

Orlando José Silveira Júnior

**Estudo por Primeiros Princípios da Estrutura Eletrônica
de Redes Covalente-Orgânicas e Metal-Orgânicas**

Orientador: Hélio Chacham

Coorientador: Simone Silva Alexandre

Belo Horizonte

2018

Orlando José Silveira Júnior

**Estudo por primeiros princípios da estrutura eletrônica de
redes covalente-orgânicas e metal-orgânicas**

Tese 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 Doutor em Ciências.

Orientador: Hélio Chacham

Coorientador: Simone Silva Alexandre

Belo Horizonte

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silveira Júnior, Orlando José.

S587e Estudo por primeiros princípios da estrutura eletrônica de redes covalente-orgânicas e metal-orgânicas/ Orlando José Silveira Júnior. - 2018.
105 f. il.

Orientador: Hélio Chacham.

Coorientador: Simone Silva Alexandre.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais –
Departamento de Física.

Bibliografia: f. 91 -99.

1. Estrutura eletrônica. Teses. 2. Física do estado sólido. Teses.
3. Matéria condensada. Teses.

I.Título. II. Chacham, Hélio. III. Alexandre, Simone Silva.

CDU – 539.2

Elaborada pela Biblioteca Professor Manoel Lopes de Siqueira da UFMG.



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3409 5637
(xx) (31) 3409 5633
Fax (xx) (31) 3409 5688
(xx) (31) 3409 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 336ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR ORLANDO JOSÉ SILVEIRA JÚNIOR orientado pelo professor Hélio Chacham para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração Física**. Às 09:00 horas de seis de abril de dois mil e dezoito, na sala 4129 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Hélio Chacham** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Ricardo Wagner Nunes** (Departamento de Física/UFMG), **Vagner Eustáquio de Carvalho** (Departamento de Física/UFMG), **Alexandre Reily Rocha** (Instituto de Física Teórica/UNESP) e **Marília Junqueira Caldas** (Instituto de Física/USP) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o Mestre **ORLANDO JOSÉ SILVEIRA JÚNIOR** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Estudo por primeiros princípios da estrutura eletrônica de redes covalente-orgânicas e metal-orgânicas**". Às 14:00 horas do mesmo dia 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, 06 de Abril de 2018.

Prof. Hélio Chacham
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Alexandre Reily Rocha
Instituto de Física Teórica/UNESP

Prof. Ricardo Wagner Nunes
Departamento de Física/UFMG

Profa. Marília Junqueira Caldas
Instituto de Física/USP

Prof. Vagner Eustáquio de Carvalho
Departamento de Física/UFMG

Candidato

*Ao meu avô, **José Zildo de Oliveira.** (in memoriam)*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos professores **Hélio Chacham** e **Simone Silva Alexandre** pela fantástica orientação ao longo desses quatro anos.

Aos demais professores do grupo de Estrutura Eletrônica **Ricardo Wagner Nunes** e **Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni** pelas dicas essenciais e ajudas.

Um agradecimento especial para os meus avós **José Zildo de Oliveira** (*in memoriam*) e **Maria da Salete Moraes de Oliveira**.

Aos colegas de grupo (agora professores!) **Ananias Borges Alencar** e **Matheus Josué de Souza Matos**, pelo breve convívio no laboratório e pela amizade.

Aos demais colegas da pós, pelos momentos de descontração no almoço e na sala do café.

Agradeço aos meus pais **Maria Galgani de Oliveira Silveira** e **Orlando José Silveira** e minha irmã **Diana da Nóbrega Silveira**, pelo apoio incondicional nas minhas decisões. Ao meu sobrinho **Rafael** agradeço pelos momentos de descontração entre uma página e outra deste trabalho. Amo todos vocês!

Aos professores **Carlos Henrique Monken**, **Jafferson Kamphorst Leal da Silva** e **Ricardo Schwartz Schor**, pelas disciplinas ministradas.

Agradeço também a **CAPES**, **FAPEMIG** e **CNPq** pelo apoio financeiro e a **UFMG** pela infraestrutura.

Resumo

Neste trabalho investigamos, por meio de uma combinação de métodos analíticos e de primeiros princípios, propriedades eletrônicas de redes metal-orgânicas (MOFs) e covalente-orgânicas (COFs) bidimensionais. Inicialmente, elaboramos um modelo construído a partir da sobreposição das redes kagomé (K) e *honeycomb* (H): a rede KH, cujo Hamiltoniano reproduz as bandas próximas ao nível de Fermi de diversos COFs e MOFs: a família de COFs proposta por Jean-Joseph et al; o MOF $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$, sintetizado na forma bulk e de filmes finos; o MOF $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, sintetizado na forma 2D em HOPG. Além disso, a inclusão do termo de spin-órbita intrínseco no Hamiltoniano da rede KH prevê aberturas de gaps obtidas via cálculos de primeiros princípios. Também mostramos que a inclusão parcial do funcional exato de troca leva a modificações nas bandas do $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e de uma nova família 2D de MOFs bidimensionais $\text{M}_3(\text{THT})_2$, considerando $\text{M}=\text{Ni}$, sintetizado na forma 2D em SiO_2 e $\text{M}=\text{Pt}$, sintetizado na forma bulk. Nos casos em que $\text{M}=\text{Cu}$ e Au , as estruturas eletrônicas independem da mudança aplicada no funcional.

Dentre os MOFs apresentados aqui, a maioria apresenta abertura de gaps de energia induzidos por spin-órbita, que é um dos ingredientes fundamentais para a realização das propriedades de um isolante topológico. Neste contexto, investigamos as propriedades topológicas do MOF $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, que apresenta invariante topológico não trivial quando se considera uma dopagem eletrostática de dois elétrons por célula unitária. Também consideramos a troca de todos os átomos de Ni por Pt, resultando num aumento significativo do gap spin-órbita. Além disso, propusemos que camadas produzidas a partir do empilhamento de duas camadas idênticas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ ou $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ também são isolantes topológicos via dopagem de dois elétrons. A estrutura eletrônica das bicamadas é caracterizada pelo aparecimento de um gap não trivial entre bandas semelhantes as bandas do grafeno, indicando que esses materiais são uma realização do modelo proposto por Kane e Mele.

Além dos invariantes topológicos, investigamos as estruturas de bandas de fitas produzidas a partir das estruturas na forma de monocamada e bicamada de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. Nossos resultados mostram que estados quirais protegidos topologicamente aparecem nas bordas destes materiais, e estes estados residem dentro dos gaps não triviais induzidos por acoplamento spin-órbita. Surpreendentemente, em alguns casos estes estados aparecem até mesmo para fitas com larguras pequenas em relação ao tamanho das estruturas 2D. Mostraremos também que modelos tight-binding para fitas produzidas a partir de redes kagome e honeycomb reproduzem muito bem resultados obtidos via cálculos de primeiros princípios. Considerando as bicamadas, ressaltamos que as estruturas de bandas das fitas

são uma realização do modelo proposto por Kane e Mele para fitas honeycomb com borda zigzag.

No caso das bicamadas, é interessante analisar a quebra de simetria de inversão induzida pela aplicação de campos elétricos externos. Nesta parte, mostramos que esta quebra de simetria induz um desdobramento do tipo Bychkov-Rashba nas estruturas de bandas das bicamadas. Novamente este desdobramento pode ser descrito através do modelo proposto por Kane e Mele ao se adicionar um termo de spin-órbita extrínseco de Rashba no Hamiltoniano tight-binding.

Palavras-chave: redes metal-orgânicas, redes covalente-orgânicas, materiais bidimensionais, teoria do funcional da densidade, isolantes topológicos

Abstract

In this work, we investigated, through a combination of analytical and first principles methods, the electronic properties of bidimensional metal-organic frameworks (MOFs) and covalent-organic frameworks (COFs). Firstly, we formulate a model consisting of superposition of the kagomé (K) and honeycomb (H) lattices: the KH lattice, with a Hamiltonian that reproduces the bands near the Fermi level of several COFs and MOFs: the COF family proposed by Jean-Joseph et al; the $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ MOF, which were synthesized in bulk and thin film forms; the $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ MOF, which were synthesized in 2D form on HOPG. Besides that, the inclusion of the intrinsic spin-orbit term on the Hamiltonian of the KH lattice predicts the gap opening obtained through first principles calculations. We also show that the partial inclusion of the exact exchange functional leads to modifications on the bands of the $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ and the new family of 2D MOFs $\text{M}_3(\text{THT})_2$, considering $\text{M}=\text{Ni}$, which were synthesized in 2D form on SiO_2 and $\text{M}=\text{Pt}$, which were synthesized in bulk form. Considering $\text{M}=\text{Cu}$ and Au , their electronic structures are independent with the change on the functional.

Among the MOFs presented here, most present spin-orbit coupling induced band gaps, which is a key ingredient to realize the properties of a topological insulator. In this context, we investigated the topological properties of the 2D MOF $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, which is a topological insulator upon electrostatic doping of two electrons per unit cell. We also considered in this structure the change of all Ni atoms to Pt atoms, which leads to a significant enhancement of the spin-orbit gap. Besides that, we propose that bilayers structures produced by the stacking of two identical layers of $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ or $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ also lead to topological insulators upon electrostatic doping of two electrons per unit cell. The electronic structures of these bilayers systems is characterized by a non-trivial gap between graphene-like bands, akin to the model proposed by Kane and Mele.

Beyond the analysis of the topological invariants, we investigate the band structures of ribbons produced from the the monolayer and bilayers structures of the $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ and $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. Our results suggest that topological protected chiral edge states emerge at the edges of the ribbons, and these states reside within the non-trivial spin-orbit coupling induced band gaps. Surprisingly, in some cases these states occur even for thin ribbons relative to the size of the 2D structures' unit cells. Further, we show that tight-binding models for ribbons produced from kagomé and honeycomb lattices reproduce the results obtained through first principles methods. Considering the bilayers structures, we highlight that the band structures of the ribbons are a realization of the Kane and Mele model for a honeycomb ribbon with zigzag edge.

Considering the bilayers structures, it is interesting to analyze the case where the space inversion symmetry is broken due to an external electric field. In this part, we show that the broken symmetry leads to Bychkov-Rashba-type splitting on the band structures of the bilayers systems. Again, this phenomenology is described by the Kane and Mele model with an extrinsic spin-orbit Rashba term on the tight-binding Hamiltonian.

Keywords: metal-organic frameworks, covalent-organic frameworks, two-dimensional materials, density functional theory, topological insulator

Lista de ilustrações

Figura 1 – Ciclo de autoconsistência da DFT.	25
Figura 2 – (a) A rede kagomé-honeycomb (KH) e os cinco sítios (b) na célula unitária.	36
Figura 3 – Estrutura de bandas da rede kagomé-honeycomb obtida via tight-binding com aproximação de primeiros vizinhos. (a), $s = 1$; (b), $s = -1$	37
Figura 4 – Em (a), mostramos a estrutura atômica dos polímeros conjugados poliofeno (PTh) e polifireno (PPyr). em (b)-(e), mostramos as geometrias otimizadas e estruturas de bandas dos COFs PTh-C, PTh-N, PTh-B, e PPyr-C, respectivamente. Cada painel em (b)-(e) mostra a geometria da célula unitária 2x2 do respectivo COF, assim como as estruturas de bandas obtidas via primeiros princípios (preto) e <i>tight-binding</i> na aproximação de primeiros vizinhos (azul) e de segundos vizinhos (vermelho). A energia de Fermi é zero em todos os casos.	40
Figura 5 – Geometria otimizada da célula unitária 2x2 do COF PTh-BN e estrutura de bandas obtida via primeiro princípios (preto) e tight-binding com aproximação de primeiros vizinhos (azul). A energia de Fermi é igual a zero.	41
Figura 6 – (a) Vista superior da célula unitária do MOF $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ otimizado por nossos cálculos DFT. (b) Vista em perspectiva da mesma célula unitária, com os átomos de Cu rotulados de 1 a 3. As setas conectam os átomos de N ligados ao Cu 3, indicando a direção do N mais "baixo" ao N mais "alto". (c) Vista superior de uma parte maior do cristal, ainda mostrando o átomos de Cu rotulados de 1 a 3 e todas as setas que conectam os átomos de N. (d) Densidade PDOS nos três átomos de Cu. (e) Estrutura de bandas do $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ perto do nível de Fermi (igual a zero) obtido via primeiros princípios. (f) As cinco bandas mais próximas do nível de Fermi. Resultados obtidos via primeiros princípios estão em azul, e os resultados <i>tight-binding</i> estão em vermelho. (g) Vista detalhada da estrutura de bandas em intervalos menores de energia e regiões do espaço recíproco, mostrando a abertura de gaps.	42
Figura 7 – (a) Geometria otimizada da célula unitária 2x2 do MOF $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. (b) e (c) mostram as estruturas de bandas obtidas via primeiros princípios com os funcionais PBE e HSE06, respectivamente. Vista detalhada dos cones de Dirac, mostrado em um intervalo de energia de 0,1 eV. A energia de Fermi é igual a zero no dois casos.	45

Figura 8 – (a) e (b): Estrutura de bandas do MOF $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ calculados com os procedimentos convencional e ponderado, respectivamente, com vista detalhada das bandas próximas aos cones de Dirac. Linhas azuis: resultado DFT obtido com o funcional HSE06. Linhas vermelhas: resultado obtido via <i>tight-binding</i>	46
Figura 9 – (a) Representação esquemática da célula unitária do MOF 2D $\text{M}_3(\text{THT})_2$, onde os vetores de rede coincidem com os segmentos de linha OA e OB. Em (b)-(e) mostramos as geometrias otimizadas obtidas com $\text{M} = \text{Ni}$, Pt , Cu e Au , respectivamente, e o valor do parâmetro de rede L obtido para cada caso.	49
Figura 10 – Estruturas de bandas dos MOFs (a) $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ e (b) $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ obtidos com os funcionais PBE e HSE06 considerando efeitos do acoplamento spin-órbita.	50
Figura 11 – Peso das projeções das funções de onda no orbital d_{xz} perto do nível de Fermi para $\text{M} = \text{Ni}$ (a) e Pt (b) calculados com os funcionais PBE e HSE06 sem considerar efeitos de spin-órbita.	51
Figura 12 – Estruturas de bandas dos MOFs (a) $\text{Cu}_3(\text{THT})_2$ e (b) $\text{Au}_3(\text{THT})_2$ obtidos com os funcionais PBE e HSE06 considerando efeitos do acoplamento spin-órbita.	52
Figura 13 – Peso das projeções das funções de onda no orbital d_{xz} perto do nível de Fermi para $\text{M} = \text{Cu}$ (a) e Au (b) calculados com os funcionais PBE e HSE06 sem considerar efeitos de spin-órbita. Note que a escala dos pesos foi multiplicada por cinco em relação à escala usada para $\text{M} = \text{Ni}$ e Pt na figura 11.	52
Figura 14 – Em (a) está um esquema experimental para a realização do efeito Hall. Em (b) está o gráfico das resistividades ρ_H e ρ_{xx} . Imagens extraídas da referência [83]	53
Figura 15 – Figura esquemática do QSHE no grafeno, como proposto por Kane e Mele. Na fita de grafeno a esquerda, elétrons com spins opostos viajam pelas bordas zig-zag em direções opostas. Na estrutura de bandas a direita, um par extra de estados aparece cruzando o nível de Fermi E_F , conectando as bandas do sistema infinito, em azul.	54
Figura 16 – A laranja e a rosquinha representam duas superfícies que diferem topologicamente por seu genus. Já a caneca possui o mesmo genus que a rosquinha, implicando que as suas superfícies são topologicamente equivalentes	55
Figura 17 – Configuração do experimento mental de Laughlin	58

