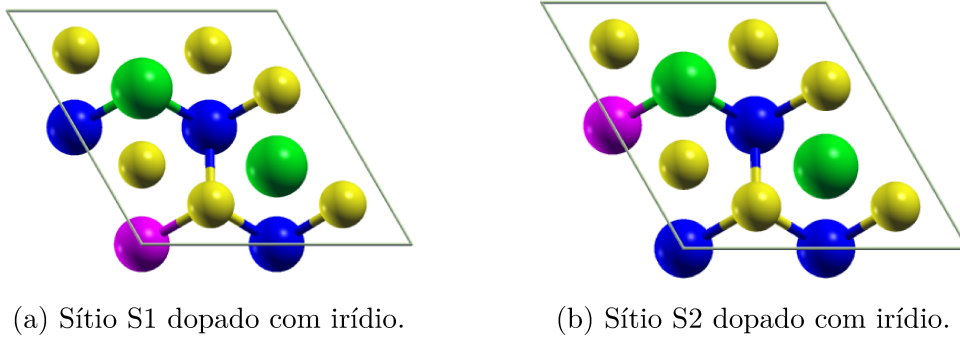


Figura 18 – Célula unitária da Jacutingaita dopada com Ir em diferentes sítios. Em azul estão representados os átomos de Platina, em verde Mercúrio, em amarelo Selênio e em rosa Irídio.

Então, ambas geometrias foram otimizadas utilizando os mesmos parâmetros discutidos anteriormente e os autoestados e autoenergias foram determinadas. As estruturas de bandas sem SOC obtidas para ambos os sítios estão representadas na figura 19. Pode-se

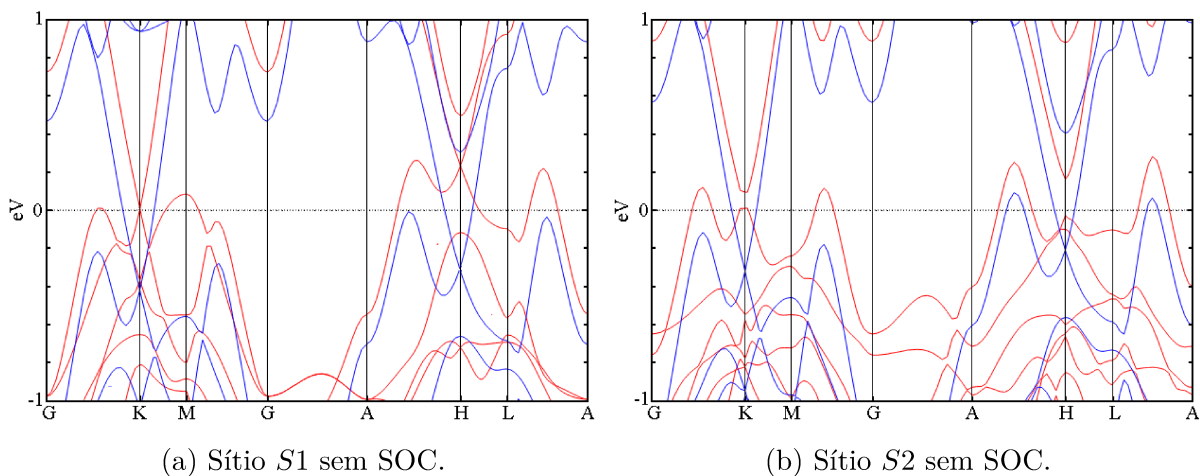
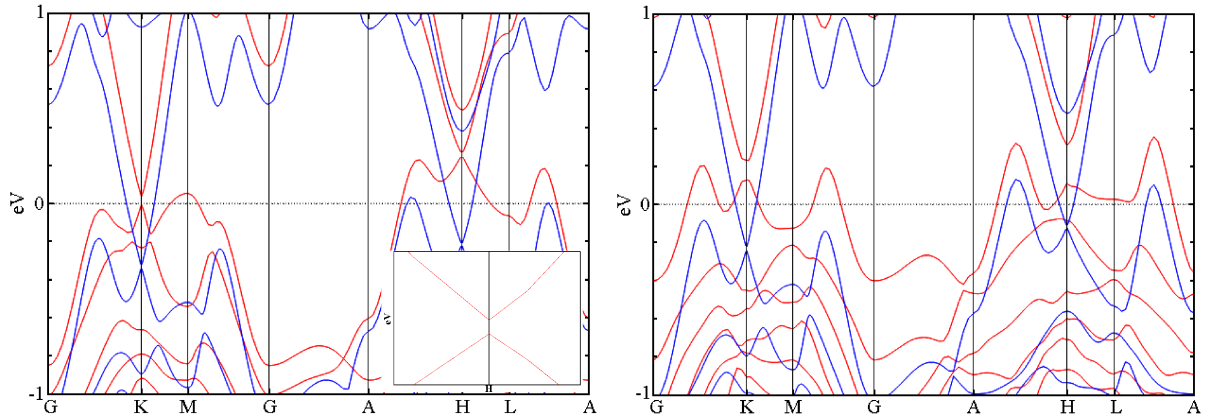


Figura 19 – Em vermelho temos a estrutura de bandas sem SOC dos sistemas com dopagem de irídio nos sítios $S1$ e $S2$. Em azul temos as bandas do sistema prístino à título de comparação.

notar da comparação entre as estrutura de bandas acima que no caso do sítio $S1$ o nível de Fermi foi de fato deslocado para a região dos cones de Dirac como proposto, além disso não houveram mudanças relevantes na estrutura de bandas do sistema. O mesmo não ocorre no sítio $S2$ onde vemos que já no sistema sem SOC a degenerescência dos cones de Dirac nos pontos K e H é quebrada, indicando uma mudança no caráter eletrônico deste material, além disso podemos inferir que não haverá inversão de bandas quando passamos para o sistema com SOC e logo este não poderá ser um candidato a isolante topológico. As

estruturas de banda com SOC também foram computadas devido aos resultados positivos do sítio $S1$ e estão indicadas na figura 20



(a) Sítio $S1$ com SOC. Na parte inferior direita tem-se um zoom do gap no cone de Dirac presente no ponto H .

(b) Sítio $S2$ com SOC.

Figura 20 – Em vermelho tem-se a estrutura de bandas com SOC dos sistemas com dopagem de irídio nos sítios $S1$ e $S2$. Em azul temos as bandas do sistema prístino à título de comparação.

No caso do sítio $S1$ a inclusão do SOC abre gaps de $41meV$ e $10meV$ nos pontos K e H respectivamente, indicando que a dopagem com irídio neste sítio não apenas mudou o caráter da superfície de Fermi do material como também o mantém como um candidato a isolante topológico Z_2 , assim como a Jacutingaita prístina.

Baseado nos resultados promissores da substituição no sítio $S1$, o material Ir_2HgSe_3 derivado da Jacutingaita e suas possíveis propriedades eletrônicas assim como estabilidade química foram investigadas. Utilizando o Quantum-Espresso a geometria foi construída e então relaxada utilizando um *cutoff* de $76Ry$ e $608Ry$ para as ondas planas e densidade eletrônica respectivamente, e então foi obtida a estrutura de bandas do material. Na figura 21 se encontram a célula unitária deste novo sistema e a respectiva zona de Brillouin. Notou-se uma redução de 0.191\AA nos parâmetros de rede \mathbf{a} e \mathbf{b} , enquanto a distância entre as monocamadas, ditada pelo parâmetro \mathbf{c} , aumentou em 0.106\AA . A estrutura de bandas para esse material também foi computada e se encontra na figura 22. Nesta vemos a presença dos dois cones de Dirac já discutidos anteriormente, porém devido a substituição de mais platinas do sistema temos o nível de Fermi ainda mais imerso nas bandas de valência. Comparando as figuras 22(a) e 22(b) vemos claramente que a inclusão do SOC quebra a degenerescência de todas as bandas nos pontos K e H , indicando que mesmo com as platinas substituídas este novo material ainda pode apresentar efeitos topológicos interessantes. Em especial podemos comparar a dimensão dos gaps criados nos dois cones entre o sistema Pt_2HgSe_3 e o Ir_2HgSe_3 , neste obtivemos gaps de $17.9meV$ e

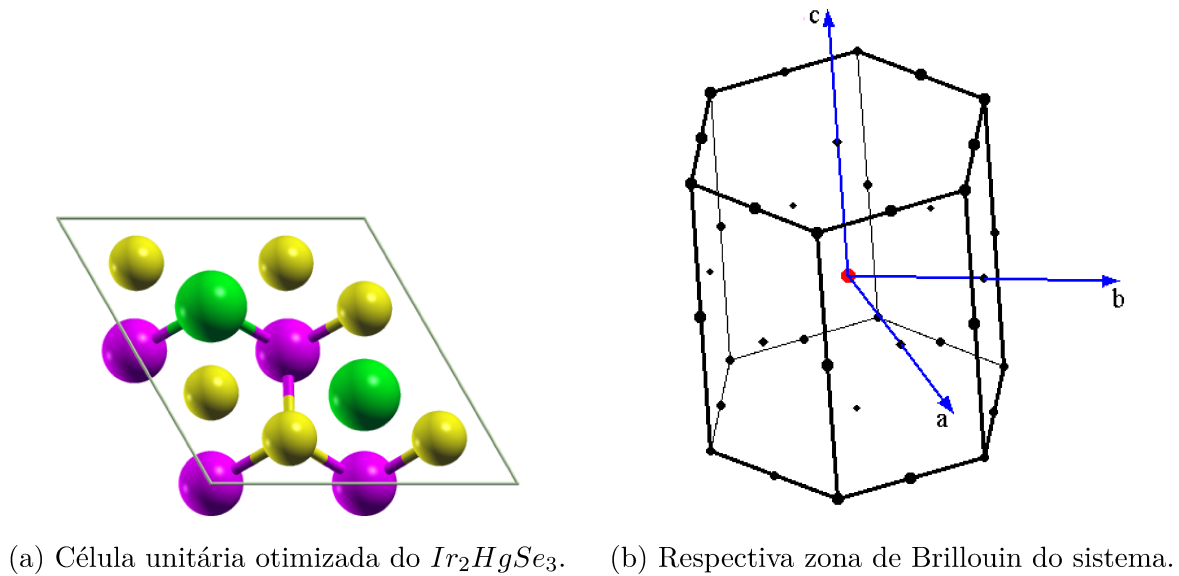


Figura 21 – Célula unitária e respectiva zona de Brillouin do sistema Ir_2HgSe_3

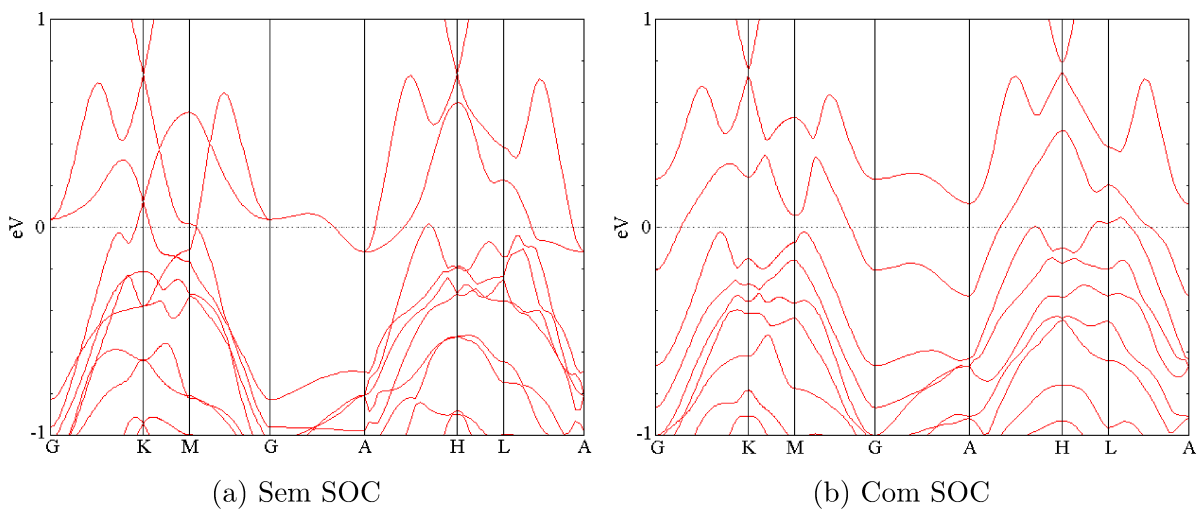


Figura 22 – Estruturas de banda do sistema Ir_2HgSe_3

29.8meV para os pontos K e H respectivamente, enquanto no sistema prístino já discutido relembramos que foram obtidos 15meV e 76meV respectivamente. Isso se deve ao fato de que ao substituir as platinas do sistema por Irídio estamos atenuando a intensidade da interação spin-órbita devido a diferença entre as massas conforme discutido na seção 2.7.1, e como discutido na seção 4.5 o gap nos pontos K e H são proporcionais a intensidade deste acoplamento.