Figura 18 – De (a) a (c) está representado o estado isolante trivial. Em (a) temos uma representação esquemática do isolante atômico, sendo (b) a sua estrutura de bandas típica. De (d) a (f) está representado o estado do IQHE. Em (c) temos a representação das órbitas dos elétrons, e em (e) os níveis de Landau. (c) e (f) representam superfícies com genus diferentes: $g = 0$ para a laranja em (c) e $g = 1$ para o doughnut em (d). O número de Chern que distingue os estados topológicos é semelhante ao número genus que distingue as superfícies. Imagem extraída da referência [93]. .	62
Figura 19 – Em (a), mostrado a rede hexagonal do grafeno, chamada de rede <i>honeycomb</i> . Em (b) está a zona de Brillouin de uma rede hexagonal. Em (c) está a estrutura de bandas do grafeno próximo ao nível de Fermi, com uma vista ampliada em um dos pontos K. Figuras extraídas da referência [81]	63
Figura 20 – Bandas 1D de uma fita de grafeno com borda zig-zag. Figura extraída da referência [36]	65
Figura 21 – Estruturas de bandas esquemáticas de duas bordas nos pontos TRIM Λ_a^s e Λ_b^s para um isolante trivial (a esquerda) e um isolante topológico (a direita). As regiões em azul correspondem às bandas do sistema infinito. O isolante topológico apresenta uma mudança na polarização de reversão temporal, efeito que pode ser visto como uma troca de centro de cargas de Wannier na próxima seção. Figura extraída da referência [98]	69
Figura 22 – Figura esquemática da dependência de \bar{x} com k_y . Em (a) temos $C = 0$ e em (b) temos $C = 1$. Imagem extraída da referência [101]	73
Figura 23 – A esquerda temos as vistas superior e lateral do GeI, onde um losango representa a célula unitária. A direita temos a evolução dos WCCs normalizados. A linha vermelha foi traçada arbitrariamente, e cruza a curva de evolução dos WCCs uma vez, mostrando que o material é um isolante topológico	74
Figura 24 – Representação esquemática das células unitárias do MOF $M_3C_{12}S_{12}$ na forma de monocamadas (a) e bicamadas (b), onde o M vermelha representa a posição do metal de transição, sendo Ni ou Pt. Em (c) mostramos o corte feito nas estruturas monocamada e bicamada para a construção de fitas. As ligações abertas das bordas são passivadas com hidrogênios	77

Figura 25 – (a) Vista superior da estrutura otimizada da monocamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, onde o losango é a célula unitária. A vista superior da bicamada de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ é quase idêntica, mas a vista lateral de sua célula unitária em (b) revela sua estrutura ligeiramente distorcida. As linhas que conectam as camadas correspondem as distâncias S-S (verde), C-C (amarelo) e Ni-Ni (azul), cujos tamanhos estão indicados no texto. As geometrias das monocamadas e bicamadas de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ são quase idênticas às obtidos para o $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$	78
Figura 26 – Em (a) e (b) temos as estruturas de bandas obtidas para as monocamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, respectivamente. Em (c) e (d) temos as estruturas de bandas obtidas para as bicamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, respectivamente	79
Figura 27 – Em (a) e (b) temos as estruturas de bandas obtidas para as monocamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ dopados com $2e^-$ em cada célula unitária, respectivamente. Em (c) e (d) temos as estruturas de bandas obtidas para as bicamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ dopados com $2e^-$ em cada célula unitária, respectivamente. Em (e) mostramos a primeira zona de Brillouin (BZ) de uma rede hexagonal, onde evidenciamos os pontos TRIM Γ , M_1 , M_2 e M_3	80
Figura 28 – Estruturas monocamada (a) e bicamada (b) do $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. Em cada figura a origem do sistema de coordenadas está no centro de inversão de cada estrutura.	81
Figura 29 – Curvas de evolução das WCCs normalizadas para a monocamada (a) e bicamada (b) de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ considerando a dopagem de $2e^-$ por célula unitária, mostrando que ambos sistemas são isolantes topológicos quando consideradas as dopagens. Em (c) temos o mesmo gráfico para a monocamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ sem a dopagem, mostrando que o material é um isolante trivial. As linhas vermelhas foram traçadas arbitrariamente	82
Figura 30 – Estruturas das monocamadas (a) e bicamadas (b) de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. A esquerda mostramos a célula unitária das estruturas, onde no caso das bicamadas incluímos a vista de cima e uma vista lateral da borda da fita. A direita mostramos as fitas replicadas algumas vezes na direção de periodicidade por motivos de ilustração.	83
Figura 31 – Estruturas de bandas obtidas para os MOFs $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ nas formas de fita de monocamada (a) e fita de bicamada (b).	84
Figura 32 – Bandas obtidas através do Hamiltoniano <i>tight-binding</i> de primeiros vizinhos para fitas produzidas a partir das redes kagomé (a) e <i>honeycomb</i> (b).	85

- Figura 33 – Em (a) e (b) estão as estruturas de bandas da bicamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ obtidas para a fita de largura 65 \AA em (c) (aproximadamente 4 vezes maior do que o parâmetro de rede do respectivo sistema 2D). As cores azul e vermelho em (b) representam as contribuições dos spins up e down, respectivamente, para as bandas da borda 85
- Figura 34 – Estruturas de bandas das bicamadas de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ considerando campos elétricos perpendiculares de $\varepsilon_z = 0,5$ (a) e $\varepsilon_z = 1,5 \text{ eV/\AA}$ (b). Em cada caso, mostramos as estruturas de bandas da bicamada e um zoom próximo ao ponto K . Mostramos também as bandas obtidas utilizando a equação 6.4, e as bandas das fitas da bicamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, onde também consideramos os mesmo valores de campo elétrico. As faixas em azul claro indicam os gaps SOC globais 86
- Figura 35 – Evolução dos gaps g globais induzidos por acoplamento spin-órbita com respeito ao campo elétrico perpendicular aplicado 87

Lista de abreviaturas e siglas

3D	tridimensional, com variações 2D (bidimensional) e 1D (unidimensional)
ARPES	Espectroscopia de Emissão Resolvida pelo Ângulo (<i>Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy</i>)
BZ	zona de Brillouin (<i>Brillouin zone</i>)
COF	Rede Covalente-Orgânica (<i>Covalent Organic Frameworks</i>)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DZ	double- ζ
DZP	double- ζ com polarização
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
HF	Hartree-Fock
HITP	2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene
HOPG	<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i>
HSE	Heyd Scuseria Ernzerhof, com as variações HSE03 e HSE06
HWF	Funções de Wannier Híbridadas (<i>Hybrid Wannier Functions</i>)
IQHE	Efeito Hall Quântico inteiro (<i>Integer Quantum Hall Effect</i>)
KH	kagomé- <i>honeycomb</i>
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos (<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>)
LDA	Aproximação da Densidade Local (<i>Local-density Approximation</i>)
LR	Longo alcance (<i>Long Range</i>)
MLWF	Funções de Wannier Maximamente Localizadas (<i>Maximally Localized Wannier Functions</i>)
MOF	Rede Metal-Orgânica (<i>Metal Organic Frameworks</i>)
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>

PBE	Perdew Burke Ernzerhof
PP	Pseudopotencial
PPyr	Polifireno
Pth	Politiofeno
QSHE	Efeito Hall de Spin Quântico (<i>Quantum Spin Hall Effect</i>)
QSHI	<i>Quantum Spin Hall Insulator</i>
SIE	Erro de auto interação (<i>Self Interaction Error</i>)
SIESTA	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>
SL	Semi-Local
SOC	Acoplamento Spin-Órbita (<i>Spin-Orbit Coupling</i>)
SR	Curto alcance (<i>Short Range</i>)
SZ	single- ζ
THT	1,2,5,6,9,10-triphenylenehexathiol
TKNN	Thouless Kohmoto Nightingale Nijs
TRIM	<i>Time Reversal Invariant Momenta</i>
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>
WCC	Centros de Carga de Wannier (<i>Wannier Charge Centers</i>)
WF	Funções de Wannier (<i>Wannier Functions</i>)
XC	Troca Correlação (<i>Exchange Correlation</i>)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
2	MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	20
2.1	O Problema de Muitos Elétrons	20
2.2	A Aproximação de Hartree-Fock	21
2.3	A Teoria do Funcional da Densidade	23
2.3.1	Aproximações da Teoria do Funcional da Densidade e Funcionais Híbridos	25
2.4	Combinação Linear de Orbitais Atômicos - Método SIESTA e <i>Tight-binding</i>	28
2.5	VASP e Ondas Planas	30
2.6	O Método do Pseudopotencial	31
2.7	Mecânica Quântica Relativística	32
2.7.1	A Equação de Dirac	32
2.7.2	Acoplamento spin-órbita	33
3	O MODELO <i>TIGHT-BINDING</i> PARA A REDE KAGOMÉ-<i>HONEYCOMB</i> (KH)	36
3.1	Metodologia de primeiros princípios	38
3.2	Ajuste <i>tight-binding</i> de resultados DFT	39
3.2.1	Efeitos de quebra de simetria	40
3.2.2	Efeitos de acoplamento spin-órbita	43
3.3	Conclusões	47
4	A CLASSE DE MOFS $M_3(\text{THT})_2$	48
4.1	Metodologia de primeiros princípios	48
4.2	Propriedades eletrônicas dos MOFs $M_3(\text{THT})_2$	49
4.3	Conclusões	52
5	ISOLANTES TOPOLÓGICOS 2D	53
5.1	Conexão e curvatura de Berry e número de Chern	55
5.2	O argumento de Laughlin	57
5.3	Fórmula de Kubo para a condutividade	59
5.4	Os modelos de Haldane e de Kane e Mele	62
5.5	Invariante \mathbb{Z}_2 e polarização de reversão temporal	66
5.6	Troca de centro de cargas de Wannier	70
5.6.1	Funções de Wannier	71

5.6.2	Número de Chern e invariante Z_2 via funções híbridas de Wannier	73
6	TOPOLOGIA DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MOFS BIDI-	
	MENSIONAIS	76
6.1	Propriedades eletrônicas e topológicas das estruturas 2D	76
6.2	Propriedades eletrônicas das fitas	82
6.3	Efeitos do campo elétrico	86
6.4	Conclusões	88
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	90
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICES	100
	APÊNDICE A – PRINCÍPIO VARIACIONAL	101
	APÊNDICE B – TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	103
	APÊNDICE C – TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN	105

1 Introdução

Redes covalente-orgânicas e metal-orgânicas, comumente referidos como, respectivamente, COFs (do inglês *covalent organic frameworks*) e MOFs (do inglês *metal organic frameworks*) na literatura, constituem uma classe de materiais sintéticos obtidos pela polimerização ordenada de monômeros orgânicos em redes tridimensionais [1,2] ou bidimensionais [3–6] que apresentam poros de tamanhos nanométricos. Trabalhos experimentais recentes envolvendo esses materiais têm mostrado diversas propriedades interessantes, tais como a forte dependência da condutividade com a presença de moléculas nos poros de MOFs [7], na ligação entre a molécula orgânica e o metal de transição [8] e também nos estados de oxidação [9]. Efeitos como esse levaram a propostas de dispositivos eletrônicos baseados em MOFs, tais como sensores e super capacitores [10–14]. Trabalhos teóricos recentes prevêm propriedades eletrônicas interessantes em COFs e MOFs bidimensionais (2D) com geometria hexagonal, tais como *half-metallicity* [4, 15] e, no caso dos MOFs, gaps induzidos por efeitos spin-órbita, que poderiam permitir o uso desses materiais em dispositivos baseados no efeito spin Hall [16–22].

É de se notar que grande parte dos COFs e MOFs 2D já sintetizados (ou propostos como potenciais para diversas aplicações) apresentam simetria hexagonal, e também apresentam as características geométricas de duas sub redes sobrepostas: a rede *honeycomb* (H) (favo de mel, em português) e a rede kagomé (K). As redes kagomé e *honeycomb* quando modeladas via método tight-binding possuem estruturas de bandas bem características, ambas apresentando bandas cônicas, conhecidas como cones de Dirac, que possuem espectro linear nas proximidades dos pontos K da primeira zona de Brillouin. Além disso, a estrutura de bandas da rede kagome apresenta uma banda plana (*flat*), que pode ser degenerada com umas das extremidades das bandas de Dirac (dependendo dos parâmetros utilizados para construir se o Hamiltoniano) no centro da primeira zona de Brillouin.

Neste trabalho, nós elaboramos um modelo mínimo de cinco sítios construído a partir da sobreposição das redes K e H, formando a rede KH. O Hamiltoniano tight-binding para a rede KH, dentro da aproximação de primeiros vizinhos, possui solução analítica em todos os pontos da primeira zona de Brillouin, e consegue reproduzir as estruturas de bandas perto do nível de Fermi de diversos tipos de MOFs e COFs obtidos via DFT. Dependendo da escolha de parâmetros e número de ocupação das bandas, o modelo descreve cinco tipos básicos de estrutura eletrônica dentro da classe desses materiais: (i) metálico, (ii) tipo grafeno, (iii) grafeno com gap, e semicondutor com a banda plana sendo a (iv) última banda de valência ou (v) a primeira banda de condução. Para mostrar isso, escolhemos diversos materiais para a análise da estrutura eletrônica: a família de COFs 2D proposta por Jean-Joseph *et al* [23]; o MOF 2D $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ (Cu é o metal de transição e HITP é a

molécula 2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene), que já foi sintetizado na forma bulk e de filmes finos [24]; o $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ (Ni é o metal de transição e $\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ é a molécula dithiolene), que foi sintetizado na forma 2D em substratos de HOPG [25]. Também mostramos que a inclusão parcial do funcional exato de troca leva a modificações quantitativas, e até qualitativas, da estrutura de bandas do MOF $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. Para mostrar a dependência da estrutura eletrônica com o funcional exato de troca, fizemos cálculos com dois tipos de funcionais: o funcional PBE [26] e o funcional HSE06 [27–29]. No caso do MOF $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, mostramos que a principal dependência com o funcional se encontra nas últimas bandas de valência, e que o modelo tight-binding é capaz de descrever corretamente as cinco bandas perto do nível de Fermi, além dos gaps induzidos por acoplamento spin-órbita. No capítulo 2, mostramos a metodologia necessária para a realização dos cálculos DFT, enquanto que os resultados obtidos nessa parte estão descrito no capítulo 3 e foram publicados na revista *The Journal of Physical Chemistry C* [30].

Também mostramos a forte dependência da estrutura eletrônica de uma nova família 2D de MOFs com o funcional de troca. Neste caso, o sistema investigado é o $\text{M}_3(\text{THT})_2$, onde M é o metal de transição e THT é a molécula 1,2,5,6,9,10-triphenylenehexathiol. Estudamos as estruturas eletrônicas desses MOFs com $\text{M} = \text{Ni}$, que foi sintetizado na forma 2D em substratos de SiO_2 [31], Pt, sintetizado apenas na forma bulk [32], e as novas propostas Cu e Au, que são escolhas possíveis para o design de novos materiais com novas propriedades [19, 33, 34]. Mostramos que nos casos em que $\text{M} = \text{Ni}$ e Pt, semelhante ao MOF 2D $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, as últimas bandas de valências são as mais afetadas pela escolha do funcional. Em contraste, as estruturas eletrônicas obtidas com os diferentes funcionais com $\text{M} = \text{Cu}$ e Au são semelhantes. Nossos resultados também mostram que a contribuição dos orbitais do tipo d para a estrutura eletrônica são bem maiores para $\text{M} = \text{Ni}$ e Pt do que para $\text{M} = \text{Cu}$ e Au, sugerindo que a presença desse orbital na estrutura de bandas é responsável pela forte dependência com o funcional de troca correlação. Os resultados obtidos nessa parte estão descrito no capítulo 4 e foram publicados na revista *Journal of Physics: Condensed Matter* [35].

Como diversos dos MOFs presentes neste trabalho possuem gaps induzidos por acoplamento spin-órbita, é interessante estudar a topologia das bandas destes materiais, já que esse tipo de gap é um dos ingredientes fundamentais para a realização das propriedades de um isolante topológico. O grafeno foi o primeiro material proposto como possível isolante topológico [36] em 2005 por Kane e Mele. Entretanto, o acoplamento spin-órbita extremamente pequeno dos átomos de carbono impediram a sua observação experimental. Em 2006, Bernevig, Hughes e Zhang fizeram a previsão teórica de que o QSHE poderia ser visualizado em poços quânticos de CdTe/HgTe/CdTe [37]. Mais tarde essa previsão foi confirmada por König [38, 39], sendo a primeira realização experimental de um isolante topológico. Nos anos seguintes houveram grandes avanços teórico, possibilitando a descoberta de isolantes topológicos também em 3D [40–42]. Em 2008 [43] é descoberto o primeiro

isolante topológico 3D via ARPES (do inglês Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) em ligas de $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$. E em 2009 foram descobertos teoricamente e experimentalmente os isolantes topológicos da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ [44, 45].

Há também um grande esforço dedicado na busca por isolantes topológicos 2D, em geral em materiais com simetrias análogas ao do grafeno mas com interação spin-órbita mais significativa. Alguns materiais já foram previstos teoricamente, como o siliceno [46], o germaneno [47] e o estaneno [48]. Há também um grande interesse na funcionalização destes últimos materiais citados com átomos de hidrogênio ou halogênios, que supostamente elevam ainda mais as interações spin-órbita [47–50]. Outra classe de materiais que vem chamando a atenção são as monocamadas de metais de transição dicalcogenados, como por exemplo a monocamada de WTe_2 , cujas propriedades topológicas foram experimentalmente identificadas até temperaturas de 100 K [51].

Nesta tese, trataremos das propriedades topológicas dos MOFs 2D, em especial na classe de MOFs do $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, que foi recentemente sintetizado na forma de monocamadas [24] e previsto como possível isolante topológico via dopagem eletrostática [17]. Nesta parte do trabalho, iremos tratar as propriedades topológicas dos MOF $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, além de considerar a troca de todos os átomos de Ni por átomos de Pt, que resulta em gaps spin-órbita mais de quatro vezes maiores. Além disso, iremos discutir uma nova classe de MOFs 2D construída a partir do empilhamento de camadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ ou $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, formando bicamadas com empilhamento AA. Esse tipo de empilhamento já foi proposto por Shojaei e Kang [52], e a estrutura de bandas desses novos sistemas são bem diferentes das respectivas monocamadas: ao invés de apresentar um conjunto de bandas similar as bandas do modelo kagomé, as primeiras bandas de condução das bicamadas se assemelham as bandas do grafeno com gaps spin-órbita da ordem de três ordens de magnitude maiores. Também mostraremos que modos quirais aparecem nas bordas das bicamadas, semelhante ao modelo proposto por Kane e Mele [36]. Além disso, mostramos que os efeitos da estrutura de bandas das bicamadas submetidos à campos elétricos de alta intensidade (até $2,0 \text{ V}/\text{Å}$) se assemelham ao comportamento do modelo de Kane e Mele com um termo extra de Rashba [53, 54]. A teoria que envolve os isolantes topológicos está na apresentada no capítulo 5, enquanto que os resultados obtidos nessa parte estão descrito no capítulo 6 e foram publicados na revista *Journal of Physics: Condensed Matter* [55].

2 Métodos de Estrutura Eletrônica

2.1 O Problema de Muitos Elétrons

O tratamento quântico de sistemas atômicos, moleculares ou cristalinos baseia-se primeiramente na construção de um operador Hamiltoniano, que tem a seguinte forma para um sistema de N elétrons e M núcleos em unidade atômicas (u.a.)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ &= T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Os termos T_e e T_N correspondem às energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Os termos V_{ee} e V_{NN} correspondem às repulsões coulombianas elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente, onde r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j e r_{AB} é a distância entre os núcleos A e B . O último termo V_{eN} corresponde à atração coulombiana elétron-núcleo, onde r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A .

As propriedades do sistema podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger que, de forma geral, é dada por,

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M, t) = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (2.2)$$

Como o Hamiltoniano apresentado na equação 2.1 não possui dependência temporal, podemos propor a seguinte separação de variáveis:

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M, t) = \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M) \phi(t). \quad (2.3)$$

Com isso, temos a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M) = E\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M), \quad (2.4)$$

onde E representa os autovalores da energias do sistema.

A primeira aproximação, muito comum no tratamento de moléculas e sólidos, a ser considerada é a separação de Born-Oppenheimer [56, 57]. Essa aproximação baseia-se no fato de que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons e se movimentam com uma velocidade bem menor. Portanto, o termo referente a energia cinética dos núcleos (T_N) pode ser desprezado, e o termo de repulsão entre os núcleos V_{NN} passa a ser uma constante. Assim, ficamos somente com a parte eletrônica do Hamiltoniano total:

$$\mathcal{H}_{el} = T_e + V_{ee} + V_{eN}. \quad (2.5)$$

Feito isso, a solução da equação de Schrödinger independente do tempo para esse Hamiltoniano será uma função de onda que depende das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. Sendo assim, a energia pode ser reescrita como

$$E = E_{ele} + V_{NN}. \quad (2.6)$$

que é a soma da energia total eletrônica para uma dada configuração nuclear mais a energia de repulsão coulombiana dos núcleos.

2.2 A Aproximação de Hartree-Fock

A equação de Schrödinger 2.4 só possui solução exata para sistemas monoelétrônicos, ou seja, que possuem apenas um elétron, como o átomo de hidrogênio ou o íon H_2^+ , por exemplo. Isso se deve ao fato de que a dificuldade na resolução dessa equação está no termo de interação repulsiva entre os elétrons, que é o único operador de duas partículas no Hamiltoniano eletrônico, e requer aproximações para o tratamento quântico de sistemas multieletrônicos.

Uma aproximação bastante utilizada em sistemas moleculares é a aproximação de Hartree-Fock [58]. A premissa dessa aproximação é supor uma solução para a equação de Schrödinger 2.4 como um produto antissimetrizado de funções de onda $\phi_i(\vec{r}_j)$ (orbital molecular) de um elétron. Sendo os elétrons partículas indistinguíveis a função de onda deve ser antissimétrica, ou seja,

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.7)$$

Podemos escrever a função de onda Hartree-Fock como um determinante de Slater

$$\psi_{HF}(\vec{w}_1, \vec{w}_2, \dots, \vec{w}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{w}_1) & \chi_2(\vec{w}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{w}_1) \\ \chi_1(\vec{w}_2) & \chi_2(\vec{w}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{w}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{w}_N) & \chi_2(\vec{w}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{w}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.8)$$

Nessa função de onda, as funções $\chi_i(\vec{w}_j)$ são spin-orbitais, que são dados pelo produto do orbital molecular $\phi_i(\vec{r}_j)$, que é função apenas da coordenada espacial do elétron, e uma função da variável de spin $\alpha_i(\sigma_j)$. A coordenada \vec{w}_j representa a união das variáveis espaciais e de spin.

A energia total do sistema eletrônico calculada utilizando a função de onda de Hartree-Fock será dada por

$$\langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = T + V_{ext} + V_H + V_x \quad (2.9)$$

onde

$$T = \sum_{i,\sigma} \int d\vec{r} \phi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (2.10)$$

é a energia cinética dos elétrons. Os segundo e terceiro termos são, respectivamente, a energia externa sentida pelos elétrons e o potencial de Hartree, que são

$$V_{ext} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) \quad (2.11)$$

e

$$V_H = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} n(\vec{r}_2), \quad (2.12)$$

onde

$$n(\vec{r}) = \sum_{i,\sigma} |\phi_i^\sigma(\vec{r})|^2. \quad (2.13)$$

O quarto termo é o potencial de troca

$$V_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^{\sigma*}(\vec{r}_1) \phi_i^\sigma(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_j^{\sigma*}(\vec{r}_2) \phi_j^\sigma(\vec{r}_1). \quad (2.14)$$

A solução via método Hartree-Fock é obtida minimizando o valor da energia total da equação 2.9 em termos dos orbitais moleculares. Para isso, pode-se utilizar a técnica de Roothan [58], onde os orbitais atômicos são expandidos como uma combinação linear de um conjunto de funções base de um elétron. Essa expansão é conhecida como “*Linear Combination of Atomic Orbitals*” (LCAO). O uso de um conjunto completo de funções forneceria a solução do problema eletrônico dentro do contexto do método de Hartree-Fock.

Em uma teoria exata para o problema de muitos elétrons, a interação de Coulomb seria descrita pelo operador de dois elétrons, onde a interação sentida por um elétron está associada com a posição instantânea de outro elétron. No método de Hartree-Fock, essa interação exata é substituída pelo potencial de Hartree, dado na equação 2.12, onde a interação eletrônica é substituída por um campo médio de $N - 1$ elétrons para cada elétron. Parte da correlação eletrônica é adicionada pelo potencial de troca definido na equação 2.14, que advém da natureza antissimétrica do determinante de Slater, incorporando a correlação entre elétrons de spin paralelos, e não possui uma interpretação simples como o potencial de Hartree. Como o potencial de troca não inclui a correlação entre elétrons de spins opostos, essa função de onda dada por um determinante de Slater é dita descorrelacionada. A inclusão total da correlação eletrônica é feita considerando a seguinte função de onda de interação de configurações (CI) [58]

$$|\Psi_{CI}\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_r^a c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.15)$$

onde as funções $|\Phi_a^r\rangle$, $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$, \dots são determinantes de Slater baseados no determinante obtido via Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$, substituindo um ou mais orbitais ocupados (a, b, c, \dots) por orbitais virtuais desocupados (r, s, t, \dots). A função de onda é exata se a expansão em determinantes de Slater é infinita, ou seja, se existirem infinitos orbitais virtuais. Como isso é impraticável, é necessário considerar um conjunto fixo de $2K > N$ spin-orbitais para um problema de N elétrons.

2.3 A Teoria do Funcional da Densidade

O princípio fundamental da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é descrever o sistema de muitos elétrons interagentes em termos da densidade eletrônica total do estado fundamental. Dessa forma, a equação de Schrödinger de N elétrons, cuja variável básica era a função de onda com $3N$ graus de liberdade para um sistema com N elétrons, passa a ter como nova variável a densidade eletrônica com apenas 3 graus de liberdade. Além disso, a densidade eletrônica inclui implicitamente os efeitos da correlação eletrônica, que são muito importantes nos cálculos das propriedades de sistemas.

A DFT é um formalismo *ab initio* e foi desenvolvida com base nos trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964 [59], que estabelece a teoria com base em dois teoremas demonstrados no apêndice B. Esses teoremas nos garantem que a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser utilizado para substituir a função de onda na obtenção de observáveis. Sendo assim, podemos definir um funcional da densidade eletrônica para a energia total do estado fundamental de um sistema de N elétrons interagindo via potencial de Coulomb da seguinte forma

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] + V_{ext}[n] \quad (2.16)$$

onde $T[n] + E_{int}[n]$, que são a energia cinética e a energia de interação entre os elétrons, respectivamente, formam um funcional universal que independe do potencial externo.

Seguindo o formalismo desenvolvido por Kohn e Sham, primeiro vamos considerar uma densidade eletrônica obtida para um sistema fictício de N elétrons não interagentes sob ação de um potencial efetivo médio V_{KS} que fornece a mesma densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real, e fará o papel da E_{int} . Essa densidade eletrônica $n[\vec{r}]$ será calculada da seguinte forma:

$$n[\vec{r}] = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.17)$$

onde $\psi_i(\vec{r})$ é o autoestado obtido resolvendo-se a equação de Schrödinger para o sistema fictício.