Motivados pelos resultados interessantes do material Ir_2HgSe_3 foram também propostos outros materiais baseados em níquel e cobalto. Devido a semelhança entre a valência da platina e do níquel, foi proposto o material Ni_2HgSe_3 como uma forma de

estudar a robustez da fase topológica sob a adição de átomos magnéticos no sistema, o material Co_2HgSe_3 também foi proposto devido ao cobalto ser um átomo altamente magnético e estar ao lado esquerdo do níquel na tabela periódica. Para estas otimizações de geometria foram utilizados critérios de convergência iguais a $10^{-5}a.u$ e $10^{-4}a.u$ para a energia total e forças interatômicas respectivamente. Além disso foi utilizado um cutoff de $88Ry$ e $704Ry$ para as ondas planas e densidade eletrônica respectivamente. Por fim foi utilizado um grid inicial de $4 \times 4 \times 6$ com um critério de $10^{-10}a.u$ para o ciclo autoconsistente e a partir dos resultados obtidos os cálculos foram refeitos com um grid mais refinado de $8 \times 8 \times 10$. As estruturas de banda sem SOC para ambos os materiais estão representadas na figura 23. Para ambos os sistemas foi escolhida uma magnetização inicial diferente

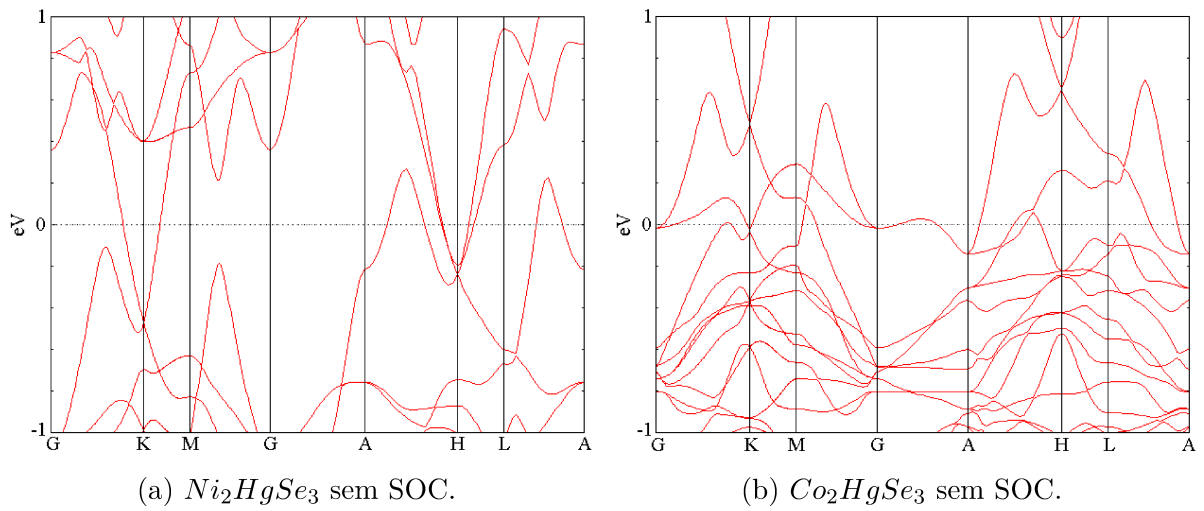


Figura 23 – Estrutura de bandas sem SOC das ligas com átomos magnéticos.

de zero para que a mesma também fosse otimizada através do ciclo de autoconsistencia. Nossos resultados nos informam que ambos os sistemas tridimensionais desenvolvem uma magnetização devido a presença dos átomos de níquel e cobalto, fato este que também pode ser verificado ao analisar os pontos de TRIM G , M e L e constatar que as bandas nestes pontos não apresentam a degenerescência imposta pela simetria de reversão temporal. As bandas com SOC também foram calculadas e estão na figura 24 Apesar da ausência de simetria de reversão temporal nota-se que a presença de SOC quebra a degenerescência nos pontos K e H da mesma forma que na Jacutingaita prístina. O que nos fornece indícios que concentrações menores desses átomos magnéticos, isto é, não suficientes para magnetizar a amostra, podem vir a resultar em candidatos a isolantes topológicos mesmo na presença de magnetizações locais. Por fim a estrutura Ni_2HgSe_3 apresentou gaps de $49meV$ e $60meV$ nos pontos K e H respectivamente, analogamente o material Co_2HgSe_3 apresentou gaps de $40meV$ e $75meV$ nestes pontos. Comparando estes gaps com os obtidos para a Jacutingaita prístina podemos concluir que houve um aumento considerável no ponto K que possuía um gap de $15meV$, esse resultado é extremamente interessante pois

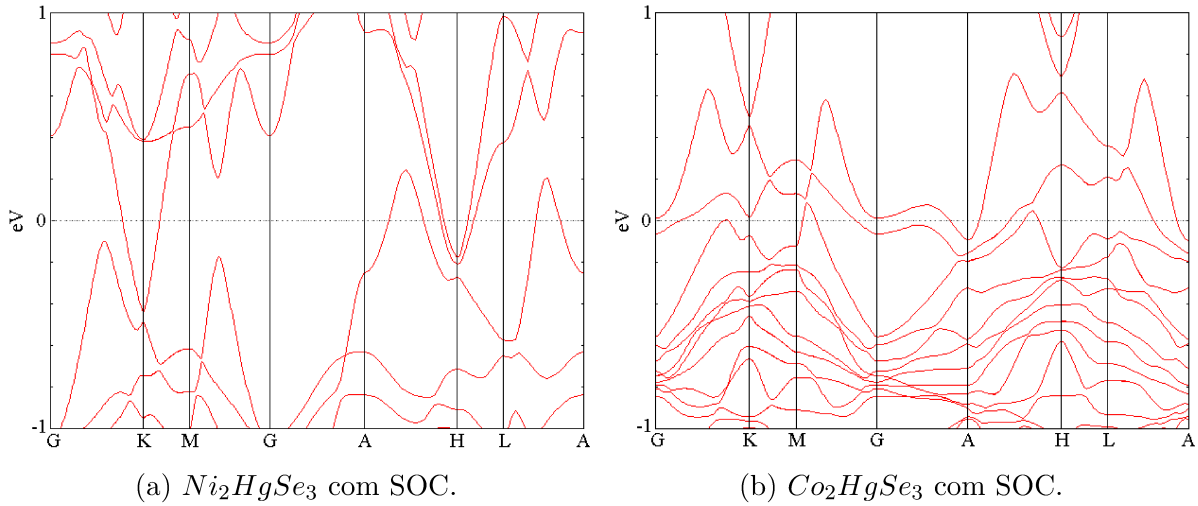


Figura 24 – Estrutura de bandas com SOC das ligas com átomos magnéticos.

a penetração dos estados de borda no interior de isolantes topológicos é inversamente proporcional a largura do gap, e se relacionam através da equação de comprimento de localização transversal [98]

$$L = \frac{\hbar v_f}{E_{gap}} = \frac{1}{E_{gap}} \frac{dE}{dk} \quad (5.1)$$

onde v_f é a velocidade de Fermi, E_{gap} é a largura do gap no dado ponto e a derivada dE/dk é avaliada no nível de Fermi. Estes e outros resultados promissores até este ponto nos levaram a realizar um estudo mais aprofundado de fitas destas estruturas, afim de confirmar a existência de estados de borda e invariantes Z_2 não triviais nestas estruturas.

5.2 Estruturas 2D

A última etapa desta dissertação consistiu em um estudo 2D dos materiais promissores apresentados na seção anterior. Para isso primeiramente foi realizado um estudo da jacutingaita pristina bidimensional afim de reproduzir resultados já existentes na literatura e de entender o funcionamento dos códigos para aplicá-lo aos materiais propostos [8]. Para isto foi criada uma célula unitária idêntica à figura 13, porém a distância entre camadas foi escolhida como sendo arbitrariamente grande, de tal forma que duas camadas consecutivas de jacutingaita não possuíssem interação. Esse aumento do vetor de rede no espaço real faz com que a componente recíproca diminua, tal que a zona de Brillouin representada na figura 15(a) se transforma em apenas um hexágono. Uma representação destas camadas e da zona de Brillouin está retratada na figura 25. Uma vez determinada a célula unitária, a obtenção do invariante Z_2 se dá em 4 etapas principais. A primeira etapa consiste em otimizar a geometria do sistema bidimensional, onde para isso utilizamos o código OpenMX devido a sua compatibilidade com os códigos Wannier90 e WannierTools

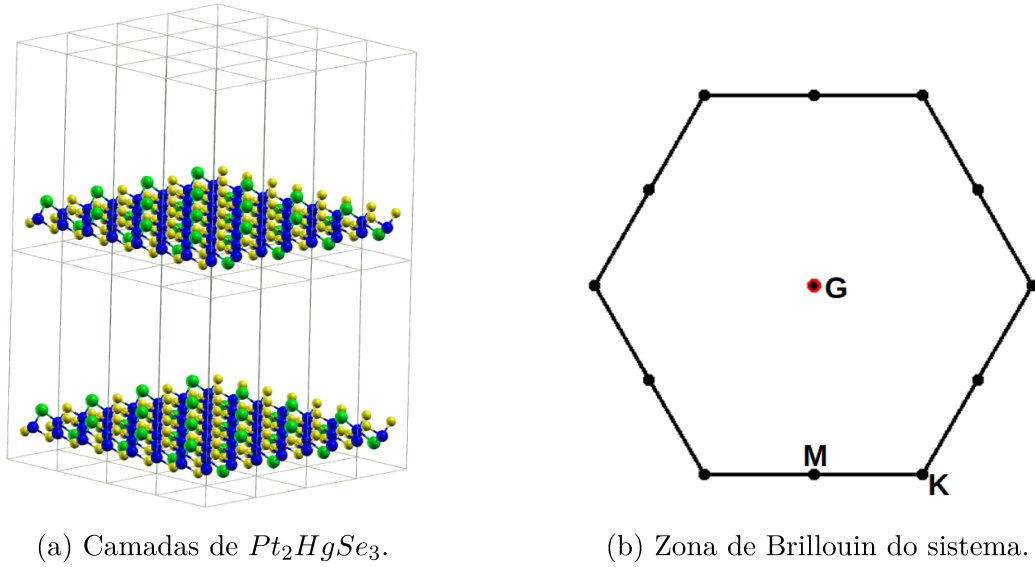


Figura 25 – Representação das camadas 2D consecutivas de Pt_2HgSe_3 e sua zona de Brillouin.

e seu baixo custo na regiões de vácuo entre camadas consecutivas, conforme discutido no final da seção 3.1. Foi utilizado um cutoff de $200Ry$ para a densidade eletrônica e um critério de $10^{-4} Hartree/Bohr$ para as forças interatômicas. Além disso foram utilizados funcionais LSDA-PW de Perdew e Wang [90] e os pseudopotenciais de Morrison, Bylander e Kleinman [91] já implementados no OpenMX. Por fim foram utilizados um grid de $13 \times 13 \times 1$ para a Zona de Brillouin 2D e um critério de $10^{-9} Hartree$ para a diferença de energia entre passos scf consecutivos. Desta primeira etapa foram obtidas a geometria otimizada e também as estruturas de banda com e sem SOC para o sistema, estas estão representadas na figura 26 a seguir. Da estrutura de bandas acima nota-se indícios de

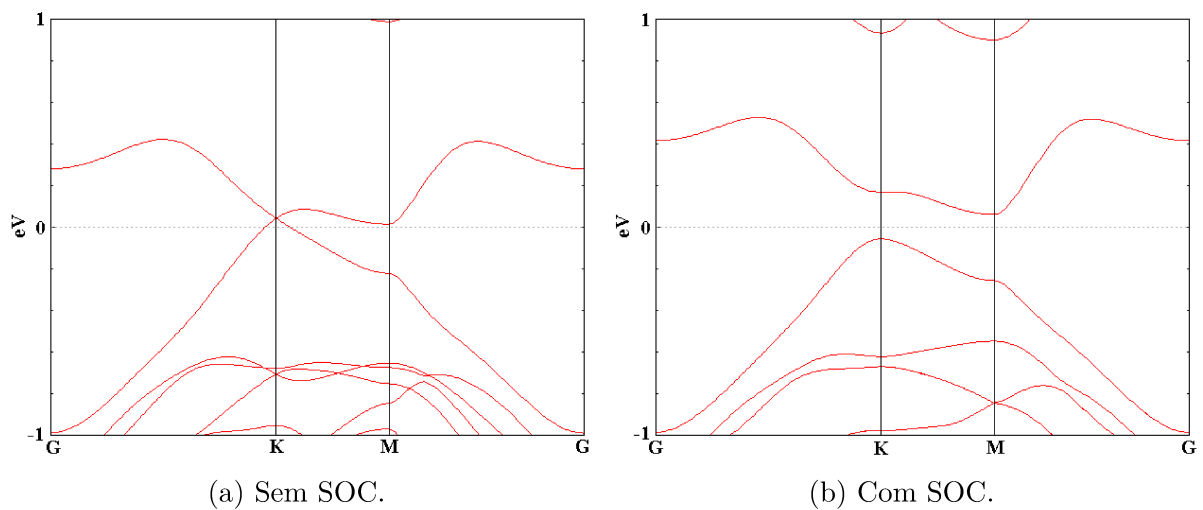


Figura 26 – Estruturas de banda 2D do mineral Pt_2HgSe_3 .

inversão de bandas no ponto K quando passamos do sistema sem SOC para com SOC, o que é confirmado na referência [8]. Além disso para esse material vemos claramente que o acoplamento spin-órbita muda o caráter eletrônico do mesmo, tornando-o isolante com um gap indireto de 0.12eV entre os pontos K e M . Confirmada a inversão de bandas partimos para a segunda etapa, onde investigaremos a densidade de estados(DOS) e a densidade de estados projetada(PDOS) deste sistema. Esse passo é importante pois como discutido nas seções 3.2 e 3.3, é necessário definir um conjunto de orbitais apropriado para a construção das funções de Wannier e posteriormente a criação da hamiltoniana tight-binding. Na figura 27 encontram-se a DOS e PDOS obtidas para este sistema Através de uma rápida