Na DFT, o funcional da energia cinética é escrita da na forma:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n], \quad (2.18)$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética dos elétrons no sistema fictício, que possui uma forma semelhante a energia cinética mostrada na equação 2.10, e $T_c[n]$ é a parte de correlação. A energia potencial será dada pela soma de três partes:

$$E_{int}[n] = V_H[n] + V_x[n] + V_c[n], \quad (2.19)$$

onde $V_H[n]$ é o potencial de Hartree, $V_x[n]$ é o termo de troca e $V_c[n]$ é o termo de correlação eletrônica. A energia total será então dada por

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n], \quad (2.20)$$

onde toda a informação sobre troca e correlação eletrônica está embutida no termo

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + V_c[n] + V_x[n]. \quad (2.21)$$

O princípio variacional demonstrado no apêndice A estabelece que $E[n_0] < E[n]$, ou seja, a densidade que minimiza o funcional $E[n]$ é a densidade exata do estado fundamental. Sendo assim, a energia do estado fundamental é obtida minimizando-se a energia com relação à densidade eletrônica, mantendo-se fixo o número de partículas $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$. Para isso, devemos utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange, onde o funcional $L[n]$ definido da forma

$$L[n] = E[n] - \sum_i \epsilon_i \left[\int \psi_i^* \psi_i d\vec{r} - 1 \right] \quad (2.22)$$

é quem será minimizado em termos da densidade eletrônica, fazendo

$$\begin{aligned} \frac{\delta L[n]}{\delta n} &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta V_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} + \frac{\delta v_{ext}[n]}{\delta n} - \epsilon_i \\ &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \int n(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} d\vec{r}_2 + V_{xc} + V_{ext} - \epsilon_i \\ &= 0, \end{aligned} \quad (2.23)$$

onde $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$. Para o cálculo de $\frac{\delta T_s[n]}{\delta n}$, devemos fazer

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta \psi_i^*} \frac{\delta \psi_i^*}{\delta n} = -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \psi_i}{\psi_i}. \quad (2.24)$$

Substituindo este último resultado na equação 2.23 chegamos a

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int n(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} d\vec{r}_1 + V_{ext} + V_{xc} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.25)$$

Esse equação é chamada de equação de Kohn-Sham e é idêntica à equação de Schrödinger de uma partícula em um potencial efetivo V_{KS} dado por

$$V_{KS} = \int n(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} d\vec{r}_1 + V_{ext} + V_{xc}. \quad (2.26)$$

ψ_i e ϵ_i são as respectivas autofunções e autoenergias de Kohn-Sham. A energia total do sistema será

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \iint n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \int n(\vec{r}) \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(\vec{r})} d(\vec{r}) + E_{xc}[n]. \quad (2.27)$$

Como o potencial efetivo V_{KS} depende de $n(\vec{r})$, dada a definição desse potencial efetivo em (2.26), e a densidade $n(\vec{r})$ é obtida resolvendo-se a equação de Kohn-Sham,

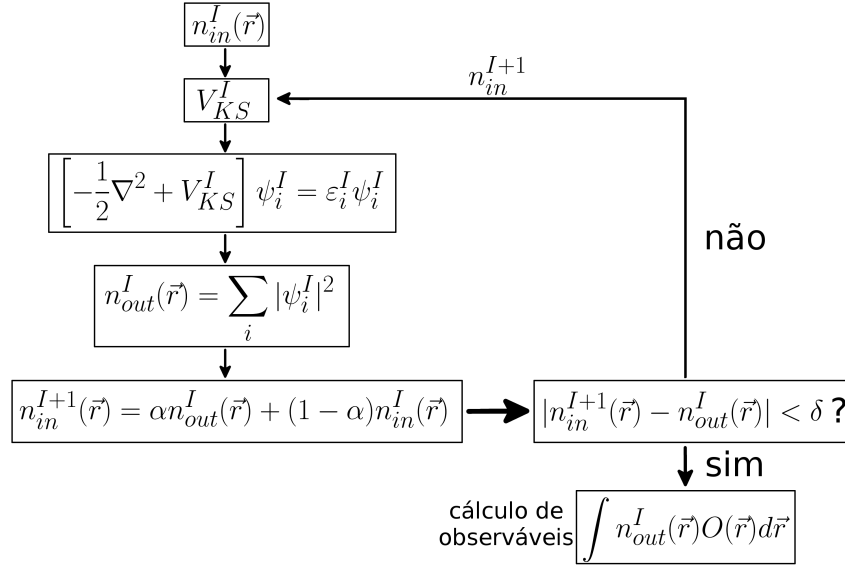


Figura 1 – Ciclo de autoconsistência da DFT.

a solução deve ser obtida seguindo o ciclo autoconsistente mostrado na figura 1, que foi apresentado pela primeira vez por Kohn e Sham em 1965 [60]. Neste ciclo, uma função tentativa inicial n_{in}^I é utilizada para calcular o potencial efetivo V_{KS}^I , que é então utilizado na equação de Kohn-Sham. A partir da solução da equação de Kohn-Sham, uma nova densidade eletrônica n_{out}^I é calculada. Depois disso, uma nova densidade tentativa n_{in}^{I+1} é calculada utilizando-se as densidades obtidas em ciclos anteriores (se houver), onde o α é um parâmetro que controla a mistura entre as densidades. A partir daí, a pergunta que gera o ciclo autoconsistente é feita. Se a resposta for "não" dentro de um parâmetro de convergência δ , o cálculo é dito não convergido e a densidade n_{in}^{I+1} é utilizada em um novo ciclo autoconsistente até que a convergência seja atingida. Isso acontecendo, obtemos a densidade que fornece a menor energia para o estado fundamental, que pode ser utilizada na obtenção de observáveis físicos.

2.3.1 Aproximações da Teoria do Funcional da Densidade e Funcionais Híbridos

De acordo com o esquema de Kohn-Sham mostrado anteriormente, toda a informação de troca e correlação está contida no termo E_{xc} . Como a forma exata do funcional E_{xc} é desconhecida, é preciso fazer aproximações. A mais simples é a aproximação da densidade local (LDA, *Local-density Approximation*), que assume que E_{xc} depende somente do valor local de n . Assim, escrevemos a parte de troca e correlação da seguinte forma

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA} d\vec{r}, \quad (2.28)$$

na qual ε_{xc}^{LDA} é a energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo de densidade $n = n(\vec{r})$ [61].

Se a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando a densidade do gás de elétrons uniforme não é mais uma boa aproximação. Isso acontece na realidade, onde a densidade é não homogênea e varia espacialmente. Uma forma de corrigir a aproximação LDA consiste em expressar o funcional $E_{xc}[n]$ em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação é conhecida como aproximação do gradiente generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*), e é dada pela expressão

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.29)$$

onde existem várias propostas para a função $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$. Atualmente, uma das mais utilizadas baseia-se no trabalho de Perdew-Burke-Erzerhof (PBE) [26].

O maior problema apresentado pelas aproximações utilizadas na DFT é o problema da auto interação (SIE do inglês *self interaction error*) que, como o próprio nome sugere, advém de uma interação espúria do elétron com ele mesmo. A aproximação de Hartree-Fock não possui SIE, pois o potencial de Coulomb se cancela com o potencial de troca quando aplicados ao mesmo elétron [62]. Já em DFT, o potencial de Coulomb possui a mesma forma que a obtida no método Hartree-Fock, mas a parte de troca e correlação advém de aproximações (LDA e GGA, por exemplo), o que não acarreta no mesmo cancelamento obtido via HF. Um exemplo clássico que mostra o efeito do SIE é o da dissociação de moléculas monoelétrônicas, como por exemplo o íon H_2^+ [63]: a DFT prevê uma estabilidade "artificial" do elétron em cada átomo de H, resultado na densidade $H^{0,5} + H^{0,5}$ ao invés de $H + H^+$, como é previsto via HF. Como existe essa falsa estabilidade de elétrons delocalizadas, a DFT pode falhar no tratamento de sistemas com elétrons do tipo d e f , que abrangem os metais de transição e terras raras.

Como o método de Hartree-Fock não possui o problema de auto interação, que é o maior problema apresentada pela DFT, mas não possui correlação eletrônica, que no caso é muito importante para a descrição de ligações químicas e é bem descrito pelo método DFT, uma combinação entre os dois métodos se sugere naturalmente. No trabalho de Becke [64], foi considerada uma mistura adiabática entre o sistema não-interagente e o interagente a uma densidade constante

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 d\lambda E_{xc,\lambda}[n], \quad (2.30)$$

onde $E_{xc,\lambda}[n]$ contém toda informação de troca e correlação para um dado λ , que determina a força da interação elétron-elétron. Como a teoria HF é exata para sistemas não-interagentes, e o funcional local de troca-correlação é preciso na descrição de sistemas interagentes, Becke propôs a seguinte mistura linear:

$$E_{xc,\lambda}[n] = (1 - \lambda)E_c^{HF}[n] + \lambda E_{xc}^{LDA}[n]. \quad (2.31)$$

A conexão adiabática para essa consideração leva ao seguinte funcional híbrido:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2}E_x^{HF}[n] + \frac{1}{2}E_{xc}^{LDA}[n]. \quad (2.32)$$

Essa descrição depois foi melhorada pelo próprio Becke utilizando uma aproximação semi-empírica, no qual uma mistura de contribuições de funcionais locais e não-locais foram otimizadas para um conjunto de moléculas. Dependendo do número de parâmetros utilizados na otimização, esses funcionais são referidos como B3X [65]

$$E_{xc}^{B3X} = E_{xc}^{LDA} + a(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^X - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^X - E_c^{LDA}) \quad (2.33)$$

e B1X [66]

$$E_{xc}^{B1X} = E_{xc}^X + a(E_x^{HF} - E_x^X), \quad (2.34)$$

onde X denota um funcional GGA particular. Perdew *et al* [67] mais tarde propôs o funcional PBE0, assumindo que o integrando da conexão adiabática pode ser expressa como

$$E_{xc,\lambda}^{PBE0}[n] = E_{xc,\lambda}^{PBE}[n] + (E_x^{HF}[n] - E_{xc}^{PBE}[n])(1 - \lambda)^m, \quad (2.35)$$

com isso nós obtemos

$$E_{xc}^{PBE0}[n] = E_{xc}^{PBE}[n] + \frac{1}{m}(E_x^{HF}[n] - E_{xc}^{PBE}[n]). \quad (2.36)$$

Os funcionais híbridos tem sido aplicados no estudo de diversos tipos de materiais. Entretanto, o esforço computacional para esses cálculos é significativamente maior que o necessário para os funcionais LDA e GGA, principalmente devido a natureza de longo alcance da interação de Coulomb no potencial de troca HF. Como efeitos de polarização podem anular as interações de elétrons muito distantes, Heyd *et al* [27–29] propuseram separar a interação de Coulomb em contribuições de curto e de longo alcance (SR e LR, respectivamente), da seguinte forma

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}, \quad (2.37)$$

onde $\text{erf}(\omega)$ é a função erro, dada por

$$\text{erf}(\omega) = \int_0^\omega e^{-t^2} dt \quad \text{e} \quad \text{erfc} = 1 - \text{erf}. \quad (2.38)$$

O funcional de troca e correlação atribuído aos autores Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) leva em consideração uma parcela das contribuições SR do potencial de troca exato no funcional PBE0, o que reduz de maneira significativa seu esforço computacional. Assim, a energia de troca e correlação fica sendo

$$E_{xc}^{\omega,HSE} = \frac{1}{m}E_x^{HF,SR}(\omega) + \left(1 - \frac{1}{m}\right)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}$$

O parâmetro ω é um parâmetro empírico primeiramente obtido via ajuste de resultados para moléculas, resultando em $\omega = 0,15$, chamado de funcional HSE03 [68]. Mais tarde esse valor foi refinado por Krukau *et al* para sólidos ($\omega = 0,11$) formando o funcional HSE06 [27, 69].

2.4 Combinação Linear de Orbitais Atômicos - Método SIESTA e *Tight-binding*

Um cristal é construído pela repetição infinita no espaço de unidades estruturais idênticas. Em física do estado sólido, dizemos que os cristais são definidos por uma rede de Bravais e por uma base de átomos anexada a cada ponto da rede. Essa rede de Bravais possui simetria translacional, onde dado dois pontos quaisquer \vec{r} e \vec{r}' da rede podemos construir um conjunto de vetores primitivos \vec{a}_i , com $i = 1, \dots, 3$, permitindo a construção de um vetor translacional da seguinte forma

$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{R}_n, \quad \vec{R}_n = \sum_{i=1,2,3} n_i \vec{a}_i \quad (2.39)$$

O potencial terá a mesma periodicidade dos íons, ou seja,

$$V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r}). \quad (2.40)$$

Devido à simetria translacional, as funções de onda Ψ no cristal obedecem ao teorema de Bloch [70]:

$$T_{\vec{a}_i} \Psi = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \Psi, \quad (2.41)$$

onde $T_{\vec{a}_i}$ é um operador de translação ao longo de um vetor da rede \vec{a}_i , \vec{k} é o vetor de onda e Ψ será uma função de Bloch. Uma função de satisfazendo 2.41 pode ser construída, por exemplo, como uma combinação linear de orbitais atômicos repetidos com a simetria cristalina:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.42)$$

onde \vec{R} é a posição de um átomo do cristal e ϕ_j denota uma função localizada, por exemplo, a função de onda atômica no estado j . O número de funções de onda é denotado por n , que é o número de funções de Bloch no sólido para um dado \vec{k} . Esta forma de escrever a função de Bloch recebe o nome de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO), e é utilizada em programas DFT, como o SIESTA.

De forma geral, as autofunções do sólido serão dadas pela combinação linear dos orbitais de Bloch 2.42

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'}^m C_{jj'} \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.43)$$

onde $C_{jj'}$ são coeficientes a serem determinados. A j -ésima autoenergia como função do vetor de onda \vec{k} é dado por

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\int \Psi_j^* H \Psi_j d\vec{r}}{\int \Psi_j^* \Psi_j d\vec{r}} = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle}, \quad (2.44)$$

onde H é o Hamiltoniano do sólido que, no contexto da teoria DFT, é o Hamiltoniano obtido na equação de Kohn-Sham 2.25. Substituindo a equação 2.43 em 2.44, obtemos a equação

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{jj'}^N C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{jj'}^N C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{jj'}^n H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{jj'}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}} \quad (2.45)$$

onde as integrais sobre os orbitais de Bloch $H_{jj'} = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle$ e $S_{jj'} = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle$ são as integrais de transferência e de sobreposição, respectivamente. Assumindo um valor fixo de \vec{k} , o valor da autoenergia $E_i(\vec{k})$ pode ser minimizado com relação aos coeficientes C_{ij} da seguinte forma

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{jj'}^N H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}}{\sum_{jj'}^N S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}} - \frac{\sum_{jj'}^N H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\left(\sum_{jj'}^N S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'} \right)^2} \sum_{jj'}^N S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = 0 \quad (2.46)$$

obtemos então

$$\sum_{j'=1}^N H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^N S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} \quad (2.47)$$

$$\mathbf{H}C_i = E_i(\vec{k})\mathbf{S}C_i \quad (2.48)$$

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0. \quad (2.49)$$

Apresentado o método LCAO, o que precisa ser feito é como representar as funções centradas nos átomos. No caso do SIESTA [71], as funções centradas nos átomos são produtos de uma função radial e um harmônico esférico. Sendo assim, para um átomo I localizado em \vec{R}_I nós temos

$$\phi_{Iln}(\vec{r}) = \alpha_{In}(\vec{r}_I) Y_{ln}(\hat{r}_I), \quad (2.50)$$

onde $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$. Em geral, há vários orbitais, indexados pelo número quântico n , com a mesma dependência angular mas com dependência radial diferente, o qual chamamos de base "múltipla- ζ ". Por exemplo, a base mínima é denominada single- ζ (SZ) e possui uma função radial para cada orbital. A double- ζ (DZ) possui duas funções radiais para cada orbital, e assim sucessivamente. Uma base mais completa pode ser obtida ao adicionarmos funções de polarização P. Essas funções são consideradas adicionando camadas de momentos angulares mais altos do que o estritamente necessário para descrever os elétrons de átomos isolados. Isso pode ser feito com o uso de polarização perturbativa, ou seja, na presença de funções de um campo elétrico uniforme. Esse procedimento aumenta a quantidade de funções base em relação a base DZ. A base DZ com as funções de polarização são

chamadas de DZP, que é a base tida como padrão no SIESTA e fornece resultados de boa qualidade para grande parte dos sistemas.

Um método bastante utilizado para cálculo de estrutura de bandas consiste no método tight-binding [72]. Neste caso, as matrizes de transferência e sobreposição podem ser consideradas como parâmetros para reproduzir estruturas de banda obtidas experimentalmente ou via cálculos de primeiros princípios. Se considerarmos uma base ortonormal (matriz de sobreposição igual a matriz identidade) de um orbital por sítio, podemos re-escrever 2.47 utilizando a segunda quantização na seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{ij} t_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (2.51)$$

onde os operadores c_i^\dagger e c_i são os operadores de criação e aniquilação de elétrons no sítio i , respectivamente. Os ε_i 's representam os termos diagonais da matriz de transferência, denominados de termos on-site, e fornecem uma "energia" associada a cada sítio. Já os t_{ij} 's representam os termos fora da diagonal da matriz de transferência, referindo-se à transferência de elétrons de um sítio j para o sítio i . No caso de mais de um orbital por sítio, o formalismo requer diversos operadores c_i^α em cada sítio.

2.5 VASP e Ondas Planas

Outra possível aproximação utilizada na construção de funções que obedecem o teorema de Bloch e também largamente utilizada, como por exemplo no software VASP [73, 74], é considerar a expansão em onda planas $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$. Substituindo essa expansão na equação de Kohn Sham 2.25, ficamos com

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \right] \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = \epsilon_{j,\vec{k}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (2.52)$$

Multiplicando a equação acima por $e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$ e integrando na primeira zona de Brillouin, ficamos com

$$\left[-\frac{1}{2} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \epsilon_{j,\vec{k}} \right] C_{\vec{k}+\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}-\vec{G}'}^s C_{\vec{k}+\vec{G}} = 0, \quad (2.53)$$

onde definimos

$$V_{\vec{G}-\vec{G}'}^s = \int_{BZ} V_s e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.54)$$

A quantidade de ondas planas utilizadas na expansão é limitada em função de uma energia de corte E_{cut} . Todas as ondas planas com uma energia cinética menor que a energia de corte será incluída na base, isto é $|\vec{G} + \vec{k}| < G_{cut}$, onde $E_{cut} = \frac{1}{2} G_{cut}^2$.

A base em ondas planas é vantajosa devido à simplicidade dos elementos de matriz. Além disso, o único critério para definir a qualidade da base é a energia de corte. Por não se basear em funções localizadas, toda a região do espaço é descrita com a mesma precisão.

Entretanto, o método traz desvantagens para sistemas com baixa dimensionalidade, devido ao fato que regiões de "vácuo" demandam o mesmo custo computacional do que regiões ocupadas por átomos, neste método.

2.6 O Método do Pseudopotencial

O método do pseudopotencial [75] é bastante utilizado em cálculos de estrutura eletrônica para sistemas de muitos átomos. A ideia principal do método é calcular os potenciais de Hartree e de troca e correlação para os elétrons de valência, que são os elétrons que participam das ligações químicas. Os elétrons de caroço, que são os elétrons mais próximos do núcleo, possuem praticamente o mesmo comportamento independente do ambiente químico. É possível então substituir o potencial externo $V_{ext}[n]$ pelo pseudopotencial $V_{ext}^{PP}[n]$ que leva em conta os elétrons do caroço. O pseudopotencial é determinado seguindo três critérios para as pseudofunções, que são as funções de onda obtidas utilizando o pseudopotencial:

- os autovalores obtidos com a função de onda real e com a pseudofunção devem ser iguais:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_{nl} &= \epsilon_n\psi_{nl} \\ \hat{H}\psi_{nl}^{PP} &= \epsilon_n\psi_{nl}^{PP}\end{aligned}\quad (2.55)$$

- a função de onda real e a pseudofunção devem concordar além de um raio de corte

$$\psi_{nl}^{PP}(\vec{r}) = \psi_{nl}(\vec{r}), \quad r > r_c; \quad (2.56)$$

- a integral de 0 a R do quadrado da norma da função real e da pseudofunção devem ser iguais para $R < r_c$

$$\int_0^R |\phi_{nl}|^2 r^2 dr = \int_0^R |\phi_{nl}^{PP}|^2 r^2 dr \quad (2.57)$$

Os pseudopotenciais são construídos dentro do formalismo DFT utilizando-se as aproximações para os funcionais de troca e correlação, como a LDA e GGA, por exemplo. Para isso, primeiramente deve-se resolver a seguinte equação de Kohn Sham para um átomo de número atômico Z

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_H(\vec{r}) + V_{xc}[\vec{r}, n(\vec{r})] \right] \psi_{nl}(\vec{r}) = \epsilon_n\psi_{nl}(\vec{r}), \quad (2.58)$$

onde V_H é o potencial de Hartree, determinado via equação de Poisson, e V_{xc} é o potencial de troca e correlação.

As pseudofunções são então construídas de tal forma que as condições de (2.55) a (2.57) sejam obedecidas em relação as funções de onda obtidas via solução da equação

de Kohn Sham, denominadas de função real. Há diversas formas de se construir as pseudofunções. Por exemplo, Kerber, em 1980, sugeriu que a parte radial da pseudofunção tenha a forma $\phi^{PP}(r) = e^{p(r)}$, onde o polinômio $p(r)$ é um polinômio de quarta ordem que é construído de tal forma a obedecer os critérios mostrados anteriormente. Obtidas as pseudofunções ϕ_n^{PP} , basta inverter a parte radial da equação de Schrödinger e obter o pseudopotencial para o núcleo e os elétrons do núcleo:

$$V_n^{PP} = \epsilon_n - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{\phi_n^{PP}} \frac{d^2}{dr^2} \phi_n^{PP}. \quad (2.59)$$

Note que a função de onda da equação radial é $\phi(r)$, definido como $\psi(r) = r\phi(r)$.

Como o pseudopotencial troca o potencial do núcleo e dos elétrons de caroço, que se comportam praticamente como se o átomo estivesse isolado independente do ambiente químico, sua simetria é esférica e cada momento angular l é tratado separadamente. Assim, o pseudopotencial tem a seguinte forma semilocal (SL):

$$\hat{V}_{SL,n}^{PP} = \sum_{lm} |l, m\rangle V_n^{PP} \langle l, m|, \quad (2.60)$$

onde a base de momento angular $|l, m\rangle$ são as funções harmônicas esféricas, dada à simetria esférica do sistema. Essa forma é chamada de semilocal porque a parte radial é local e a angular é não local.

2.7 Mecânica Quântica Relativística

Como foi mostrado ao longo do texto, em física do estado sólido, estruturas de bandas são obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger, que não leva em consideração efeitos relativísticos. A seguir mostraremos que esses efeitos podem ser incluídos na forma de uma correção através da equação de Dirac, e levam a fenômenos como, por exemplo, a abertura de degenerescências devido à interação spin-órbita.

2.7.1 A Equação de Dirac

O primeiro passo para uma descrição relativística dentro do contexto da mecânica quântica é introduzir o princípio de correspondência quântica na equação de Schrödinger dependente do tempo. No caso de partículas livres, se aplicarmos o termo de energia dado pela relatividade especial na equação de Schrödinger dependente do tempo, obtemos

$$\sqrt{(-i\hbar\nabla)^2 c^2 + m^2 c^4} \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (2.61)$$

Aplicando o quadrado nos dois lados dessa equação, Klein e Gordon tentaram descrever partículas relativísticas. Entretanto, a dependência quadrática com o tempo impede a aplicação do princípio de superposição.

Apesar de descrever bem partículas sem spin, a solução para partículas elementares de spin 1/2 veio da linearização da equação de Klein e Gordon proposta por Dirac:

$$(\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p})\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (2.62)$$

onde α_i e β são matrizes 4x4 dadas por:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}; \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (2.63)$$

onde σ_i são as matrizes de Pauli e I é a matriz identidade 2x2. É importante notar que a equação de Dirac obedece aos seis postulados para a construção de uma equação relativística:

- A teoria é formulada em termos de um campo Ψ , com a interpretação estatística comum
- A descrição dos fenômenos físicos na teoria é baseada em uma equação de movimento que descreve a evolução no tempo da amplitude do campo Ψ
- A equação deve ser linear, para que seja válido princípio da superposição
- A equação deve ser relativisticamente variante ou covariante
- A densidade de probabilidade deve ser definida positivamente, além de ser um invariante relativístico
- A teoria deve ser consistente com o princípio da correspondência e no limite não relativístico deve reduzir-se à mecânica quântica não relativística

2.7.2 Acoplamento spin-órbita

Considerando-se uma partícula relativística submetida a um potencial V , a equação de Dirac independente do tempo para esse sistema pode ser escrito como

$$(\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + V)\Psi = E\Psi. \quad (2.64)$$

Dada a forma matricial da equação de Dirac, a solução Ψ é um bispinor que possui a seguinte forma

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix}. \quad (2.65)$$

Com isso, a equação de Dirac se torna

$$\begin{pmatrix} E - V - mc^2 & -c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ -c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & E - V + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

levando a duas equações diferenciais acopladas:

$$\begin{aligned} (E - V - mc^2)\psi_a - c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\psi_b &= 0 \\ -c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\psi_a + (E - V + mc^2)\psi_b &= 0 \end{aligned} \quad (2.67)$$

Ao combinarmos essas duas equações para eliminarmos ψ_b , obtemos

$$(E - V - mc^2)\psi_a = c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \left[\frac{1}{E - V + mc^2} \right] c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\psi_a. \quad (2.68)$$

Fazendo a substituição $E' = E - mc^2$ e considerando o limite relativístico de que E' e V são muito menores que mc^2 , podemos fazer a seguinte expansão até primeira ordem do termo entre colchetes

$$\begin{aligned} \frac{1}{E - V + mc^2} &= \frac{1}{E' - V + 2mc^2} = \frac{1}{2mc^2} \left(1 + \frac{E' - V}{2mc^2} \right)^{-1} \\ &\approx \frac{1}{2mc^2} \left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2} \right) \end{aligned} \quad (2.69)$$

Substituindo essa expansão em 2.68, temos

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V \right) \psi_a - \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})(E' - V)(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})}{4m^2c^2} \psi_a = E' \psi_a, \quad (2.70)$$

onde o primeiro termo mostrado entre parênteses é o Hamiltoniano da equação de Schrödinger não relativística (note que $(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) = p^2$). O segundo termo representa uma correção relativística de primeira ordem para um potencial V qualquer. No contexto da física atômica e molecular, podemos primeiramente considerar um átomo hidrogenóide, onde o potencial é proporcional a $1/r$. Com isso, e considerando que $E' - V \approx p^2/2m$, obtemos o seguinte Hamiltoniano

$$H = \left(\frac{p^2}{2m} + V \right) - \frac{p^4}{8m^3c^3} + \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \nabla^2 V, \quad (2.71)$$

onde $\vec{S} = \hbar\vec{\sigma}/2$ e e é a carga do elétron. Notamos três termos de correções relativísticas que se adicionam ao termo não relativístico $p^2/2m + V$. O primeiro termo de correção do Hamiltoniano é apenas uma correção da massa com a velocidade. O segundo termo é chamado de correção spin órbita e surge quando mudamos nosso sistema de referência, com o núcleo orbitando o elétron e não o contrário. Este movimento nuclear circular gera uma corrente que conseqüentemente gera um campo magnético. Este por sua vez se acopla com o momento de spin do elétron, criando uma quebra de degenerescência dependendo da orientação do spin. Por último, temos o termo de Darwin que muda o potencial efetivo do núcleo. Este termo pode ser interpretado como uma suavização da interação entre o elétron e o núcleo, que apresentam rápidas oscilações no espaço.

Em programas usuais baseados em DFT, como o SIESTA e o VASP, os efeitos de spin-órbita são incluídos considerando, primeiramente, o operador pseudopotencial escrito

na base de momento angular total [75, 76]

$$\hat{V}_n^{PP} = \sum_{l,j,m_j} |\Phi_{m_j}^{l,j}\rangle V_n^{PP} \langle \Phi_{m_j}^{l,j}|, \quad (2.72)$$

onde $|\Phi_{m_j}^{l,j}\rangle$ são as funções de momento angular total, que podem ser escritos em termos dos harmônicos esféricos $|l, m\rangle$ e das autofunções do operador de spin S_z $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$:

$$\begin{aligned} \left| \Phi_{m_j=m+\frac{1}{2}}^{l,j=l+\frac{1}{2}} \right\rangle &= \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} |l, m\rangle |\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} |l, m\rangle |\downarrow\rangle \\ \left| \Phi_{m_j=m-\frac{1}{2}}^{l,j=l-\frac{1}{2}} \right\rangle &= \sqrt{\frac{l-m+1}{2l+1}} |l, m\rangle |\uparrow\rangle - \sqrt{\frac{l+m}{2l+1}} |l, m\rangle |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.73)$$

Substituindo-se as funções de momento angular total na equação 2.72 e utilizando relações de completudez nos harmônicos esféricos, é possível reescrever o pseudopotencial da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \hat{V}^{sc} + \hat{V}^{SO} \\ &= \sum_{l,m} [V_l \mathbf{1}_\sigma + V_l^{SO} \vec{L} \cdot \vec{S}] |l, m\rangle \langle l, m| \end{aligned} \quad (2.74)$$

onde as letras em negrito são matrizes 2x2, $\mathbf{1}_\sigma$ é matriz unitária no espaço de spin e

$$\begin{aligned} V_l &= \frac{1}{2l+1} [(l+1)V_{l+\frac{1}{2}} + lV_{l-\frac{1}{2}}] \\ V_l^{SO} &= \frac{2}{2l+1} [V_{l+\frac{1}{2}} - V_{l-\frac{1}{2}}] \end{aligned} \quad (2.75)$$

O termo \hat{V}^{sc} do pseudopotencial contém, além da parte não relativística, a correção relativística escalar, que inclui a correção da massa com a velocidade e o termo de Darwin.

Finalmente, o Hamiltoniano que será utilizado na equação de Kohn-Sham é expresso na seguinte forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{sc} + \hat{V}^{SO} + \hat{V}^H + \hat{V}^{xc}. \quad (2.76)$$

Este Hamiltoniano é portanto dado por uma matriz 2x2 no espaço de spin:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{\uparrow\uparrow} & \hat{H}_{\uparrow\downarrow} \\ \hat{H}_{\downarrow\uparrow} & \hat{H}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

onde os termos fora da diagonal aparecem caso o potencial de troca-correlação envolva spins não colineares, e também caso seja incluído o termo spin-órbita.

3 O Modelo *Tight-binding* Para a Rede kagomé-*honeycomb* (KH)

Como mostrado anteriormente, existe um grande interesse nas propriedades eletrônicas de COFs e MOFs que apresentam geometria planar e simetria hexagonal. De maneira geral, esses materiais apresentam as características geométricas de duas sub-redes sobrepostas: a rede *honeycomb* (H), que é a estrutura do grafeno, e a rede kagomé (K). Com isso, nós elaboramos um modelo mínimo de cinco sítios construído a partir da sobreposição das redes K e H, como pode ser visto na figura 2, cujo Hamiltoniano *tight-binding* consegue reproduzir as estruturas de bandas perto do nível de Fermi de diversos tipos de MOFs e COFs obtidos via DFT.

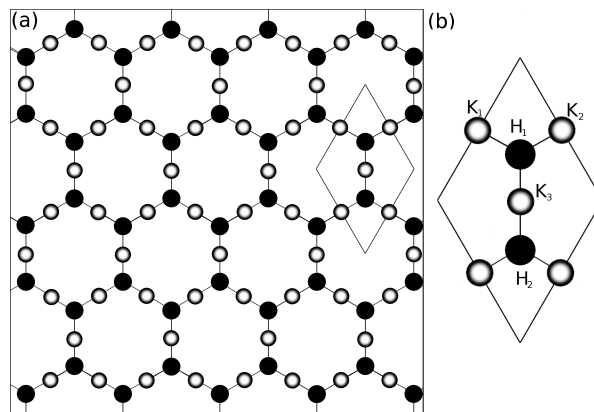


Figura 2 – (a) A rede kagomé-honeycomb (KH) e os cinco sítios (b) na célula unitária.