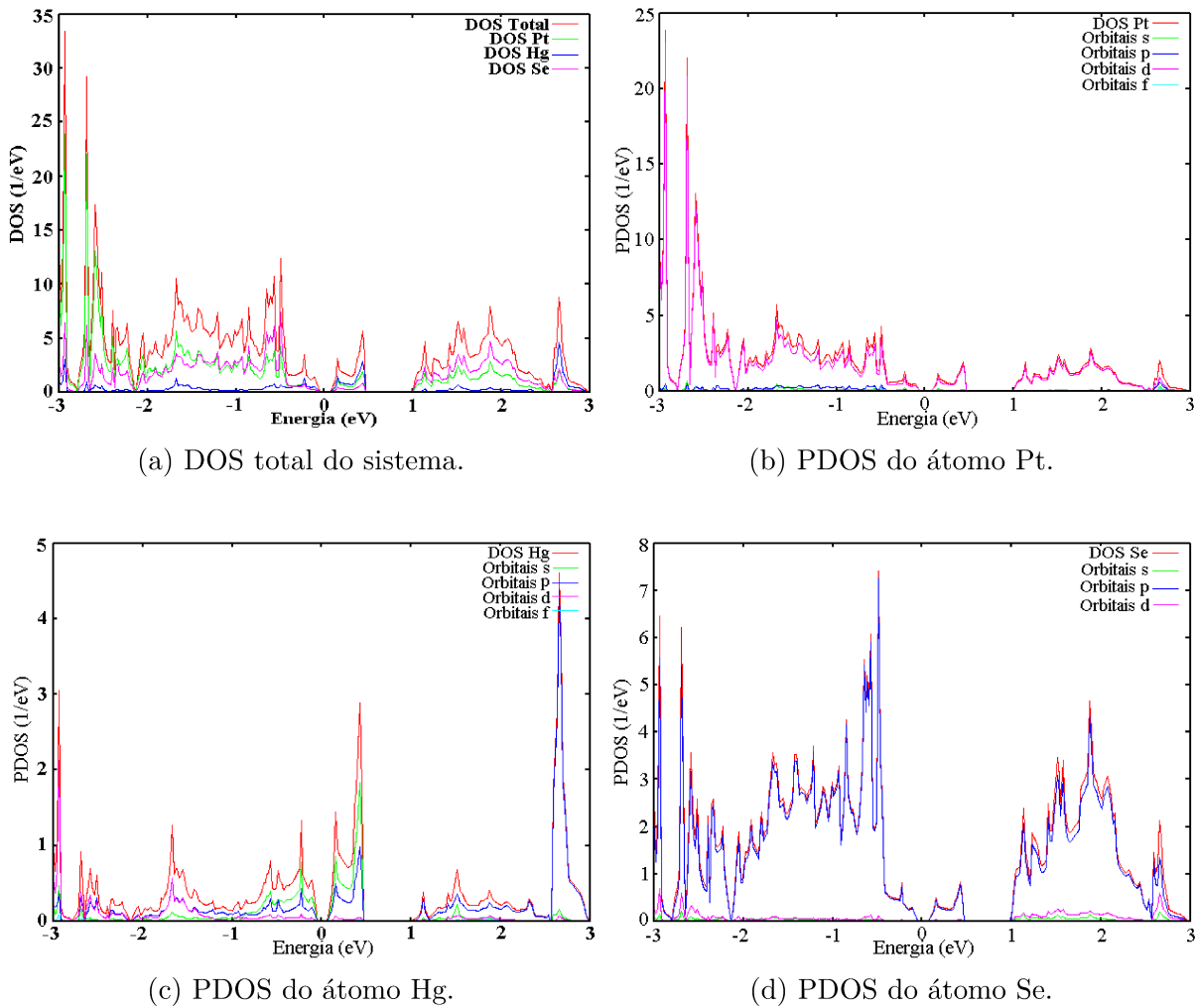


Figura 27 – DOS e PDOS do material 2D Pt_2HgSe_3 . O nível de Fermi se encontra em zero.

análise da figura 27(a) corrobora-se o comportamento isolante observado nas estruturas de banda obtidas anteriormente, devido a baixíssima densidade de estados no nível de Fermi. Além disso estudando as PDOS das figuras 27(b-d) observam-se fortes contribuições dos orbitais d da platina, orbitais s e p do mercúrio e orbitais p do selênio, o que resulta em um total de 92 funções de Wannier julgadas relevantes para compor a base do sistema. Assim parte-se para a terceira etapa onde utilizando o código Wannier90 discutido na seção 3.3

fomos capazes de obter um conjunto de funções de Wannier maximamente localizadas que descrevem bem o sistema, também foi construída a hamiltoniana tight-binding e a partir dela foi obtida a estrutura de bandas associada. Na figura 28 estão representadas lado a lado as bandas obtidas via DFT e as bandas geradas pelo Wannier90 via tight-binding. Nota-se

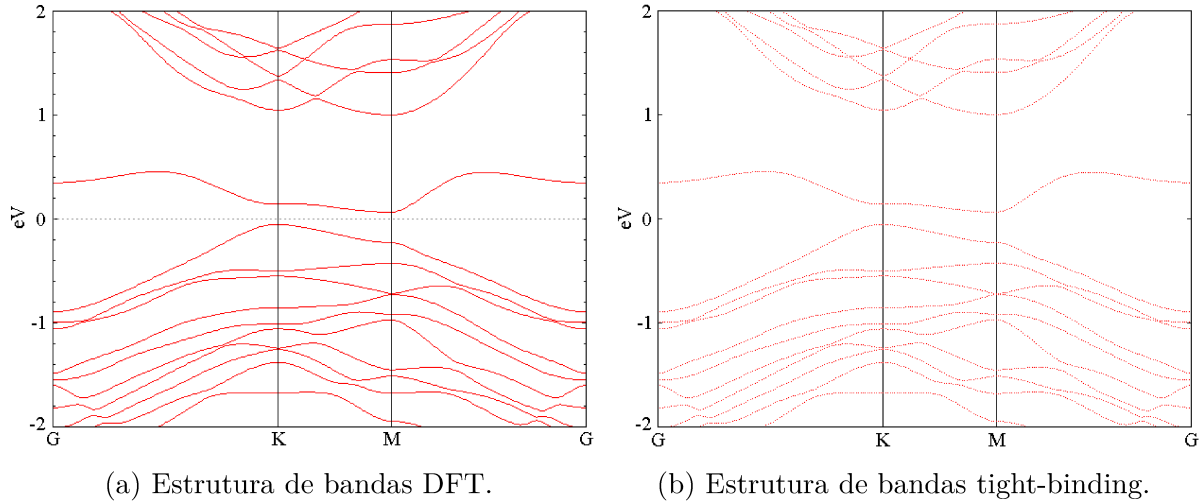


Figura 28 – Estruturas de banda 2D do mineral Pt_2HgSe_3 .

que as bandas tight-binding estão representando corretamente o sistema obtido via DFT dentro da faixa de energia proposta, o que fornece indícios de que o modelo de Kane-Mele descreve bem o sistema em questão. É importante ressaltar que até o momento as bandas obtidas são provenientes de um sistema infinito ou seja, estas bandas pertencem ao interior da monocamada infinita deste material e o mesmo possui um comportamento isolante, uma vez que até o momento não foram criadas bordas no sistema. Essa observação nos leva a quarta e última etapa da obtenção do invariante Z_2 , o pós processamento dos dados do Wannier90 pelo código WannierTools. Para isto, consistentemente com a literatura [8] utilizamos uma fita com espessura de seis células unitárias na direção do vetor de rede \mathbf{b} tal que a borda superior confira com o *zig-zag* formado por átomos de *Se*, e a borda inferior possua terminação nos átomos de *Pt* conforme figura 29

Assim através dos centros de carga obtidos com o Wannier90, utilizou-se o WannierTools para obter o invariante Z_2 através da evolução das HWC's, além da estrutura de banda das bordas e funções espectrais, conforme serão discutidos a seguir. As estruturas de bandas das bordas obtida para este sistema estão representadas na figura 30 onde o caminho $G - X - G$ é uma linha no espaço recíproco. Podemos perceber que a criação de bordas no sistema resulta em um par de bandas vermelhas(Referentes à borda inferior) e um par azul(Referentes à borda superior) cruzando o nível de fermi, o que resulta em um caráter condutor para estes estados. Como discutido na revisão bibliográfica podemos esperar que o surgimento destes estados esteja atrelado à um invariante Z_2 não trivial, o que de fato ocorre neste sistema. Na figura 31 está representada a evolução dos centros

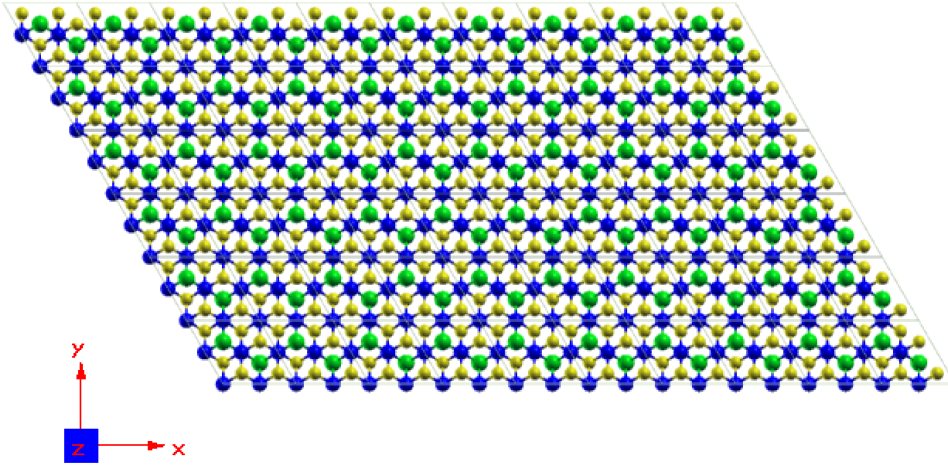


Figura 29 – Representação da fita de Pt_2HgSe_3 computada via WannierTools.

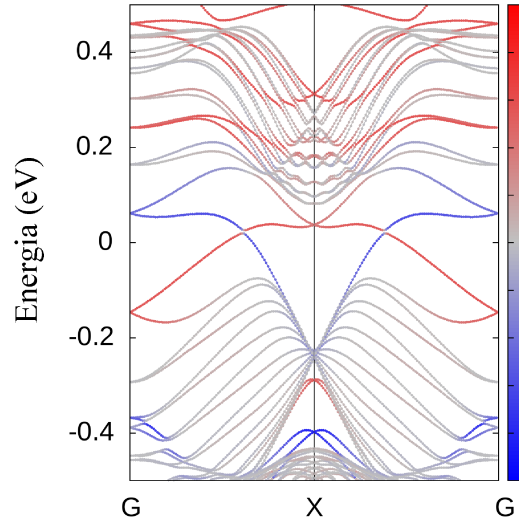


Figura 30 – Estrutura de bandas da borda da fita de Pt_2HgSe_3 computada via WannierTools. Bandas azuis são referentes à borda superior e bandas vermelhas à inferior como apresentado na figura 29. Bandas cinzas são referentes ao interior da monocamada em questão.

híbridos de Wannier para as bordas, computadas via WannierTools. Aqui k_1 , k_2 e k_3 são componentes reduzidas dos autovetores, relacionadas com \mathbf{k} através da equação 5.2

$$\mathbf{k} = \frac{k_1}{2\pi}\mathbf{b}_1 + \frac{k_2}{2\pi}\mathbf{b}_2 + \frac{k_3}{2\pi}\mathbf{b}_3 \quad (5.2)$$

Assim, as figura (a-b) são referentes ao plano $k_2 - k_3$ para $k_1 = 0$ e $k_1 = 0.5$ que resultam em $Z_2 = 0$, (c-d) são referentes ao plano $k_1 - k_3$ para $k_2 = 0$ e $k_2 = 0.5$ onde Z_2 também é trivial, e finalmente o plano $k_1 - k_2$ para $k_3 = 0$ e $k_3 = 0.5$ resultam em $Z_2 = 1$ para (e-f). Confirmando que este sistema de fato é um isolante topológico Z_2 . Por completeza na figura 32 está representado a estrutura de bandas projetadas nos átomos da bordas. Nesta quanto maior a intensidade da cor vermelha maior é a contribuição dos átomos da

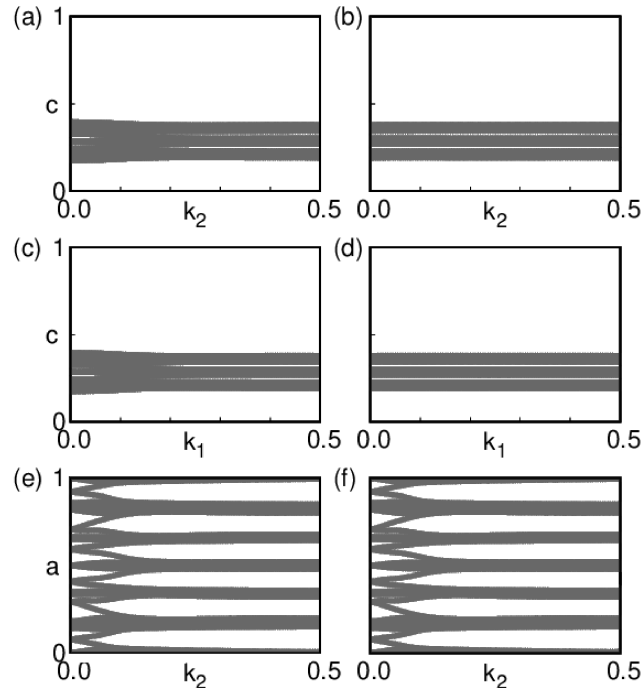
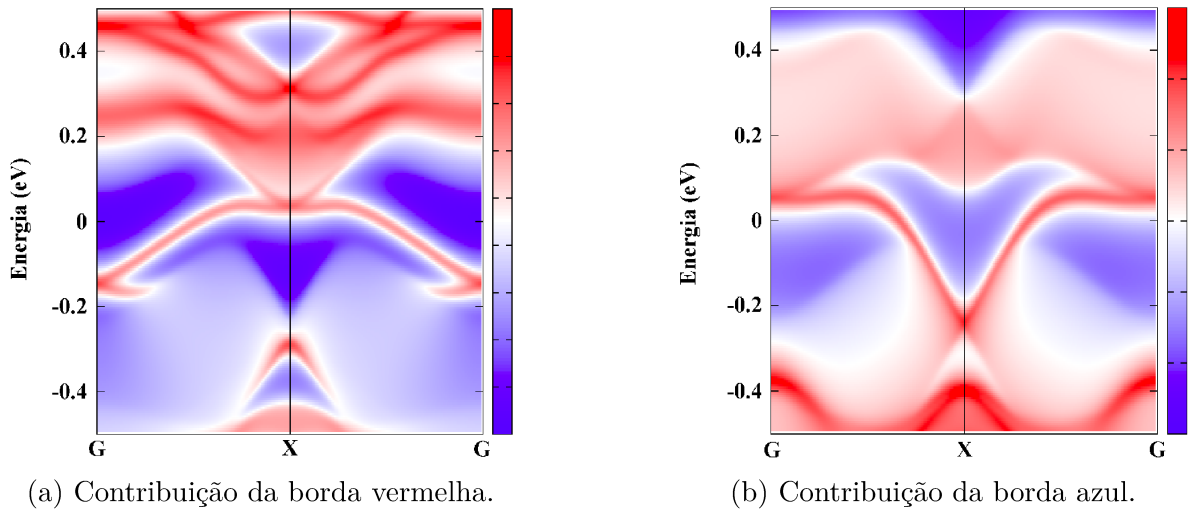


Figura 31 – Evolução das HWC's para o sistema Pt_2HgSe_3 computada via WannierTools.



(a) Contribuição da borda vermelha.

(b) Contribuição da borda azul.

Figura 32 – Estruturas de bandas projetada nos átomos de borda do sistema Pt_2HgSe_3 . Aqui quanto maior a intensidade da cor vermelha, maior é a contribuição dos átomos da borda em questão.

borda e essa observação se estende a todos os *plots* semelhantes que serão discutidos nesta seção. Isto mostra mais uma vez que as únicas bandas que cruzam o nível de Fermi e são capazes de conduzir são de fato referentes a átomos presentes na borda do sistema.