Dado o Hamiltoniano *tight-binding* apresentado anteriormente na equação 2.51,

$$\mathcal{H} = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{ij} t_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (3.1)$$

vamos considerar primeiramente o caso onde todos os termos de *hopping* são isotrópicos e entre primeiros vizinhos, ou seja, $t_{ij} = t$. Nós definimos ε_{H_i} e ε_{K_i} as energias dos sítios das sub-redes honeycomb e kagomé, respectivamente. Com os vetores de rede $\vec{R}_1 = \frac{\sqrt{3}}{6}a\hat{x}$, $\vec{R}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{12}a\hat{x} + \frac{a}{4}\hat{y}$ e $\vec{R}_3 = -\frac{\sqrt{3}}{12}a\hat{x} - \frac{a}{4}\hat{y}$, onde a é o parâmetro de rede, nós também definimos $B_i = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}$. Com essas definições, o Hamiltoniano na base dos orbitais de Bloch fica sendo:

$$\mathbf{H}_0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_{H_1} & tB_1 & tB_2 & tB_3 & 0 \\ tB_1^* & \varepsilon_{K_1} & 0 & 0 & tB_1 \\ tB_2^* & 0 & \varepsilon_{K_2} & 0 & tB_2 \\ tB_3^* & 0 & 0 & \varepsilon_{K_3} & tB_3 \\ 0 & tB_1^* & tB_2^* & tB_3^* & \varepsilon_{H_2} \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Se considerarmos os sítios nas sub-redes *honeycomb* e *kagomé* quimicamente equivalentes, ou seja, $\varepsilon_{H_1} = \varepsilon_{H_2} = \varepsilon_H$ e $\varepsilon_{K_1} = \varepsilon_{K_2} = \varepsilon_{K_3} = \varepsilon_K$, o Hamiltoniano (3.2) pode ser resolvido analiticamente em toda a primeira zona de Brillouin para as suas cinco bandas $\lambda_i(\vec{k})$,

$$\lambda_1(\vec{k}) = \varepsilon_K \quad (3.3a)$$

$$\lambda_{2/3}(\vec{k}) = \frac{\eta}{2} \pm \sqrt{\frac{g^2}{4} + 3t^2 + \gamma(\vec{k})t^2} \quad (3.3b)$$

$$\lambda_{4/5}(\vec{k}) = \frac{\eta}{2} \pm \sqrt{\frac{g^2}{4} + 3t^2 - \gamma(\vec{k})t^2} \quad (3.3c)$$

onde

$$\gamma(\vec{k}) = \left[1 + 4 \cos^2 \left(\frac{k_y a}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right) \cos \left(\frac{k_y a}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.4)$$

$g = |\varepsilon_K - \varepsilon_H|$ e $\eta = \varepsilon_K + \varepsilon_H$. As cinco bandas são mostradas na Figura 3, com os dois possíveis valores para $s = (\varepsilon_K - \varepsilon_H)/|\varepsilon_K - \varepsilon_H|$. Ambos casos apresentam gap direto com tamanho de g entre dois pares de banda com dispersões semelhantes a do grafeno com larguras simétricas de $b = t - g/2$. A banda plana é degenerada no ponto Γ com a base da quarta banda ($s = 1$), ou com o topo da segunda banda ($s = -1$). Os dois pares de bandas são simétricos em relação ao meio do gap de energia, apresentando cones de Dirac nos pontos $\mathbf{K}(\mathbf{K}')$.

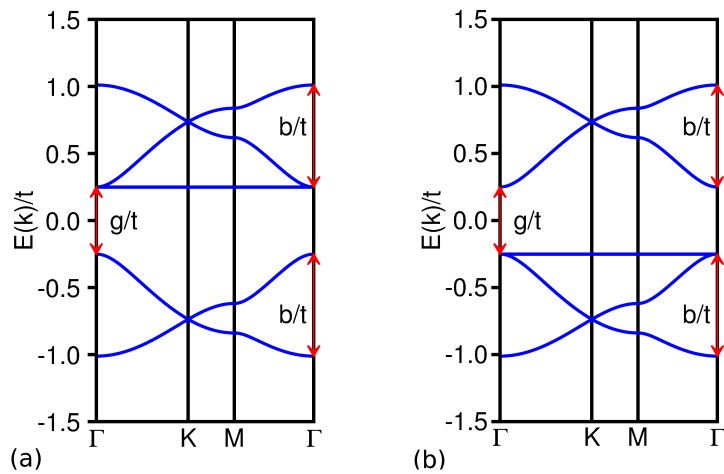


Figura 3 – Estrutura de bandas da rede kagomé-honeycomb obtida via tight-binding com aproximação de primeiros vizinhos. (a), $s = 1$; (b), $s = -1$.

Ao considerarmos segundos vizinhos, dois *hoppings* diferentes t_H e t_K devem ser levados em consideração entre os sítios que compõem a mesma sub-rede (*honeycomb* e

kagome, respectivamente). Com isso, o Hamiltoniano para a rede kagomé-honeycomb é dado por $\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$, onde V é dado por:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & t_H f(\vec{k}) \\ 0 & 0 & 2t_K C_1 & 2t_K C_2 & 0 \\ 0 & 2t_K C_1 & 0 & 2t_K C_3 & 0 \\ 0 & 2t_K C_2 & 2t_K C_3 & 0 & 0 \\ t_H f(\vec{k})^* & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

onde $C_i = \cos(\vec{k} \cdot \vec{L}_i)$, com $\vec{L}_1 = \frac{a}{2}\hat{y}$, $\vec{L}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{4}a\hat{x} + \frac{a}{4}\hat{y}$, $\vec{L}_3 = -\frac{\sqrt{3}}{4}a\hat{x} + \frac{a}{4}\hat{y}$, e $f(\vec{k}) = e^{i\frac{\sqrt{3}}{3}k_x a} + 2e^{-ik_x a \frac{\sqrt{3}}{6}} \cos(\frac{k_y a}{2})$.

Apesar do Hamiltoniano $\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$ não possuir solução exata para todo o espectro, é possível obter expressões para as energias no pontos de alta simetria $\mathbf{\Gamma}$ e \mathbf{K} ,

$$\lambda_1(\mathbf{\Gamma}) = \lambda_2(\mathbf{\Gamma}) = \varepsilon_K - 2t_K \quad (3.6a)$$

$$\lambda_3(\mathbf{\Gamma}) = \varepsilon_H - 3t_H \quad (3.6b)$$

$$\lambda_{5/4}(\mathbf{\Gamma}) = \frac{\eta_1 + \eta}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\zeta + g)^2 + 6t^2} \quad (3.6c)$$

$$\lambda_1(\mathbf{K}) = \varepsilon_K - 2t_K \quad (3.7a)$$

$$\lambda_2(\mathbf{K}) = \lambda_3(\mathbf{K}) = \frac{t_K + \eta}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{t_K^2 + (2t + g)g + 12t^2} \quad (3.7b)$$

$$\lambda_4(\mathbf{K}) = \lambda_5(\mathbf{K}) = \frac{t_K + \eta}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{t_K^2 + (2t + g)g + 12t^2} \quad (3.7c)$$

onde $\eta_1 = 4t_K + 3t_H$, $\zeta = 4t_K - 3t_H$, $\varepsilon_{H_1} = \varepsilon_{H_2} = \varepsilon_H$ e $\varepsilon_{K_1} = \varepsilon_{K_2} = \varepsilon_{K_3} = \varepsilon_K$. As equações (3.6a)-(3.6c) mostram que a inclusão dos hoppings t_K e t_H pode mudar drasticamente o gap entre os pares de banda, assim como suas largura de bandas, que se mantem intactas. As degenerescências nos pontos $\mathbf{\Gamma}$ e \mathbf{K} , entretanto, são mantidas. O hopping t_H não afeta o comportamento das bandas no ponto \mathbf{K} , já que $f(\mathbf{K}) = 0$.

3.1 Metodologia de primeiros princípios

Neste capítulo, a metodologia utilizada para os cálculos de primeiros princípios é baseada na teoria DFT implementada no código SIESTA [71]. Utilizamos a aproximação

do gradiente generalizado, onde o funcional de troca e correlação é parametrizado na forma Perdew-burke-Ernzerhof (PBE) [26]. Os elétrons da camada de valência de cada átomo foram representados por pseudo potenciais de norma conservada na forma não local de Kleinman-Bylander [77], onde consideramos apenas a parte relativística escalar. Já que todas as estruturas aqui são 2D, adicionamos um vácuo de 20Å entre as camadas para evitar interações espúrias entre elas. Para otimização de geometrias, relaxamos as estruturas até que a magnitude da maior força agindo nos átomos era menor do que 0,01 eV/Å. Neste caso, a amostragem da zona de Brillouin foi feita com o *kgrid* de 6x6x1 para os COFs e 4x4x1 para os MOFs via esquema de Monkhorst-Pack [78]. Para o cálculo das estruturas de bandas, nós dobramos os *kgrids* no plano da BZ.

Para o cálculo das estruturas de bandas considerando a interação spin-órbita, utilizamos a metodologia DFT implementada no código VASP [73,74]. Além disso, também fizemos cálculos no VASP considerando dois tipos de funcionais diferentes: o PBE, descrito no parágrafo anterior, e o HSE06, que considera a inclusão de termos de correlação exatos no potencial de troca e correlação [27–29]. Nesta metodologia, os pseudo potenciais são descritos pelo método projetor de onda aumentada (PAW). A amostragem da BZ foi realizada por um *kgrid* de 8x8x1 para o cálculo das estruturas de bandas com o funcional PBE, e 3x3x1 com o funcional HSE06, onde em ambos casos foram considerados o esquema de Monkhorst-Pack. Em ambos os casos, utilizamos um *cutoff* de energia de 300 eV.

3.2 Ajuste *tight-binding* de resultados DFT

Nesta seção, discutimos o ajuste da estruturas de bandas obtidas a partir dos Hamiltonianos *tight-binding* \mathbf{H}_0 e $\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$ com resultados obtidos via cálculos de primeiros princípios para diversos materiais que apresentam as simetrias da rede KH. Começamos nossa discussão apresentando os resultados obtidos para a estrutura eletrônica dos COFs propostos por Jean-Joseph *et al* [23]. Esses COFs são formados quando polímeros conjugados tais como o politiofeno (PTh) ou polifireno (PPyr), mostrados na figura 4 (a), ligam entre si via átomos que formam fortes ligações covalentes (C, B ou N), formando as redes covalente-orgânicas PTh-L e PPyr-L, com L=C, N e B. Os ajustes dos Hamiltonianos \mathbf{H}_0 e $\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$ para as estruturas de bandas dos COFs PTh-L são mostrados nas figuras 4 (b)-(d), e para o COF PPyr-C na figura 4 (e). Esses resultados mostram que as bandas obtidas analiticamente dentro da aproximação de primeiros vizinhos (equações (3.3a)-(3.4)) são suficientes para descrever quantitativamente as bandas obtidas via primeiros princípios desses COFs para as três bandas mais próximas das regiões de gap de cada espectro. A inclusão de *hopping* entre segundos vizinhos melhora a descrição das bandas de menor e maior energia do modelo, permitindo uma descrição quantitativa do dois cones de Dirac. Note que o modelo *tight-binding* para a rede KH oferece uma descrição em comum para três tipos de estrutura eletrônica entre os COFs da figura 4: tipo grafeno (PTh-C, PPyr-C),

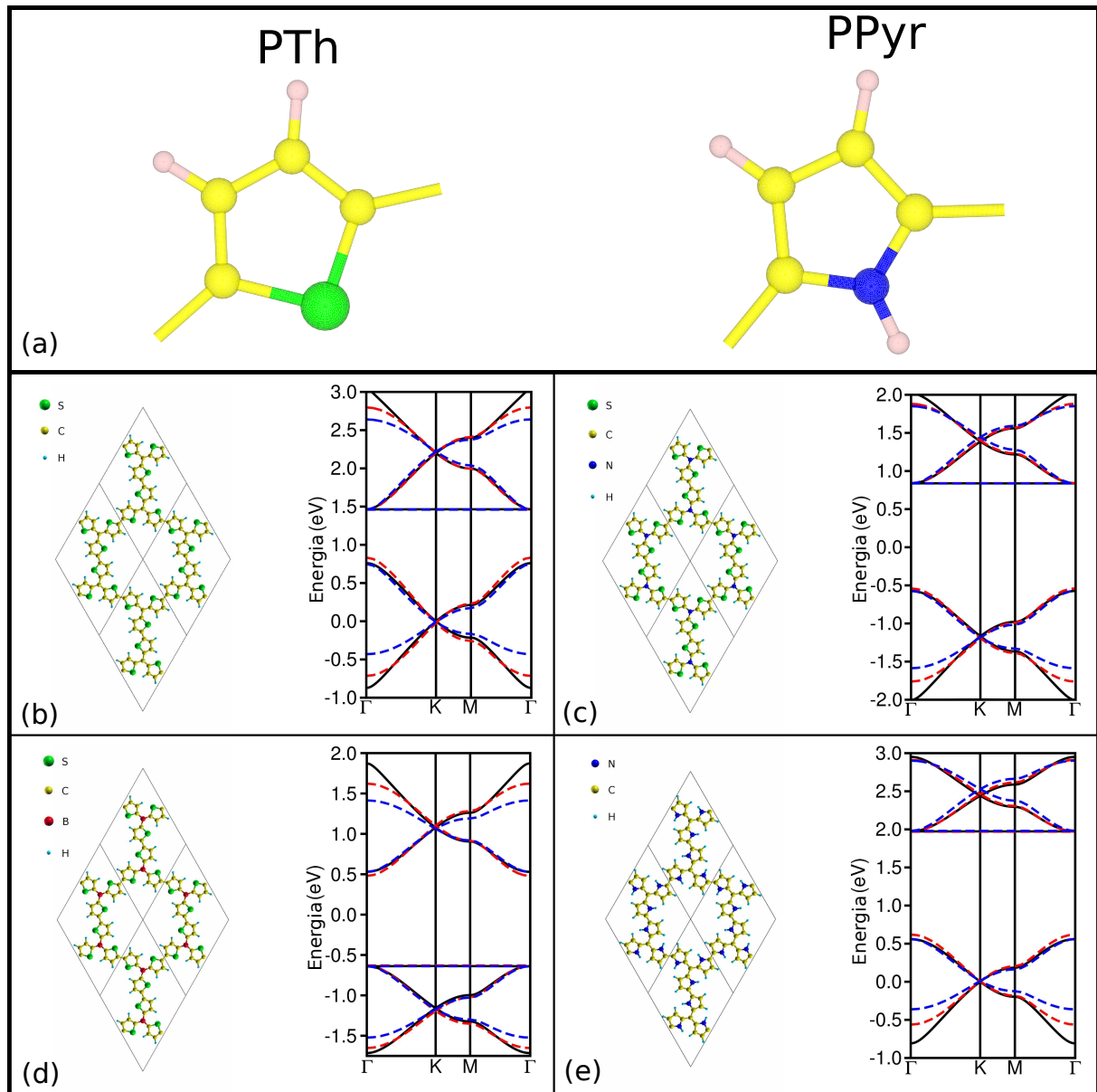


Figura 4 – Em (a), mostramos a estrutura atômica dos polímeros conjugados politiofeno (PTh) e polifireno (PPyr). em (b)-(e), mostramos as geometrias otimizadas e estruturas de bandas dos COFs PTh-C, PTh-N, PTh-B, e PPyr-C, respectivamente. Cada painel em (b)-(e) mostra a geometria da célula unitária 2x2 do respectivo COF, assim como as estruturas de bandas obtidas via primeiros princípios (preto) e *tight-binding* na aproximação de primeiros vizinhos (azul) e de segundos vizinhos (vermelho). A energia de Fermi é zero em todos os casos.

semicondutor com a primeira banda de condução plana (PTh-N) e semicondutor com a última banda de valência plana (PTh-B).