Além disso à título de comparação com os outros sistemas a serem discutidos nessa dissertação, foram também calculados as velocidades de Fermi e comprimento de localização transversal através da equação 5.1. Para a borda superior (bandas azuis) foi

obtida uma velocidade de Fermi $v_f = 1.71 \times 10^5 m/s$ e um comprimento de localização igual à $L = 9.37 \text{Å}$. Para a borda inferior (bandas vermelhas) foram obtidos $v_f = 0.90 \times 10^5 m/s$ e $L = 4.91 \text{Å}$.

Afim de sustentar a estabilidade química dos próximos materiais 2D a serem discutidos, compararemos a *energia de coesão* do sistema pristino com os demais sistemas desta dissertação. A energia de coesão é definida como a energia necessária para separar todos os constituintes do material em átomos livres em repouso, e infinitamente separados. Ou seja

$$E_{coesão} = E_{total} - \sum_i N_i E_i^{isolado} \quad (5.3)$$

Onde E_{total} é a energia total do sistema, N_i é o número de átomos i , e $E_i^{isolado}$ é a energia do átomo isolado i . Para o sistema pristino foi obtida uma energia de coesão igual à $-59.786 eV$ e esta será usada em comparações futuras.

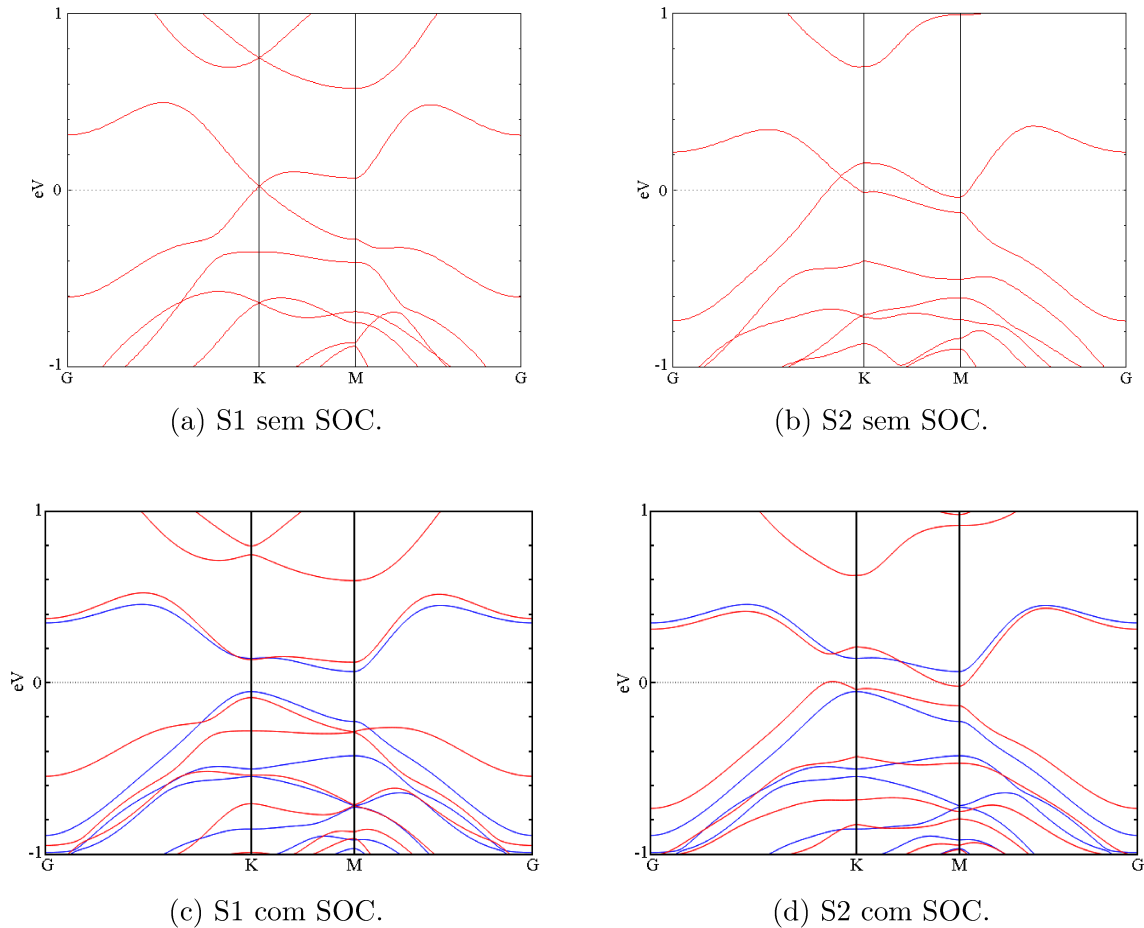


Figura 33 – Em vermelho temos a estrutura de bandas da dopagem de Ni nos sítios de Pt em Pt_2HgSe_3 . Em azul temos as bandas do sistema pristino à título de comparação.

Motivados pela discussão da figura 24 foram investigados os efeitos da injeção de cargas por átomos magnéticos de níquel nos sítios $S1$ e $S2$ das platinas. Utilizando os

mesmos parâmetros de convergência indicados no início desta seção para a Jacutingaita prístina, fomos capazes de otimizar a geometria destes dois materiais e computar suas estruturas de bandas com e sem o efeito de SOC, estas estão representadas na figura 33.

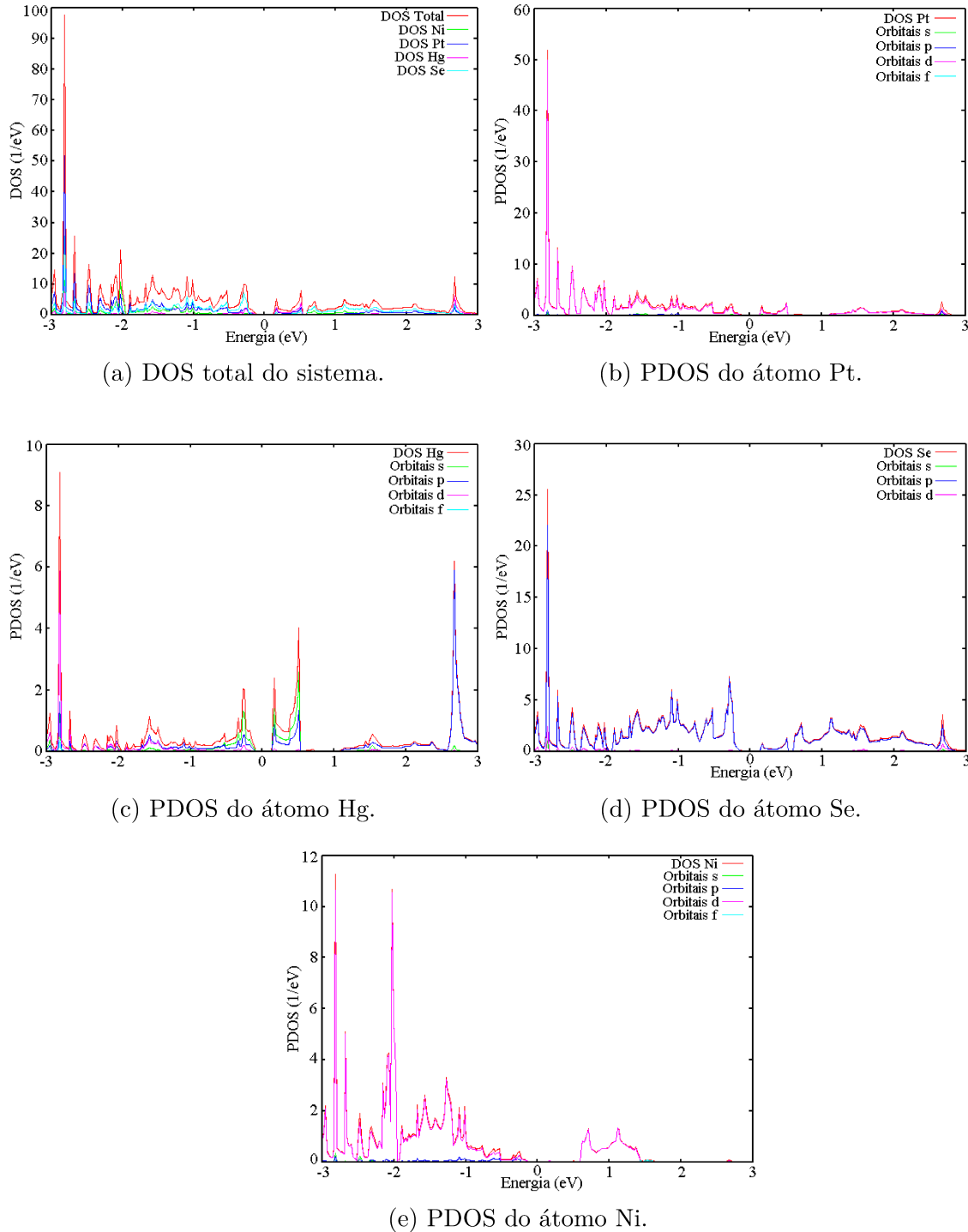


Figura 34 – DOS e PDOS do material Pt_2HgSe_3 dopado com Ni em $S1$. O nível de Fermi se encontra em zero.

Nesta vemos que ambos sítios apresentam abertura de gap. No caso do sítio $S1$ a quebra de degenerescência ocorre sob o ponto K de alta simetria formando um gap

indireto de 0.21eV , indicando um possível candidato a isolante topológico Z_2 . No caso do sítio $S2$ vemos a abertura de gap fora do ponto de alta simetria, além disso para esta estrutura nota-se a presença de condução por elétrons e buracos com o surgimento de *pockets* no nível de Fermi. Esse resultado corrobora a hipótese feita anteriormente de que concentrações menores de átomos magnéticos de Ni podem preservar a simetria de reversão temporal do sistema possivelmente mantendo a fase topológica naturalmente presente na Jacutingaita.

Seguindo os passos da Jacutingaita prístina investigamos a contribuição dos orbitais atômicos para a estrutura eletrônica do sistema. Estas estão representadas na figura 34. A DOS deste sistema mostra que o mesmo é de fato isolante, possuindo densidade de estados igual a zero em uma região próxima ao nível de Fermi. Além disso a análise das figuras 34(b-e) revela contribuições relevantes dos orbitais p e d do níquel, d da platina, p do selênio e orbitais s, p, d do mercúrio. Estes conjunto de 118 orbitais foram utilizados como base para obter a hamiltoniana tight-binding via Wannier90. Na figura 35 abaixo

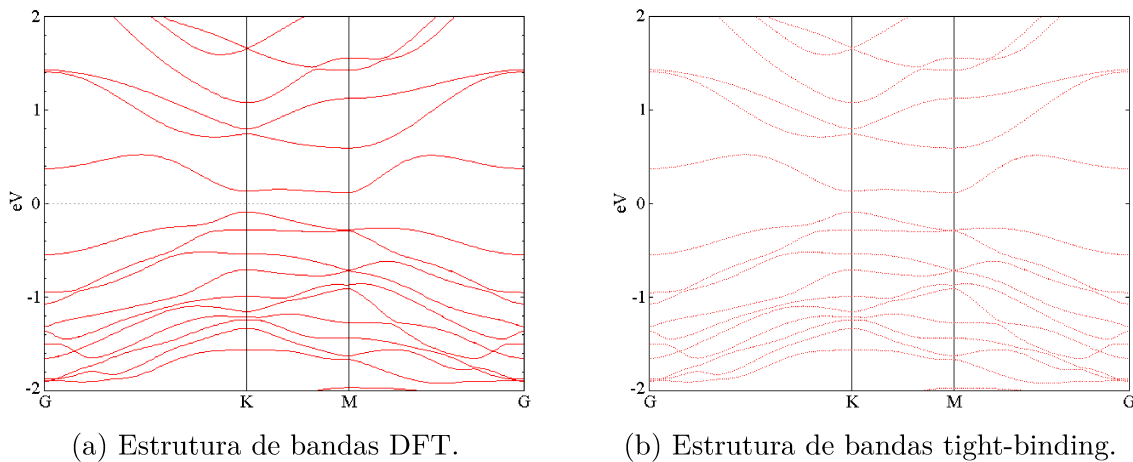


Figura 35 – Estruturas de bandas 2D do mineral Pt_2HgSe_3 dopado com níquel em $S1$.

estão representadas as bandas obtidas via DFT e Wannier90 respectivamente, podemos ver que a escolha de orbitais gerou bandas que representam muito bem as obtidas via DFT. Este conjunto de funções de Wannier foi então pós-processado via WannierTools para obter a estrutura de banda das bordas.

Na figura 36 está representado a fita computada via WannierTools. Foi utilizada uma espessura de seis células unitárias na direção do vetor de rede \mathbf{b} e as mesmas terminações representadas na figura 36, ressaltando que a direção \mathbf{x} (Ou do vetor de rede \mathbf{a}) é tomada como periódica. Aqui a borda superior possui a mesma terminação em átomos Se vista anteriormente, porém diferente do sistema prístino a borda inferior agora possui uma terminação em átomos $Ni - Pt$ e não mais apenas Pt . A estrutura de bandas em ambas as bordas foi computada e estão representadas na figura 37. Nesta nota-se um

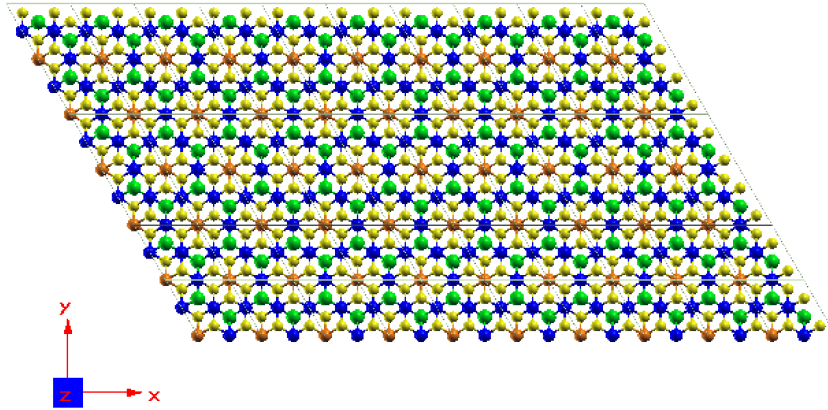


Figura 36 – Representação da fita de Pt_2HgSe_3 dopada com Ni nos sítios $S1$ computada via WannierTools. Nesta átomos laranja, azuis, verdes e amarelos representando níquel, platina, mercúrio e selênio respectivamente.