3.2.1 Efeitos de quebra de simetria

Até agora consideramos o caso em que os sítios das sub-redes H e K são quimicamente equivalentes, ou seja, $\varepsilon_{H_1} = \varepsilon_{H_2} = \varepsilon_H$ e $\varepsilon_{K_1} = \varepsilon_{K_2} = \varepsilon_{K_3} = \varepsilon_K$. Isso corresponde à

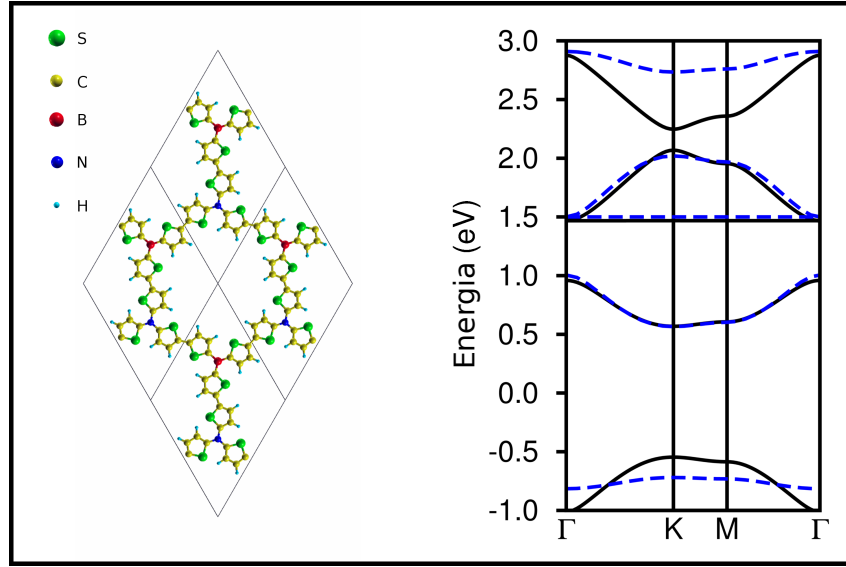


Figura 5 – Geometria otimizada da célula unitária 2x2 do COF PTh-BN e estrutura de bandas obtida via primeiros princípios (preto) e tight-binding com aproximação de primeiros vizinhos (azul). A energia de Fermi é igual a zero.

simetria de rotação C_3 para os sítios H_1 e H_2 e C_2 para os sítios K_1 , K_2 e K_3 , aos quais são consistentes com as simetrias obtidas para os COFs mostrados na figura 4. Mostraremos agora a consequência da quebra dessas simetrias na estrutura de bandas da rede KH.

Primeiramente consideraremos o caso em que $\varepsilon_{H_1} \neq \varepsilon_{H_2}$ e $\varepsilon_{K_1} = \varepsilon_{K_2} = \varepsilon_{K_3} = \varepsilon_K$. Isso mantém a simetria C_3 e quebra a simetria C_2 . Nesse caso específico com *hopping* entre primeiros vizinhos, o Hamiltoniano é resolvido analiticamente no ponto K, resultando nos autovalores

$$\lambda_1(\mathbf{K}) = \varepsilon_K \quad (3.8a)$$

$$\lambda_{2/3}(\mathbf{K}) = \frac{\varepsilon_K + \varepsilon_{H_2}}{2} \pm \sqrt{\frac{(\varepsilon_K - \varepsilon_{H_2})^2}{4} + 3t^2} \quad (3.8b)$$

$$\lambda_{4/5}(\mathbf{K}) = \frac{\varepsilon_K + \varepsilon_{H_1}}{2} \pm \sqrt{\frac{(\varepsilon_K - \varepsilon_{H_1})^2}{4} + 3t^2} \quad (3.8c)$$

Essas equações nos mostram que essa quebra de simetria resulta na abertura de gaps em ambos os pontos de Dirac em K, similar ao caso do grafeno, em que a degenerescência da última banda de valência com a primeira banda de condução no ponto de Dirac é devida à simetria entre os dois sítios da rede *honeycomb*. Note também que essa abertura de gap não é simétrica.

Como exemplo real da quebra de simetria discutida no parágrafo anterior, mostramos na figura 5 o resultado obtido via primeiros princípios para o polímero PTh conectado por átomos de N e B respectivamente nos sítios H_1 e H_2 . Isso implica na quebra de simetria C_2 do material mas mantém a simetria C_3 , correspondendo ao caso descrito anteriormente

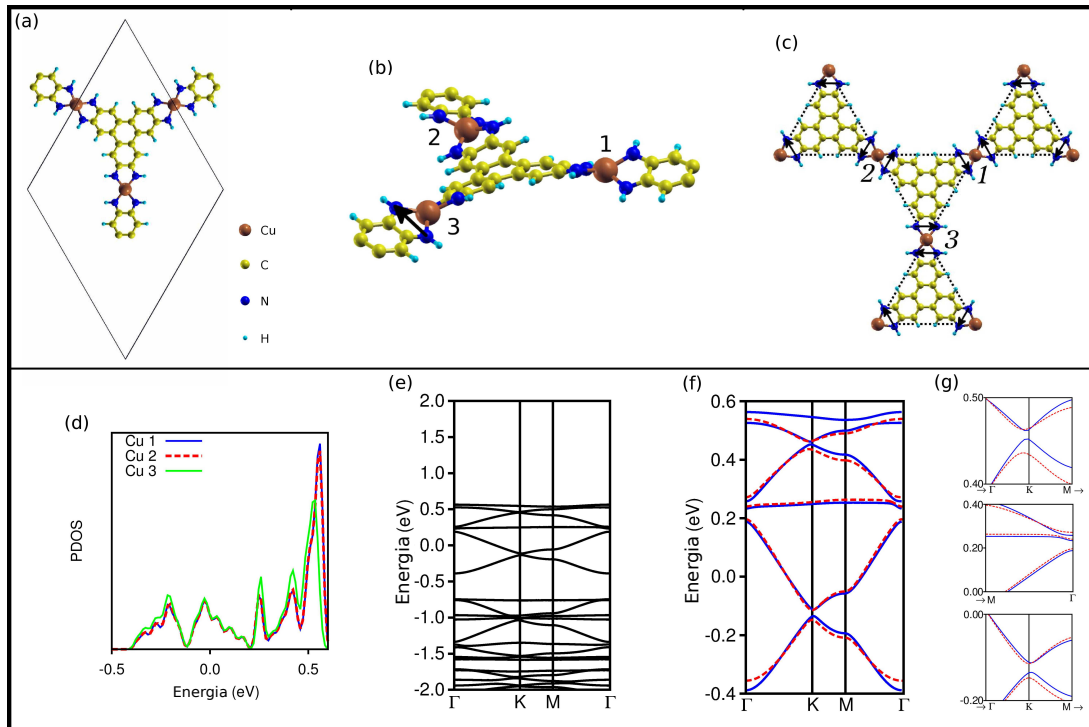


Figura 6 – (a) Vista superior da célula unitária do MOF $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ otimizado por nossos cálculos DFT. (b) Vista em perspectiva da mesma célula unitária, com os átomos de Cu rotulados de 1 a 3. As setas conectam os átomos de N ligados ao Cu 3, indicando a direção do N mais "baixo" ao N mais "alto". (c) Vista superior de uma parte maior do cristal, ainda mostrando o átomos de Cu rotulados de 1 a 3 e todas as setas que conectam os átomos de N. (d) Densidade PDOS nos três átomos de Cu. (e) Estrutura de bandas do $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ perto do nível de Fermi (igual a zero) obtido via primeiros princípios. (f) As cinco bandas mais próximas do nível de Fermi. Resultados obtidos via primeiros princípios estão em azul, e os resultados *tight-binding* estão em vermelho. (g) Vista detalhada da estrutura de bandas em intervalos menores de energia e regiões do espaço recíproco, mostrando a abertura de gaps.

para o modelo. A figura 5 mostra a abertura dos gaps nos pontos K obtidos com o cálculo de primeiros princípios. Note que as bandas obtidas via *tight-binding* concordam quantitativamente com as três primeiras bandas de condução, mas apenas uma concordância qualitativa é observada para as outras bandas.

Analisaremos agora a quebra de simetria C_3 da rede kagomé-honeycomb, ou seja, entre os sítios da rede kagome. Para isso, vamos considerar monocamadas do MOF $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$. Na figura 6 (a) apresentamos a estrutura atômica desse MOF, otimizado por nossos cálculos DFT, visto de cima. Nesse ponto de vista, a estrutura aparenta ter todas as simetrias apresentadas pela rede KH com sítios das sub-redes quimicamente equivalentes. Entretanto, como já foi obtido por Shuang Chen *et al* [33], os átomos de Cu formam ligações com os átomos de N do tipo sp_3 , o que resulta em uma pequena distorção na estrutura do cristal. Essa distorção pode ser vista com clareza nas figuras 6

(b) e (c), onde incluímos setas que apontam do nitrogênio mais “baixo” para o mais “alto” em relação ao plano do cristal. Essas setas na figura 6 (c) indicam que a estrutura não é invariante sob rotação $\pm 2\pi/3$ em torno dos sítios da sub-rede honeycomb. Considerando os átomos de Cu rotulados na figura de 1 a 3, podemos ver que a estrutura é invariante sobre rotação de $\pm\pi$ em torno de um eixo que passa pelo Cu 3 e é perpendicular ao plano do cristal. Portanto, os átomos Cu 1 e 2 são equivalente sob operações de grupo pontual, mas o átomo Cu 3 é diferente. Isso pode ser confirmado via a densidade projetada de estados (PDOS) nos átomos de Cu, apresentada na figura 6 (d). Nessa figura, vemos que os átomos Cu 1 e 2 possuem contribuições idênticas para as bandas perto do nível de Fermi, e ambas são distintas da contribuição fornecida pelo átomo Cu 3. Essa diferença também é consistente com medidas de XPS em amostras de $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$, que indicam a existência de dois átomos de Cu diferentes [24].

A existência de dois átomos distintos de Cu no $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ pode ser representado no modelo *tight-binding* considerando-se $\varepsilon_{K_3} \neq \varepsilon_{K_2}$, $\varepsilon_{K_1} = \varepsilon_{K_2}$, e $\varepsilon_{H_1} = \varepsilon_{H_2}$. Na figura 6 (e) mostramos a estrutura de bandas do $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ obtido via nosso cálculo DFT. A figura mostra claramente a estrutura de cinco bandas próximo ao nível de Fermi, como pode ser visto com mais detalhes em azul na figura 6 (f), junto ao ajuste *tight-binding* em vermelho. A última figura mostra uma boa concordância entre resultados obtidos via primeiros princípios e *tight-binding*, ambos cálculos mostrando: (i) a existência de uma dispersão na banda plana previamente obtida; (ii) abertura de gaps entre a banda plana com a próxima banda de condução no ponto Γ ; (iii) e a abertura de gap nos cones de Dirac. Os comportamentos (ii) e (iii) podem ser vistos com mais detalhes na figura 6 (g). Dada a concordância entre modelo e cálculo de primeiros princípios, e dado também que a única mudança no modelo foi escolher um valor diferente para ε_{K_3} , somos levados a conclusão de que os comportamentos (i)-(iii) são resultados da quebra de simetria entre os sítios que possuem átomos de Cu.

3.2.2 Efeitos de acoplamento spin-órbita

Espera-se que efeitos de acoplamento spin-órbita sejam mais relevantes em MOFs do que em COFs devido à existência de metais de transição na estrutura. Trabalhos teóricos anteriores já reportaram tais efeitos em diversos MOFs [16–21]. Mencionamos em particular os casos dos MOFs $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ [19] e $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ [17]. A estrutura de bandas desses dois materiais são muito semelhantes entre eles, exibindo uma estrutura de bandas kagomé acima do nível de Fermi. Sobre a inclusão de efeitos spin-órbita, gaps não triviais aparecem nos cones de Dirac, levando ao aparecimento de estados topológicos nas bordas semelhantes aqueles previstos para o grafeno [36], mas com *gaps* mais expressivos devido à forte interação spin-órbita.

Neste item, vamos focar na estrutura eletrônica do $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, um material que já

foi sintetizado experimentalmente na forma de monocamada [25]. A geometria otimizada do $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ é mostrada na figura 7 (a), onde obtemos uma estrutura planar que possui a simetria da rede *kagomé-honeycomb*, com os átomos de Ni localizados nos sítios da sub-rede *kagomé* e as estruturas orgânicas localizadas nos sítios da sub-rede *honeycomb*. A estrutura de bandas, obtidas via funcionais PBE e HSE06 com inclusão dos termos de acoplamento spin-órbita são mostrados nas figuras 7 (b) e (c). Essas figuras mostram uma forte dependência qualitativa e quantitativa da estrutura de bandas com o funcional escolhido, especialmente para as bandas de valência. A última banda de valência obtida via cálculo PBE é dispersiva, enquanto a obtida via HSE06 é plana (resultados similares foram obtidos para o $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$). O funcional PBE prevê um gap indireto de 85 meV para o $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, enquanto que o funcional HSE06 prevê um gap direto quase três vezes maior (230 meV) no ponto Γ . O gap induzido por spin-órbita no ponto de Dirac entre a primeira e segunda banda de condução é semelhante para os dois funcionais (14 meV). O cálculo HSE06 prevê um gap duas vezes maior (30 meV) no ponto de Dirac abaixo da energia de Fermi, indicando uma assimetria elétron-buraco para o acoplamento spin-órbita nos pontos de Dirac. A projeção das funções de onda nos orbitais d dos átomos de Ni calculados com ambos funcionais mostram que a contribuição desses orbitais para a última banda de valência no ponto Γ é nulo, explicando a não abertura de gap devido a acoplamento spin-órbita. Além disso, a projeção calculada via HSE06 mostra uma contribuição maior dos orbitais d no ponto de Dirac das banda de valência do que nas bandas de condução, explicando a assimetria da abertura de gaps devido à inclusão de efeitos spin-órbita.