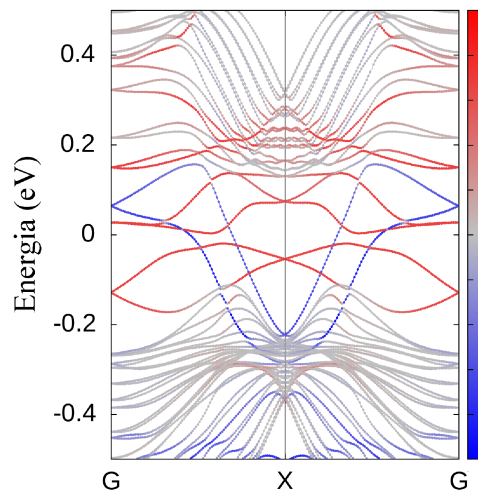
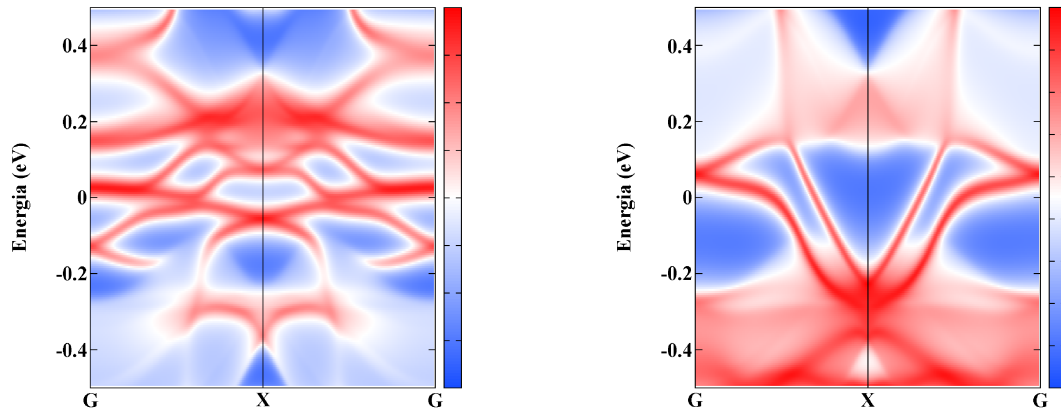


Figura 37 – Estrutura de bandas das bordas da fita de Pt_2HgSe_3 dopada com Ni computada via WannierTools. Bandas azuis são referentes à borda superior e bandas vermelhas à inferior como apresentado na figura 36. Bandas cinzas são referentes ao interior da monocamada em questão.

comportamento distinto entre as duas bordas, no caso da borda inferior, em vermelho, nota-se um comportamento semicondutor com um gap na ordem de 25meV . Já no caso da borda superior, em azul, temos bandas cruzando o nível de Fermi mostrando um comportamento condutor das mesmas. Essa primeira análise é reforçada através da figura 38, onde a forte tonalidade vermelha revela que essas bandas de fato se originam dos elétrons da borda do material A função espectral acima nos confirma também que de fato no caso da borda vermelha temos um comportamento semicondutor enquanto na borda azul temos a presença de quatro bandas bem definidas cruzando o nível de Fermi. Apesar da existência de *estados de borda* no material é importante ressaltar que estes não são de origem topológica devido a falta de bandas metálicas na borda vermelha, consequentemente estes estados não são protegidos pela simetria de reversão temporal.



(a) Contribuição da borda vermelha.

(b) Contribuição da borda azul.

Figura 38 – Estruturas de bandas projetada nos átomos de borda do sistema Pt_2HgSe_3 dopado com Ni.

Este fato é confirmado pelo cálculo do invariante $Z_2 = 0$. Em suma, através da substituição de platinas do sistema por átomos de níquel obtivemos um material cuja natureza foi mostrada não ser topológica, porém que apresenta estados de superfície metálicos em uma borda e semicondutor na outra.

É interessante notar que a borda superior representada na figura 36 é idêntica à apresentada para o sistema prístino na figura 29, e esta possui estados metálicos. No caso da borda inferior deste sistema temos agora a presença de átomos de Ni e esta apresenta um comportamento semicondutor, o que nos leva a concluir que a presença destes átomos magnéticos de fato impede a formação de estados de borda topologicamente protegidos pela reversão temporal.

Para este sistema obtivemos também uma energia de coesão igual à $-58.432eV$, segundo a equação 5.3. Esse valor é apenas 2.3% menor do que obtido para o sistema prístino, o que como uma primeira aproximação fornece bons indícios para a estabilidade química deste material.

Foi realizado também um estudo do sistema bidimensional Ir_2HgSe_3 via OpenMX, o mesmo discutido à nível 3D na seção 5.1.3. Para isto utilizamos como geometria inicial a célula unitária bidimensional da jacutingaita prístina, onde os átomos de platina foram então substituídos por irídio e a geometria foi relaxada dentro da DFT utilizando um parâmetro de convergência igual a $10^{-4} Hartree/Bohr$ para as forças interatômicas, além disso a zona de Brillouin foi discretizada com um grid $12 \times 12 \times 1$ e o critério de convergência para a energia foi escolhido como $10^{-8} Hartree$. A célula unitária relaxada e a respectiva zona de Brillouin estão representadas na figura 39 Nossos cálculos revelam que houve

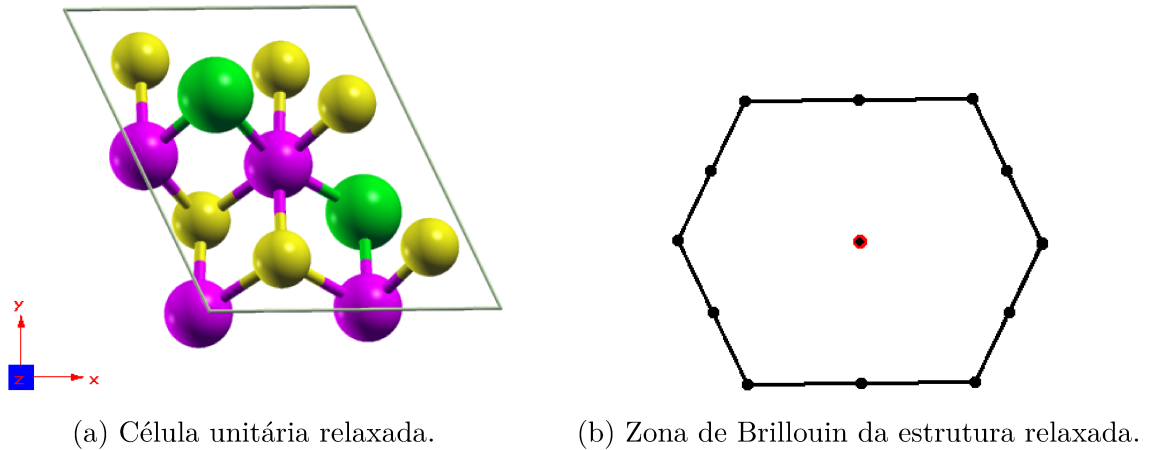


Figura 39 – Célula unitária relaxada e zona de Brillouin do material 2D Ir_2HgSe_3 .

uma diminuição no módulo do vetor de rede \mathbf{a} para 6.401\AA quando comparado com a jacutingaita pristina cujo módulo de \mathbf{a} é 7.326\AA , ou seja, cerca de 14.5%. Além disso ouve uma redução de aproximadamente 5° no ângulo entre os vetores do plano. Essas mudanças resultam em uma quebra da simetria hexagonal da zona de Brillouin deste material, como pode ser verificado na figura 39(b). Afim de avaliar as estruturas de banda sob toda a zona

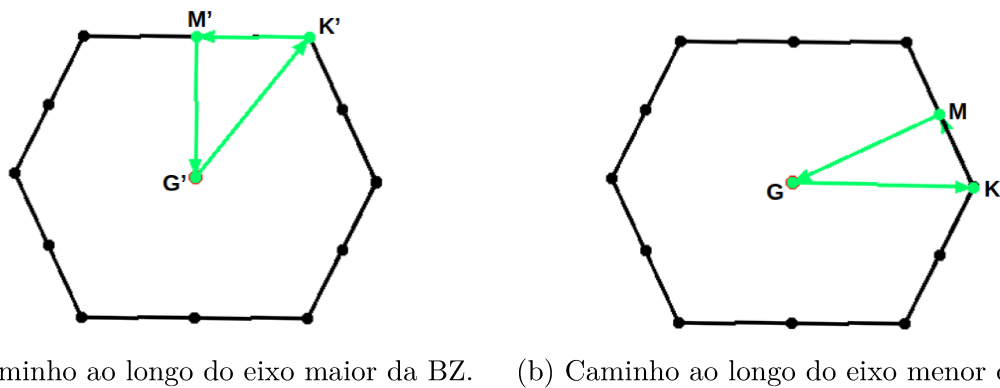


Figura 40 – Caminhos ao longo da zona de Brillouin do material 2D Ir_2HgSe_3 relaxado.

de Brillouin (Agora não mais simétrica) foram utilizados os dois caminhos especificados na figura 40 acima. As estruturas de banda obtida com e sem SOC para ambos os caminhos estão representadas na figura 41 a seguir. A análise das estruturas de banda acima releva que independente do caminho escolhido, o sistema 2D Ir_2HgSe_3 não apresenta uma fase topológica Z_2 devido à não ocorrência de inversão de bandas nos pontos de alta simetria K , K' , M e M' . Inversão esta que seria caracterizada pela quebra de degenerência dos cones de Dirac nos pontos de alta simetria quando passamos do sistema sem SOC para com SOC. Neste caso o material permanece isolante com ou sem a presença da interação spin-órbita. Esse fato já era esperado pois como discutido na seção 4.5 uma zona de Brillouin simétrica

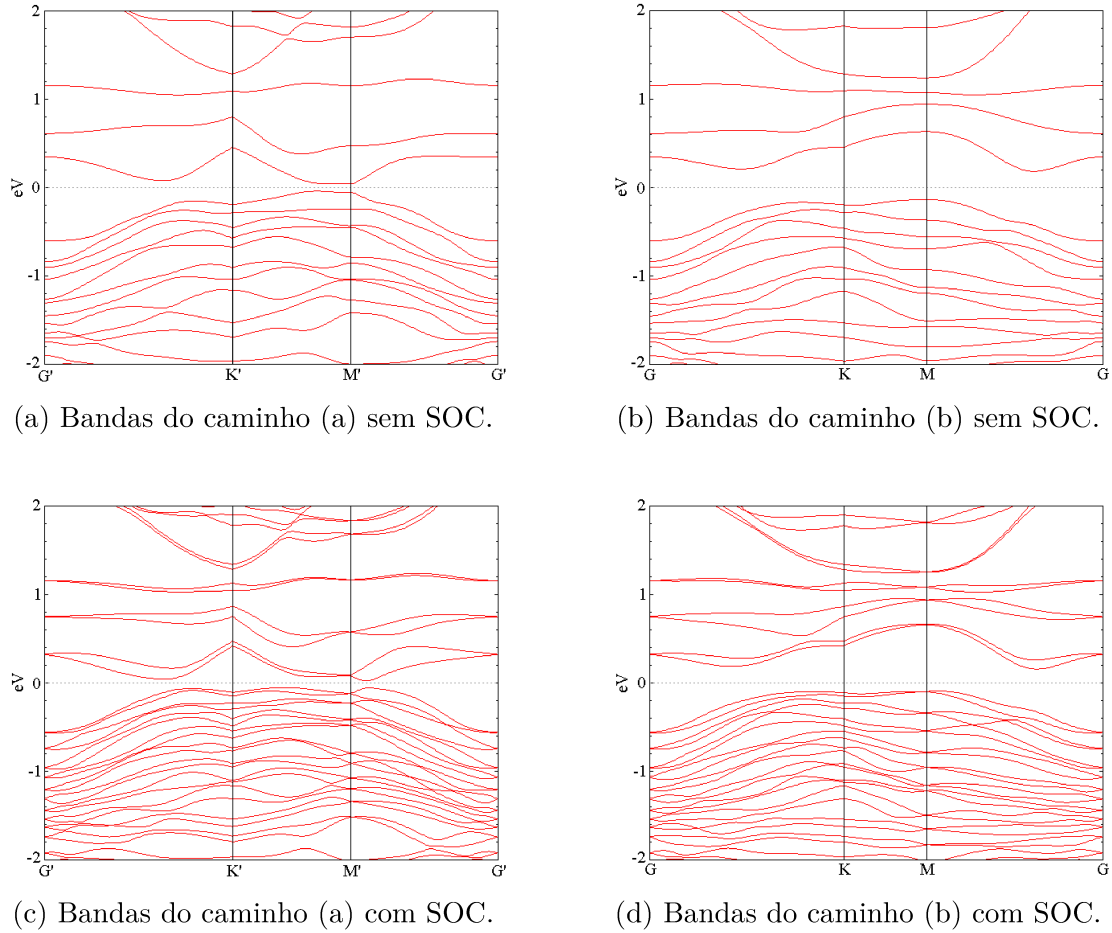


Figura 41 – Estrutura de bandas do material relaxado 2D Ir_2HgSe_3 ao longo de toda zona de Brillouin.

hexagonal é necessária para a ocorrência da fase topológica predita por Kane-Mele [1].

Tendo em vista essa necessidade foi criada a hipótese de que o material 2D Ir_2HgSe_3 poderia ter sua fase topológica restaurada caso a simetria da zona de Brillouin fosse imposta. Afim de investigar esta hipótese a simetria da BZ foi então forçada utilizando como base a estrutura da Jacutigaita prístina. Foi então realizado um estudo do gap no ponto K em função do módulo do parâmetro de rede \mathbf{a} , e também da energia total do sistema em função deste mesmo parâmetro. Ambos estudos estão representados na figura 42. Analisando a figura 42(a) observa-se uma clara dependência do gap em K com o módulo de \mathbf{a} , e em especial vemos que quando a simetria é imposta, ou seja, ambos vetores de rede do plano possuem módulos iguais e um ângulo de 120° entre eles da mesma forma que o sistema prístino, o gap neste ponto é fechado. Além disso, a figura 42(b) mostra a existência de um mínimo local para este valor de \mathbf{a} , indicando um equilíbrio estável com uma diferença de aproximadamente 0.8Hartree ou 0.12% na energia total do sistema quando comparado com o estado fundamental. Devido a estes resultados foi realizado o cálculo da estrutura de bandas com e sem SOC deste material sob o stress citado acima, estas estão representadas na figura 43. Em uma primeira análise pode-se perceber que

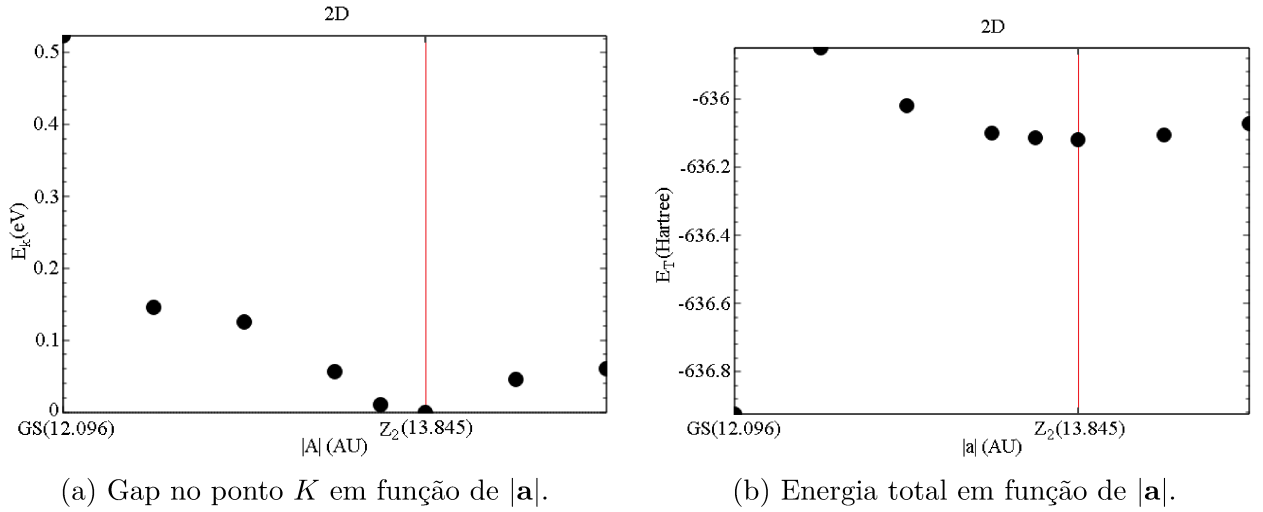


Figura 42 – Gap no ponto K e energia total do sistema Ir_2HgSe_3 em função de $|a|$.

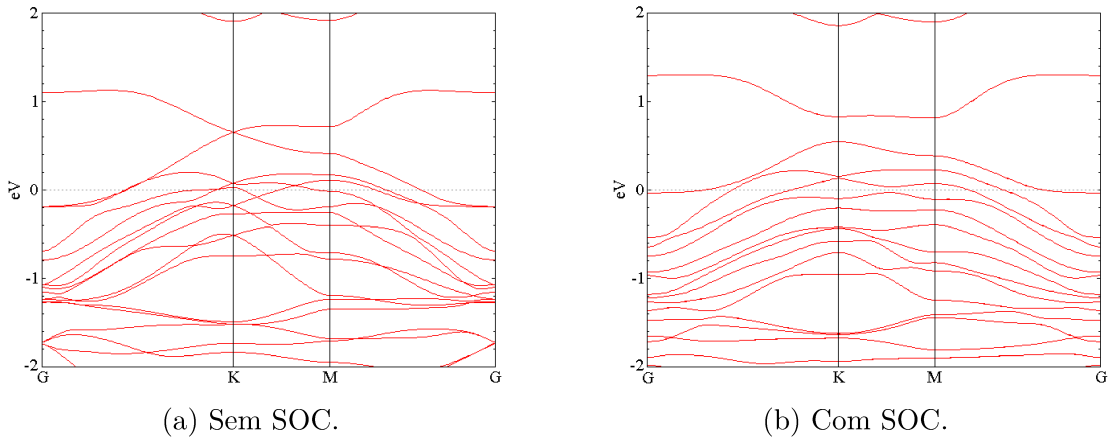


Figura 43 – Estrutura de bandas do sistema Ir_2HgSe_3 sob *stress* na direção do vetor de rede \mathbf{a} .

o sistema sob stress e sem SOC de fato possui gap nulo no ponto K , como discutido na figura 42(a). Também podemos perceber que este sistema possui bandas de valência cruzando o nível de Fermi diferentemente do caso relaxado apresentado na figura 41, o que não causa impedimento no estudo da topologia destas bandas. Além disso, ao passar para o sistema com SOC observa-se uma clara quebra de degenerência no ponto K em torno de 0.6eV , tornando este de fato um potencial candidato a isolante topológico Z_2 .

Afim de identificar uma base de orbitais apropriadas para a Hamiltoniana tight-binding deste sistema foi computada a DOS e PDOS do material, estas se encontram na figura 44. A análise da DOS mostra de fato uma densidade de estados relevante no nível de Fermi devido ao cruzamento das bandas de valência, e também densidade de estados zero no intervalo $[0.55 : 0.82]\text{eV}$ gerando um gap indireto de 1.37eV entre os

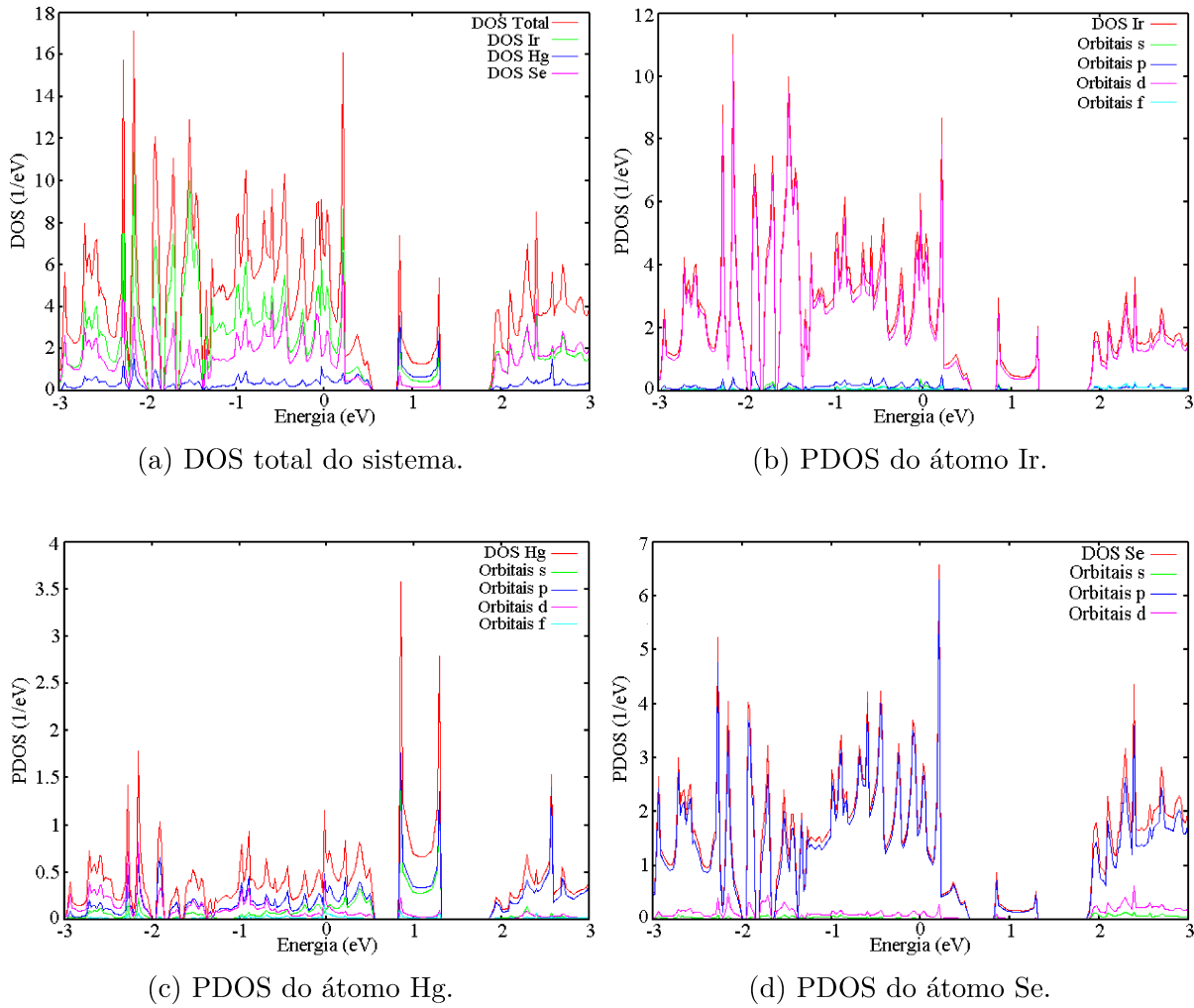


Figura 44 – DOS e PDOS do material Ir_2HgSe_3 sob stress em **a**. O nível de Fermi se encontra em zero.

pontos K e M . As PDOS acima revelam contribuições importantes do orbital d do irídio, orbitais s, p, d do mercúrio e s, d do selênio, totalizando 172 funções de Wannier julgadas relevantes para compor a base da hamiltoniana tight-binding. Analogamente aos casos anteriores, foi utilizada a base acima e os dados DFT para gerar uma hamiltoniana através do código Wannier90. Ambas estruturas de banda com SOC, DFT e tight-binding, estão representadas na figura 45. Desta podemos ver que a base de orbitais escolhida para gerar a hamiltoniana tight-binding representa bem o sistema DFT. Utilizando o código WannierTools foram criadas bordas com exatamente as mesmas terminações apresentadas na figura 36, porém neste caso foi extrapolada a espessura da fita para dez células unitárias. A estrutura de bandas nestas bordas está representada na figura 46 e nesta nota-se o surgimento de estados de borda cruzando o gap indireto do intervalo $[0.55 : 0.82]eV$, indicando um caráter metálico em ambas as terminações propostas. Afim de mostrar a natureza destas bandas foi computado também a função espectral da figura 47. As funções espectrais mostram que de fato as bandas que cruzam o gap indireto possuem origem nos elétrons da borda do sistema, além disso o caráter topológico deste material é comprovado

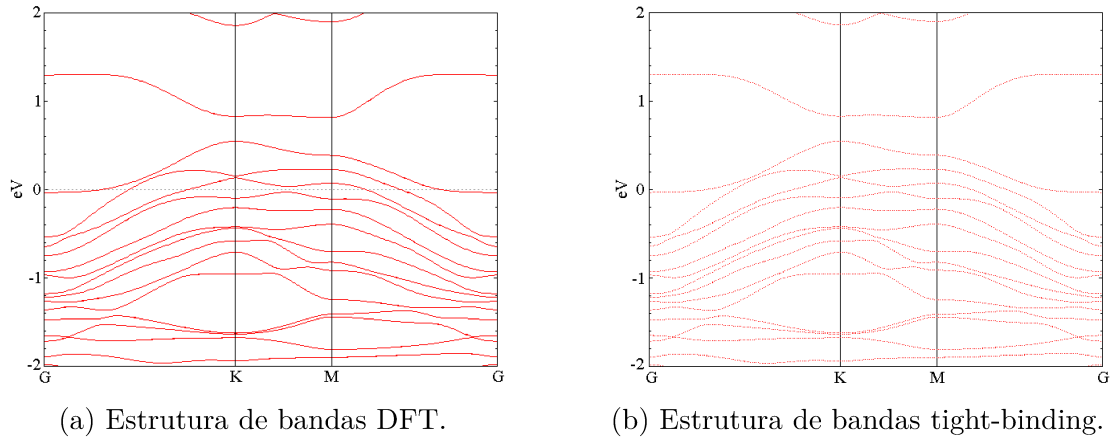


Figura 45 – Comparação entre as bandas DFT e tight-binding do sistema 2D Ir_2HgSe_3 sob stress na direção do vetor de rede \mathbf{a} .

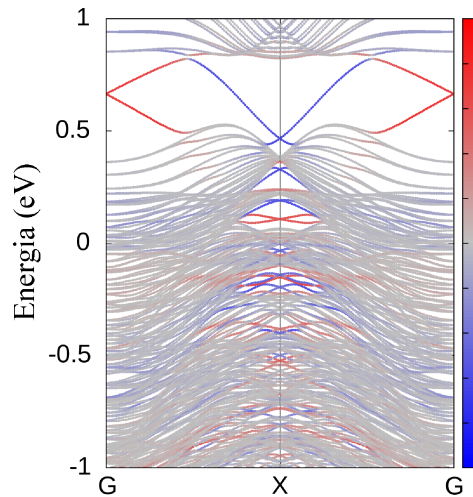
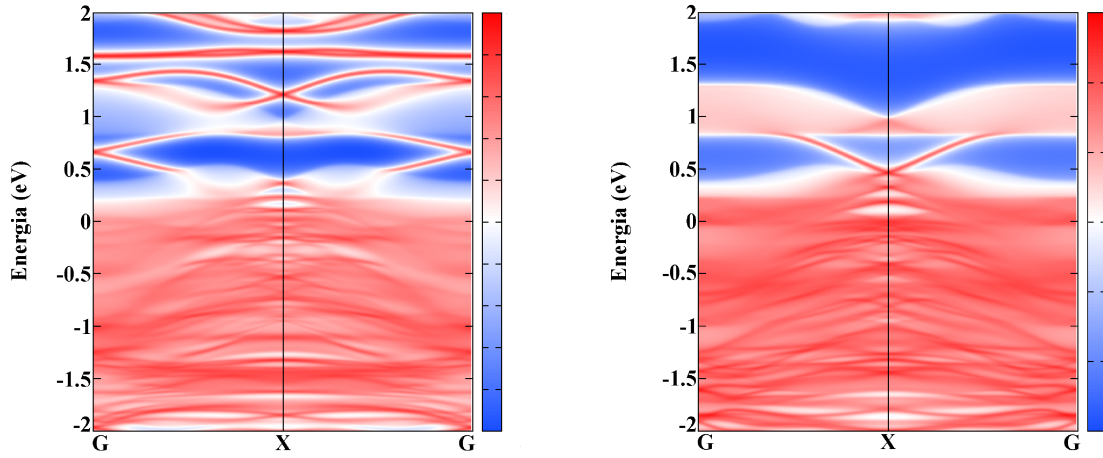


Figura 46 – Estrutura de bandas das bordas da fita de Ir_2HgSe_3 sob stress na direção \mathbf{a} . Bandas azuis são referentes à borda superior e bandas vermelhas à inferior como apresentado na figura 36. Bandas cinzas são referentes ao interior da monocamada em questão.

através da obtenção do invariante $Z_2 = 1$ no plano $k_1 - k_2$ para $k_3 = 0$ e $k_3 = 0.5$ via WannierTools, exatamente como apresentado na evolução das HWC's da figura 31.

Para este sistema também foram avaliados velocidades de Fermi¹ e comprimento de localização transversal. Para a borda superior(bandas azuis) foi obtida uma velocidade de Fermi igual à $v_f = 2.22 \times 10^5 m/s$ e comprimento igual à $L = 1.072\text{\AA}$. No caso da borda inferior(bandas vermelhas) foram obtidos $v_f = 1.47 \times 10^5 m/s$ e comprimento $L = 0.708\text{\AA}$. Nota-se que em ambas as bordas houve um aumento da velocidade de Fermi quando comparados ao sistema prístino, e também uma drástica diminuição no comprimento de

¹ O termo "Velocidade de Fermi" neste caso é um abuso de linguagem, já que este não está nivelado na região de gap por onde os estados de borda cruzam.



(a) Contribuição da borda vermelha.

(b) Contribuição da borda azul.

Figura 47 – Estrutura de bandas projetada nos átomos de borda do sistema Ir_2HgSe_3 sob stress na direção do vetor de rede \mathbf{a} .

penetração devido ao aumento do gap causado pela substituição de irídio.

Para este material também obtivemos uma energia de coesão igual à $-66.422eV$, segundo a equação 5.3. Esse valor é cerca de 11% maior do que o obtido para o sistema prístino, e analogamente ao material dopado com níquel discutido anterior fornece bons indícios sobre a estabilidade química do material.

Os resultados apresentados para este material nos mostram a possibilidade de um mecanismo para controlar as propriedades eletrônicas do sistema através do stress dos vetores de rede do plano. Causando então uma transição de fase topológica $Z_2 = 0$ para $Z_2 = 1$ no material Ir_2HgSe_3 , passando de um sistema isolante para um sistema metálico com canais de borda protegidos topologicamente como discutido nos últimos parágrafos. Além disso também mostram a possibilidade de aprimoramento de características topológicas desse material, como velocidades de Fermi e localização transversal, através da substituição das platinas do sistema por outros átomos.

6 Conclusões

Nesta dissertação foram investigadas as propriedades eletrônicas e topológicas do mineral Pt_2HgSe_3 , conhecido como jacutingaita. O estudo foi realizado através do uso da DFT (sigla em inglês de Density Functional Theory) implementada nos pacotes Quantum-Espresso e OpenMX, e também cálculos tight-binding via os códigos Wannier90 e WannierTools.

A primeira parte deste trabalho consistiu em uma investigação das propriedades eletrônicas da Jacutingaita 3D. Partindo de dados experimentais a célula unitária desse material foi construída e então otimizada dentro da DFT, e a partir desta foram obtidas estruturas de banda com a presença de *pockets* e também bandas condutoras cruzando o nível de Fermi. Assim, foi obtida uma rica superfície de Fermi com a presença de superfícies planas que podiam dar origem a instabilidades no sistema via *nesting*. Através de argumentos geométricos foi proposto um vetor de nesting que pudesse causar uma possível transição de fase topológica, porém não obtivemos sucesso em levantar instabilidades.

A segunda parte deste trabalho consistiu em um estudo das propriedades eletrônicas da Jacutingaita sob injeção ou retirada de cargas do sistema. Para isso foram simuladas dopagens de elétrons e buracos no sistema 3D e também substituições atômicas dos átomos de platina por outros metais como irídio, níquel e cobalto. Concluímos que é possível através de dopagens eletrônicas movimentar o nível de Fermi desse material sem causar grandes mudanças na estrutura eletrônica como um todo, foi observado que essas dopagens podem levar a aumento ou diminuição de *pockets* presentes naturalmente na Jacutingaita e até o desaparecimento dos mesmos. Além disso foi observado uma dependência dos gaps em K e especialmente em H com a dopagem, podendo em um dos casos destruir a fase topológica naturalmente ocorrente no mineral.

No caso das substituições atômicas foi realizada inicialmente uma troca de 25% das platinas por irídio. Observamos que a substituição em sítios de platina $S1$ tendem a preservar a fase topológica Z_2 enquanto em $S2$ essa fase tende a ser destruída, onde aqui a nomenclatura de sítios $S1$ e $S2$ se deve ao diferente ambiente químico entre eles. A substituição completa das platinas por irídio também foi realizada e as estruturas de banda foram investigadas, nesse caso foi observada uma diminuição de quase 61% no gap do ponto de alta simetria H devido a menor intensidade do acoplamento spin-órbita dessa material. Porém a inversão de bandas continuou sendo observada mantendo este como um candidato a isolante topológico mesmo na ausência das platinas do sistema original.

Nessa etapa foram também propostos os materiais Ni_2HgSe_3 e Co_2HgSe_3 . A partir deles constatamos que a presença destes átomos magnéticos no bulk magnetiza o

material como um todo e conseqüentemente a fase topológica Z_2 é destruída. Porém a quebra de degenerescência nos pontos K e H quando passamos do sistema sem SOC para com SOC fornece indícios de que em concentrações menores desses átomos, isto é não suficientes para causar magnetização da amostra, a fase Z_2 pode ser mantida.

A terceira e última parte desta dissertação consistiu em um estudo de fitas das estruturas mais promissoras das partes anteriores. A partir da Jacutingaita bulk fomos capazes de criar a célula unitária para a estrutura 2D e obter inúmeros dados a cerca do material, como geometria otimizada, estruturas de banda, densidade de estados total e projetada, e também uma hamiltoniana tight-binding que descreve bem o sistema em torno do nível de Fermi. A partir do tight-binding gerado via Wannier90 foram obtidas as estruturas de bandas nas bordas, o invariante Z_2 e também funções espectrais. A análise destes dados categoriza a Jacutingaita como isolante topológico Z_2 à nível DFT em concordância com os trabalhos de Marrazzo *et al.* [8].

O mesmo procedimento citado no paragrafo anterior foi feito para outras estruturas promissoras. Foi realizada a substituição atômica de uma platina $S1$ por níquel no material 2D e foi constatado que mesmo apresentando inversão de bandas o sistema é topologicamente trivial, onde este apresenta um comportamento semicondutor em uma das bordas enquanto a outra exibe estados metálicos. No caso da dopagens em sítios $S2$ essa inversão não ocorre e mesmo o sistema 2D sem bordas não apresenta comportamento isolante como o caso $S1$.

O último sistema investigado nesta etapa foi a estrutura 2D do material Ir_2HgSe_3 , que apresentou previamente resultados interessantes à nível 3D. Verificou-se que a substituição das platinas por irídio no sistema 2D naturalmente deforma os vetores de rede fazendo com que a zona de Brillouin desse sistema perca a simetria hexagonal, e conseqüentemente a fase topológica Z_2 . Através de um estudo do gap no ponto K e da energia total em função do módulo do parâmetro de rede \mathbf{a} , verificou-se a possibilidade de restaurar a fase Z_2 ao forçar a simetria hexagonal da zona de Brillouin. Para o sistema sob stress foram obtidas estruturas de bandas do bulk e das bordas, densidades de estado total e projetada, funções espectrais e invariante Z_2 . Os resultados de fato indicam surgimento de estados de borda topologicamente protegidos, além de comprimentos de localização transversal muito menores do que os obtidos para o sistema prístino, indicando possibilidade de "aprimoramento" da fase Z_2 da Jacutingaita através de substituições atômicas.

7 Perspectivas

Possuímos algumas perspectivas de trabalhos futuros referentes aos resultados 3D apresentados nesta dissertação, são elas

- Investigar vetores de nesting via argumentos geométricos e através do estudo da função resposta de Lindhard [99, 100] afim de levantar possíveis instabilidades no sistema devido a complexa superfície de Fermi deste material.
- Investigar a origem da não abertura de gap no ponto de alta simetria H no sistema prístino com dopagem de +0.01 buracos.
- Obter o invariante Z_2 para todas as estruturas 3D promissoras.
- Investigar a estabilidade mecânica destes materiais via dispersão de phonons.

Possuímos também perspectivas de estudo dos sistemas 2D discutidos nesta dissertação, são estas

- Fornecer argumentos mais robustos para a estabilidade química das estruturas promissoras, como por exemplo um estudo das energias de formação, entalpia, entre outros.
- Caracterizar a estabilidade mecânica dos sistemas através da dispersão de phonons.
- Investigar modificações dos átomos de Se por outros calcogênios, e caracterizar suas propriedades eletrônicas.
- Buscar colaborações experimentais de modo sintetizar os materiais estudados.

Referências

- [1] Kane, Charles L e Eugene J Mele: *Z 2 topological order and the quantum spin Hall effect*. Physical review letters, 95(14):146802, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 15, 49 e 80.
- [2] Haldane, F Duncan M: *Model for a quantum Hall effect without Landau levels: Condensed-matter realization of the "parity anomaly"*. Physical review letters, 61(18):2015, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 45.
- [3] Chen, Y. L., J. G. Analytis, J. H. Chu, Z. K. Liu, S. K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain e Z. X. Shen: *Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi₂Te₃*. Science, 325(5937):178–181, 2009, ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/325/5937/178>. Citado na página 15.
- [4] Kushwaha, SK, I Pletikosić, T Liang, A Gyenis, SH Lapidus, Yao Tian, He Zhao, KS Burch, Jingjing Lin, Wudi Wang *et al.*: *Sn-doped Bi 1.1 Sb 0.9 Te 2 S bulk crystal topological insulator with excellent properties*. Nature communications, 7(1):1–9, 2016. Citado na página 15.
- [5] Analytis, James G, Ross D McDonald, Scott C Riggs, Jiun Haw Chu, GS Boebinger e Ian R Fisher: *Two-dimensional surface state in the quantum limit of a topological insulator*. Nature Physics, 6(12):960–964, 2010. Citado na página 15.
- [6] Eun-Sun, NOH, Ju Hyun Kim, Joon myoung LEE e Woo Chang Lim: *Magnetic memory device*, 2020. Citado na página 15.
- [7] Wu, Xianxin, Mario Fink, Werner Hanke, Ronny Thomale e Domenico Di Sante: *Unconventional superconductivity in a doped quantum spin Hall insulator*. Physical Review B, 100(4):041117, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 15, 57 e 63.
- [8] Marrazzo, Antimo, Marco Gibertini, Davide Campi, Nicolas Mounet e Nicola Marzari: *Prediction of a Large-Gap and Switchable Kane-Mele Quantum Spin Hall Insulator*. Physical Review Letters, 120(11), Mar 2018, ISSN 1079-7114. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.117701>. Citado 7 vezes nas páginas 15, 16, 57, 68, 70, 71 e 86.
- [9] Marrazzo, Antimo, Nicola Marzari e Marco Gibertini: *Emergent dual topology in the three-dimensional Kane-Mele Pt₂HgSe₃*, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 57.

- [10] Johannes, M. D., I. I. Mazin e C. A. Howells: *Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in NbSe₂*. Phys. Rev. B, 73:205102, May 2006. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.205102>. Citado na página 15.
- [11] Terashima, K., Y. Sekiba, J. H. Bowen, K. Nakayama, T. Kawahara, T. Sato, P. Richard, Y. M. Xu, L. J. Li, G. H. Cao, Z. A. Xu, H. Ding e T. Takahashi: *Fermi surface nesting induced strong pairing in iron-based superconductors*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106(18):7330–7333, 2009, ISSN 0027-8424. <https://www.pnas.org/content/106/18/7330>. Citado na página 15.
- [12] Mostofi, Arash A, Jonathan R Yates, Giovanni Pizzi, Young Su Lee, Ivo Souza, David Vanderbilt e Nicola Marzari: *An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions*. Computer Physics Communications, 185(8):2309–2310, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 16, 33 e 36.
- [13] Boker, Steven M., Michael C. Neale, Hermine H. Maes, Michael J. Wilde, Michael Spiegel, Timothy R. Brick, Ryne Estabrook, Timothy C. Bates, Paras Mehta, Timo von Oertzen, Ross J. Gore, Michael D. Hunter, Daniel C. Hackett, Julian Karch, Andreas M. Brandmaier, Joshua N. Pritikin, Mahsa Zahery, Robert M. Kirkpatrick, Yang Wang, Ben Goodrich, Charles Driver, Massachusetts Institute of Technology, S. G. Johnson, Association for Computing Machinery, Dieter Kraft, Stefan Wilhelm, Sarah Medland, Carl F. Falk, Matt Keller, Manjunath B G, The Regents of the University of California, Lester Ingber, Wong Shao Voon, Juan Palacios, Jiang Yang, Gael Guennebaud e Jitse Niesen: *OpenMx 2.16.0 User Guide*, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 16, 30 e 33.
- [14] Neale, Michael C., Michael D. Hunter, Joshua N. Pritikin, Mahsa Zahery, Timothy R. Brick, Robert M. Kirkpatrick, Ryne Estabrook, Timothy C. Bates, Hermine H. Maes e Steven M. Boker: *OpenMx 2.0: Extended structural equation and statistical modeling*. Psychometrika, 81(2):535–549, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 16, 30 e 33.
- [15] Pritikin, Joshua N., Michael D. Hunter e Steven M. Boker: *Modular open-source software for Item Factor Analysis*. Educational and Psychological Measurement, 75(3):458–474, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 16, 30 e 33.
- [16] Giannozzi, Paolo, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo *et al.*: *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. Journal of physics: Condensed matter, 21(39):395502, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 16, 30 e 33.

- [17] Wu, QuanSheng, ShengNan Zhang, Hai Feng Song, Matthias Troyer e Alexey A. Soluyanov: *WannierTools : An open-source software package for novel topological materials*. Computer Physics Communications, 224:405 – 416, 2018, ISSN 0010-4655. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465517303442>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 33 e 36.
- [18] Calandra, Matteo, Nathalie Vast e Francesco Mauri: *Superconductivity from doping boron icosahedra*. Physical Review B, 69(22):224505, 2004. Citado na página 17.
- [19] Wolff, SK e T Ziegler: *Calculation of DFT-GIAO NMR shifts with the inclusion of spin-orbit coupling*. The Journal of chemical physics, 109(3):895–905, 1998. Citado na página 17.
- [20] Saielli, Giacomo, Alessandro Bagno, Franca Castiglione, Roberto Simonutti, Michele Mauri e Andrea Mele: *Understanding cage effects in imidazolium ionic liquids by ^{129}Xe NMR: MD simulations and relativistic DFT calculations*. The Journal of Physical Chemistry B, 118(48):13963–13968, 2014. Citado na página 17.
- [21] Alam, Aftab, Brent Kraczek e Duane D Johnson: *Structural, magnetic, and defect properties of Co-Pt-type magnetic-storage alloys: Density-functional theory study of thermal processing effects*. Physical Review B, 82(2):024435, 2010. Citado na página 17.
- [22] Hohenberg, Pierre e Walter Kohn: *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 136(3B):B864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- [23] Kohn, Walter e Lu Jeu Sham: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 140(4A):A1133, 1965. Citado 3 vezes nas páginas 17, 19 e 22.
- [24] Martin, Richard M e Richard Milton Martin: *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 18, 27 e 37.
- [25] Vanderbilt, David: *Berry Phases in Electronic Structure Theory: Electric Polarization, Orbital Magnetization and Topological Insulators*. Cambridge University Press, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 47.
- [26] Parr, Robert G: *Density functional theory of atoms and molecules*. Em *Horizons of Quantum Chemistry*, páginas 5–15. Springer, 1980. Citado na página 19.
- [27] Levy, Mel: *Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 76(12):6062–6065, 1979. Citado na página 22.

- [28] Levy, Mel: *Electron densities in search of Hamiltonians*. Physical Review A, 26(3):1200, 1982. Citado na página 22.
- [29] Dreizler, Reiner M e João da Providência: *Density functional methods in physics*, volume 123. Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 22.
- [30] Kohn, Walter: *v-Representability and density functional theory*. Physical review letters, 51(17):1596, 1983. Citado na página 22.
- [31] Sham, Lu J e Michael Schlüter: *Density-functional theory of the energy gap*. Physical review letters, 51(20):1888, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- [32] Perdew, John P, Robert G Parr, Mel Levy e Jose L Balduz Jr: *Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy*. Physical Review Letters, 49(23):1691, 1982. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 26.
- [33] Perdew, John P e Mel Levy: *Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities*. Physical Review Letters, 51(20):1884, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- [34] Capelle, Klaus: *A bird's-eye view of density-functional theory*. Brazilian Journal of Physics, 36(4A):1318–1343, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 26.
- [35] Gross, EKH e RM Dreizler: *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*, 1990. Citado na página 24.
- [36] Dick, Sebastian e Marivi Fernandez-Serra: *Machine learning accurate exchange and correlation functionals of the electronic density*. 2019. Citado na página 24.
- [37] Júnior, Orlando José Silveira: *Estudo por primeiros princípios da estrutura eletrônica de redes covalente-orgânicas e metal-orgânicas*. Tese de Doutorado, 2018. Citado na página 25.
- [38] Almbladh, C O e Ulf von Barth: *Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues*. Physical Review B, 31(6):3231, 1985. Citado na página 26.
- [39] Levy, Mel, John P Perdew e Viraht Sahni: *Exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system*. Physical Review A, 30(5):2745, 1984. Citado na página 26.
- [40] Ceperley, David M e BJ Alder: *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Physical Review Letters, 45(7):566, 1980. Citado na página 27.

- [41] Haas, Philipp, Fabien Tran e Peter Blaha: *Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals*. Physical Review B, 79(8):085104, 2009. Citado na página 27.
- [42] Becke, Axel D: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical review A, 38(6):3098, 1988. Citado na página 27.
- [43] Perdew, John P, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof: *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 77(18):3865, 1996. Citado na página 27.
- [44] Bartók, Albert P e Jonathan R Yates: *Ultrasoft pseudopotentials with kinetic energy density support: Implementing the Tran-Blaha potential*. Physical Review B, 99(23):235103, 2019. Citado na página 28.
- [45] Kim, Carlton, Ryan Jeffrey McCarty e Kieron Burke: *Generation of Accurate and Transferable Pseudopotentials for Nuclear Magnetic Resonance*. 2019. Citado na página 28.
- [46] Hamann, DR, M Schlüter e C Chiang: *Norm-conserving pseudopotentials*. Physical Review Letters, 43(20):1494, 1979. Citado na página 28.
- [47] Vanderbilt, David: *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical review B, 41(11):7892, 1990. Citado na página 28.
- [48] Fermi, Enrico *et al.*: *Motion of neutrons in hydrogenous substances*. Ricerca Scientifica, 7(2):13–52, 1936. Citado na página 28.
- [49] Dirac, Paul Adrien Maurice: *The quantum theory of the electron*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 117(778):610–624, 1928. Citado na página 29.
- [50] Dirac, Paul Adrien Maurice: *The quantum theory of the electron. Part II*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 118(779):351–361, 1928. Citado na página 29.
- [51] Giannozzi, Paolo, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, Oana Bunau, M Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo Cococcioni *et al.*: *Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*. Journal of Physics: Condensed Matter, 29(46):465901, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 33.
- [52] Hunter, Michael D.: *State Space Modeling in an Open Source, Modular, Structural Equation Modeling Environment*. Structural Equation Modeling, 25(2):307–324, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 33.

- [53] Kleinman, Leonard: *Relativistic norm-conserving pseudopotential*. Physical Review B, 21(6):2630, 1980. Citado na página 30.
- [54] Bachelet, Giovanni B e M Schlüter: *Relativistic norm-conserving pseudopotentials*. Physical Review B, 25(4):2103, 1982. Citado na página 30.
- [55] Schwabl, F: *Quantum mechanics (QM I). An introduction. ; Quantenmechanik (QM I). Eine Einführung*. 2002. Citado na página 31.
- [56] Soler, José M, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón e Daniel Sánchez-Portal: *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(11):2745, 2002. Citado na página 33.
- [57] Kresse, G e J Furhmüller: *Software VASP, Vienna (1999); Kresse G. and Hafner*. Phys. Rev. B, 47:R558, 1993. Citado na página 33.
- [58] Kresse, Georg e Jürgen Furthmüller: *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational materials science, 6(1):15–50, 1996. Citado na página 33.
- [59] Mora, Christophe: *Introduction to Second Quantization*. <http://www.phys.ens.fr/~mora/lecture-second-quantum.pdf>. Citado na página 35.
- [60] Wannier, Gregory H: *Dynamics of band electrons in electric and magnetic fields*. Reviews of Modern Physics, 34(4):645, 1962. Citado na página 36.
- [61] Sporkmann, B e H Bross: *Calculation of Wannier functions for fcc transition metals by Fourier transformation of Bloch functions*. Physical Review B, 49(16):10869, 1994. Citado na página 37.
- [62] Sporkmann, B e H Bross: *Calculation of Wannier functions for zinc-blende-type semiconductors*. Journal of Physics: Condensed Matter, 9(26):5593, 1997. Citado na página 37.
- [63] Marzari, Nicola e David Vanderbilt: *Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands*. Phys. Rev. B, 56:12847–12865, Nov 1997. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.12847>. Citado na página 37.
- [64] Marzari, Nicola, Arash A Mostofi, Jonathan R Yates, Ivo Souza e David Vanderbilt: *Maximally localized Wannier functions: Theory and applications*. Reviews of Modern Physics, 84(4):1419, 2012. Citado na página 37.
- [65] Blount, EI: *Formalism of band theory*. Em *Solid state physics*, volume 13, páginas 305–373. Elsevier, 1962. Citado na página 37.

- [66] Hall, Edwin H *et al.*: *On a new action of the magnet on electric currents*. American Journal of Mathematics, 2(3):287–292, 1879. Citado na página 39.
- [67] Schubert, Mathias, Philipp Kühne, Vanya Darakchieva e Tino Hofmann: *Optical Hall effect—model description: tutorial*. J. Opt. Soc. Am. A, 33(8):1553–1568, Aug 2016. <http://josaa.osa.org/abstract.cfm?URI=josaa-33-8-1553>. Citado na página 39.
- [68] Klitzing, K v, Gerhard Dorda e Michael Pepper: *New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance*. Physical Review Letters, 45(6):494, 1980. Citado na página 39.
- [69] Tong, David: *The Quantum Hall Effect*, 2016. <http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/qhe/qhe.pdf>. Citado na página 40.
- [70] Tinkerer, Quantum: *Where do the pumped electrons come from and go to?*, 2015. https://topocondmat.org/w3_pump_QHE/QHEedgestates.html. Citado na página 40.
- [71] Berry, Michael Victor: *Quantal phase factors accompanying adiabatic changes*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 392(1802):45–57, 1984. Citado na página 41.
- [72] Kato, Tosio: *On the adiabatic theorem of quantum mechanics*. Journal of the Physical Society of Japan, 5(6):435–439, 1950. Citado na página 41.
- [73] Frankel, Theodore e Meinhard Mayer: *The Geometry of Physics: An Introduction*. Physics Today, 51:56–, dezembro 1998. Citado na página 42.
- [74] Thouless, D. J., M. Kohmoto, M. P. Nightingale e M. den Nijs: *Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential*. Phys. Rev. Lett., 49:405–408, Aug 1982. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.405>. Citado na página 42.
- [75] Nakahara, Mikio: *Geometry, topology and physics*. CRC Press, 2003. Citado na página 43.
- [76] Crane, Henry Segerman Keenan: *A 3D Printed Topology Joke*, 2015. https://images3.sw-cdn.net/product/picture/710x528_9200864_6240480_1512231364.jpg. Citado na página 43.
- [77] Fu, Liang, Charles L Kane e Eugene J Mele: *Topological insulators in three dimensions*. Physical review letters, 98(10):106803, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 51.
- [78] Tinkerer, Quantum: *Topology in Condensed Matter*. https://topocondmat.org/w4_haldane/haldane_model.html. Citado na página 46.

- [79] Physics, Department of e Astronomy of Rutgers: *PythTB Resources*. http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/pythtb-book-examples/ptb_samples.html. Citado 3 vezes nas páginas 50, 53 e 54.
- [80] Fu, Liang e Charles L Kane: *Time reversal polarization and a Z_2 adiabatic spin pump*. Physical Review B, 74(19):195312, 2006. Citado na página 51.
- [81] Soluyanov, Alexey A e David Vanderbilt: *Computing topological invariants without inversion symmetry*. Physical Review B, 83(23):235401, 2011. Citado na página 53.
- [82] Onomitsu, Kyoichi Suzuki Koji: *Creating a Topological Insulator Using Semiconductor Heterostructures*. NTT Technical Review. Citado na página 54.
- [83] Cabral, AR, HF Galbiatti, R Kwitko-Ribeiro e B Lehmann: *Platinum enrichment at low temperatures and related microstructures, with examples of hongshiite (PtCu) and empirical 'Pt₂HgSe₃' from Itabira, Minas Gerais, Brazil*. Terra Nova, 20(1):32–37, 2008. Citado na página 57.
- [84] Mauro, Diego, Hugo Henck, Marco Gibertini, Michele Filippone, Enrico Giannini, Ignacio Gutierrez-Lezama e Alberto F. Morpurgo: *High quality transport in exfoliated jacutingaite crystals*, 2019. Citado na página 57.
- [85] Longuinhos, Raphael, Anna Vymazalová, Alexandre R Cabral, Simone S Alexandre, Ricardo W Nunes e Jenaina Ribeiro-Soares: *Raman spectrum of layered jacutingaite (Pt₂HgSe₃) crystals—Experimental and theoretical study*. Journal of Raman Spectroscopy, 51(2):357–365, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 57, 58 e 61.
- [86] Vymazalová, Anna, František Laufek, Milan Drábek, Alexandre Raphael Cabral, Jakub Haloda, Tamara Sidorinová, Bernd Lehmann, Henry Francisco Galbiatti e Jan Drahoukoupil: *Jacutingaite, Pt₂HgSe₃, a new platinum-group mineral species from the Cauê iron-ore deposit, Itabira district, Minas Gerais, Brazil*. The Canadian Mineralogist, 50(2):431–440, 2012. Citado na página 57.
- [87] Corso, Andrea Dal: *Pseudopotentials periodic table: From H to Pu*. Computational Materials Science, 95:337–350, 2014, ISSN 0927-0256. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025614005187>. Citado na página 58.
- [88] Perdew, J. P. e Alex Zunger: *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B, 23:5048–5079, May 1981. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>. Citado na página 58.
- [89] Kresse, G. e D. Joubert: *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B, 59:1758–1775, Jan 1999. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>. Citado na página 58.

- [90] Perdew, John P. e Yue Wang: *Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)]*. Phys. Rev. B, 98:079904, Aug 2018. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.079904>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 69.
- [91] Morrison, Ian, DM Bylander e Leonard Kleinman: *Nonlocal Hermitian norm-conserving Vanderbilt pseudopotential*. Physical Review B, 47(11):6728, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 69.
- [92] Dugdale, SB: *Life on the edge: a beginner's guide to the Fermi surface*. Physica Scripta, 91(5):053009, 2016. Citado na página 59.
- [93] Raphael Longuinhos Monteiro Lobato, Ricardo Wagner Nunes, Simone Silva Alexandre: *Raman Fingerprints and Fermiology of three-dimensional Jacutingaite Crystals*. Citado na página 60.
- [94] Monkhorst, Hendrik J. e James D. Pack: *Special points for Brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B, 13:5188–5192, Jun 1976. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>. Citado na página 60.
- [95] Kawamura, Mitsuaki, Yoshihiro Gohda e Shinji Tsuneyuki: *Improved tetrahedron method for the Brillouin-zone integration applicable to response functions*. Phys. Rev. B, 89:094515, Mar 2014. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.094515>. Citado na página 60.
- [96] Pei, Yan Ling, Haijun Wu, Di Wu, Fengshan Zheng e Jiaqing He: *High thermoelectric performance realized in a BiCuSeO system by improving carrier mobility through 3D modulation doping*. Journal of the American Chemical Society, 136(39):13902–13908, 2014. Citado na página 61.
- [97] Kümmel, Hermann G: *A biography of the coupled cluster method*. International Journal of Modern Physics B, 17(28):5311–5325, 2003. Citado na página 63.
- [98] Bernevig, B Andrei e Taylor L Hughes: *Topological insulators and topological superconductors*. Princeton university press, 2013. Citado na página 68.
- [99] Lindhard, Jens: *On the properties of a gas of charged particles*. Dan. Vid. Selsk Mat.-Fys. Medd., 28:8, 1954. Citado na página 87.
- [100] Ashcroft, Neil W e N David Mermin: *Solid state physics (saunders college, philadelphia, 1976)*. Appendix N, 166, 2010. Citado na página 87.