A rica fenomenologia obtida para o $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, descrita no parágrafo anterior, assim como a magnitude desses efeitos, indicam a importância da interação spin-orbita neste material. De acordo com isso, incluímos no Hamiltoniano do modelo *tight-binding* um termo intrínseco de spin-órbita introduzido por Kane e Mele [36], seguindo uma proposta feita por Haldane [79],

$$\mathcal{H}_{SO} = \pm i \sum_{ij} p_{ij} c_i^\dagger (\vec{\sigma} \cdot \vec{v}_{ij}) c_j. \quad (3.9)$$

Nesta equação, p_{ij} é a intensidade do acoplamento spin-órbita, $\vec{\sigma}$ são as matrizes de Pauli, i e j conectam segundos vizinhos e $\vec{v}_{ij} = \vec{d}_{kj} \times \vec{d}_{ik}$ representa o produto vetorial entre vetores unitários ao longo dos segundos vizinhos i e j conectados pelo sítio k. Esse termo foi incluído no Hamiltoniano seguindo dois procedimentos diferentes. No primeiro procedimento, o qual chamamos de procedimento convencional, o Hamiltoniano total é dado pela soma $\mathbf{H}_0 + \mathbf{V} + \mathbf{H}_{SO}$, onde \mathbf{H}_{SO} é o termo Kane-Mele intrínseco, o qual na

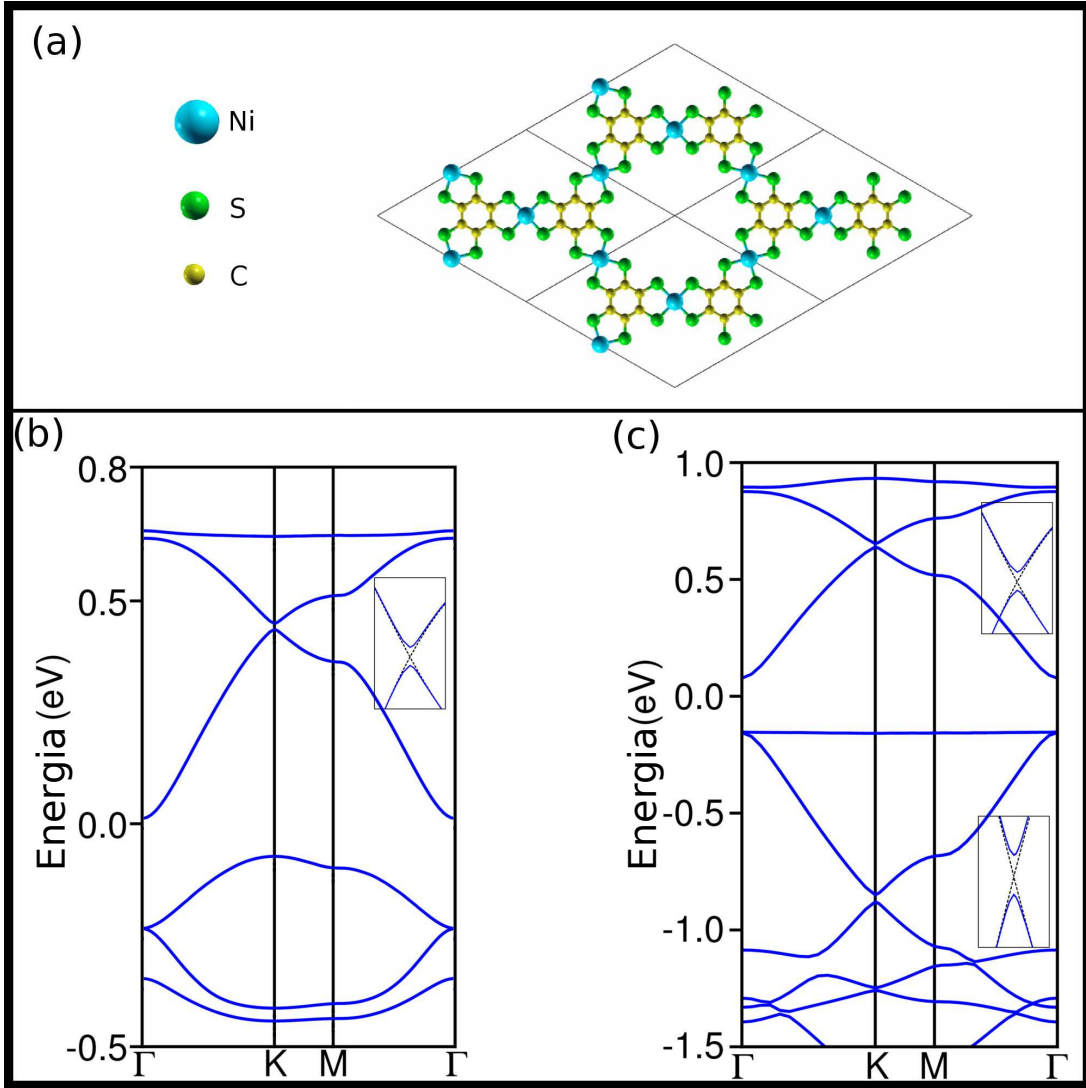


Figura 7 – (a) Geometria otimizada da célula unitária 2x2 do MOF Ni₃C₁₂S₁₂. (b) e (c) mostram as estruturas de bandas obtidas via primeiros princípios com os funcionais PBE e HSE06, respectivamente. Vista detalhada dos cones de Dirac, mostrado em um intervalo de energia de 0,1 eV. A energia de Fermi é igual a zero no dois casos.

base *tight-binding* é dado por

$$\mathbf{H}_{SO} = \pm 2ip \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_1 & -C_2 & 0 \\ 0 & -C_1 & 0 & C_3 & 0 \\ 0 & C_2 & -C_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

onde C_i tem o mesmo significado da equação (3.5). Essa mesma expressão é obtida com o Hamiltoniano proposto por Tang *et al* [80].

Este procedimento convencional é adequado em casos que todos os orbitais contribuem igualmente para o acoplamento spin-órbita. Entretanto, esse não é o caso do

presente Hamiltoniano, visto que os sítios que possuem o metal de transição contribuem primordialmente para esse acoplamento. De acordo com isso, propomos um procedimento alternativo, o qual chamamos de procedimento ponderado, para incluir o termo de Kane e Mele no Hamiltoniano *tight-binding*. Neste procedimento, definimos o Hamiltoniano \mathbf{H}_{WSO} , em termos do conjunto de funções base $\{\psi\}$ de \mathbf{H}_0 , como

$$\langle \psi_i | \mathbf{H}_{WSO} | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \mathbf{H}_{SO} | \psi_j \rangle \langle \psi_i | m \rangle \langle m | \psi_j \rangle, \quad (3.11)$$

onde $\langle m | \psi_j \rangle \equiv m_j$ é a projeção de $|\psi_j\rangle$ em todos os sítios que contém metal de transição. Com $\epsilon_i^0(\vec{k})$ sendo os autovalores de \mathbf{H}_0 , obtemos nessa base

$$H_{ij}(\vec{k}) = \delta_{ij} \epsilon_i^0(\vec{k}) + \langle \psi_i | \mathbf{H}_{SO} | \psi_j \rangle m_i^*(\vec{k}) m_j(\vec{k}), \quad (3.12)$$

que pode agora ser diagonalizado. Por motivos práticos, aproximaremos m_j por $\sqrt{N(m_j)}$ onde $N(m_j)$ é a norma das funções de onda de Kohn-Sham projetadas no metal de transição calculadas via primeiros princípios.

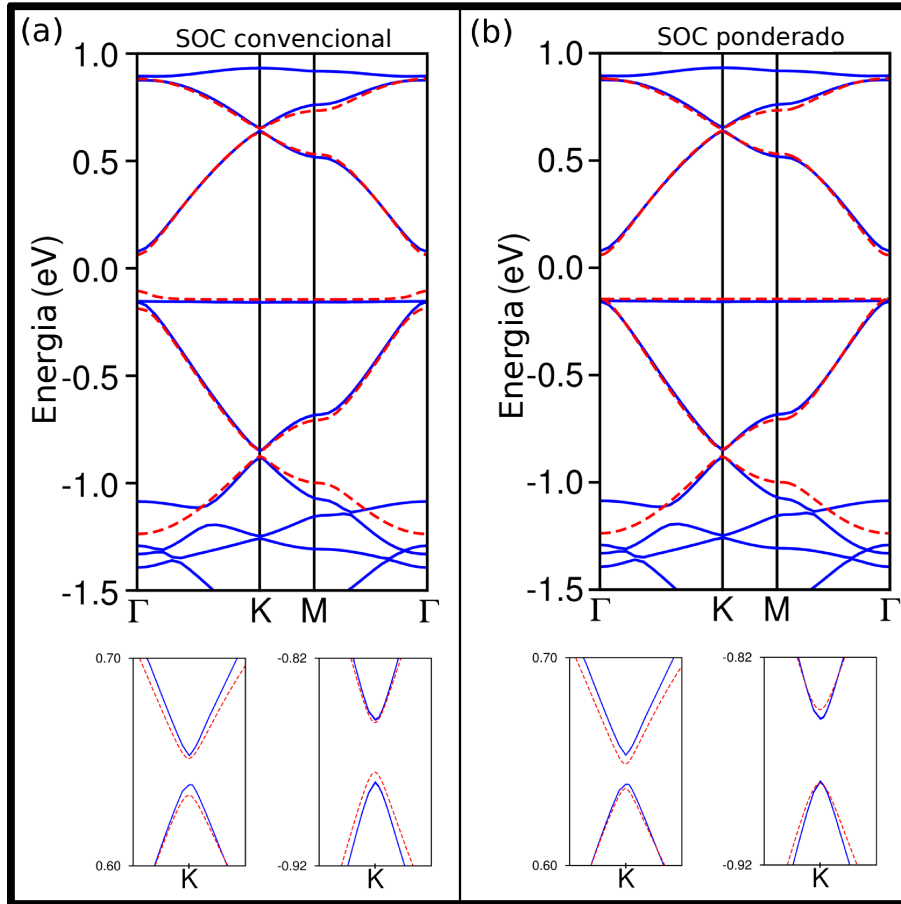


Figura 8 – (a) e (b): Estrutura de bandas do MOF $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ calculados com os procedimentos convencional e ponderado, respectivamente, com vista detalhada das bandas próximas aos cones de Dirac. Linhas azuis: resultado DFT obtido com o funcional HSE06. Linhas vermelhas: resultado obtido via *tight-binding*.

Os efeitos de inclusão do acoplamento spin-órbita considerando os dois procedimentos são mostrados nas figuras 8 (a) and (b), respectivamente. O procedimento convencional

apresenta um gap entre as duas últimas bandas de valência no ponto Γ , e esse comportamento não é observado no cálculo de primeiros princípios. Em contraste, o Hamiltoniano spin-órbita ponderado prediz de forma correta a quase-degenerescência nesse ponto. Isto se dá origem na pouca contribuição de metais de transição perto do ponto Γ da última banda de valência (plana). Com respeito aos pontos K, as figuras 8 (a) and (b) mostram que ambos procedimentos apresentados neste trabalho apresentam uma boa descrição dos pontos de Dirac, incluindo a assimetria dos gaps.

3.3 Conclusões

Neste capítulo, mostramos que o Hamiltoniano *tight-binding* com apenas um orbital por sítio da rede proposta KH reproduz com eficiência as principais características da estrutura eletrônica de diversos COFs e MOFs 2D. O Hamiltoniano foi utilizado para ajustar a estrutura de bandas desses materiais obtidas via cálculos de primeiros princípios, e mostrou uma grande concordância qualitativa e quantitativa quando *hopping* de até segundos vizinhos foi considerado. Via ajuste dos parâmetros que descrevem as integrais de *hopping* e a ocupação das bandas, o modelo foi capaz de reproduzir os cinco tipos básicos de estruturas apresentadas pelos COFs e MOFs 2D: (i) metálico, (ii) tipo grafeno, (iii) grafeno com gap, e semicondutor com a banda plana sendo a (iv) última banda de valência ou (v) a primeira banda de condução. Além disso, o modelo também consegue descrever os efeitos de quebra de simetria através da abertura de *gaps* de redes 2D específicas. Por último, os efeitos da inclusão do acoplamento spin-órbita também foram estudados para o MOF $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ via modelo e cálculos de primeiros princípios. Neste caso, mostramos que o modelo pode descrever bem a estrutura eletrônica desse MOF se considerarmos as diferentes contribuições de cada tipo de átomo nas bandas do material.

4 A classe de MOFs $M_3(\text{THT})_2$

Neste capítulo, abordamos a estrutura eletrônica da classe de MOFs $M_3(\text{THT})_2$, onde o acoplamento spin-órbita é considerado em todos os cálculos. Consideramos os metais de transição $M = \text{Ni}$, que foi sintetizado na forma 2D em substratos de SiO_2 [31], $M = \text{Pt}$, sintetizado apenas na forma bulk [32], e as novas propostas Cu e Au , que são escolhas possíveis para o design de novos materiais com novas propriedades [19, 33, 34]. Além disso, como já foi mostrado anteriormente para o $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, mostramos que a inclusão parcial de termos exatos de troca pode levar a mudanças quantitativas e até mesmo qualitativas significantes nas estruturas eletrônicas desses materiais próximo ao nível de Fermi. Esta mudança irá depender da contribuição de orbitais do tipo d para as bandas próximas ao nível de Fermi já que, nesse tipo de orbital, o efeito de autointeração inerente ao método DFT é mais intenso devido à maior localidade dos elétrons.

4.1 Metodologia de primeiros princípios

Neste capítulo, a metodologia utilizada para os cálculos de primeiros princípios é baseada na teoria DFT implementada no código SIESTA [71]. Utilizamos a aproximação do gradiente generalizado, onde o funcional de troca e correlação é parametrizado na forma Perdew-burke-Ernzerhof (PBE) [26]. Os elétrons da camada de valência de cada átomo foram representados por pseudo potenciais de norma conservada na forma não local de Kleinman-Bylander [77], onde consideramos apenas a parte relativística escalar. Já que todas as estruturas aqui são 2D, adicionamos um vácuo de 20Å entre as camadas para evitar interações espúrias entre elas. Para otimização de geometrias, relaxamos as estruturas até que a magnitude da maior força agindo nos átomos era menor do que $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$. Neste caso, a amostragem da zona de Brillouin foi feita com o *kgrid* de $4 \times 4 \times 1$ via esquema de Monkhorst-Pack [78].

Nesta parte do trabalho, todas as estruturas de bandas foram calculadas considerando a interação spin-órbita. Para isso, utilizamos a metodologia DFT implementada no código VASP [73, 74], onde as geometrias utilizadas foram as relaxadas pelo método descrito no parágrafo anterior. Além disso, também fizemos cálculos no VASP considerando dois tipos de funcionais diferentes: o PBE, descrito no parágrafo anterior, e o HSE06, que considera a inclusão de termos de correlação exatos no potencial de troca e correlação [27–29]. Nesta metodologia, os pseudo potenciais são descritos pelo método projetor de onda aumentada (PAW). A amostragem da BZ foi realizada por um *kgrid* de $8 \times 8 \times 1$ para o cálculo das estruturas de bandas com o funcional PBE, e $2 \times 2 \times 1$ com o funcional HSE06, onde em ambos casos foram considerados o esquema de Monkhorst-Pack. Em ambos os

casos, utilizamos um *cutoff* de energia de 300 eV.

4.2 Propriedades eletrônicas dos MOFs $M_3(\text{THT})_2$

No MOF $M_3(\text{THT})_2$, os monômeros conjugados THT se ligam através de metais de transição, representado pela letra M na figura 9 (a). Sua célula unitária é planar, com os átomos M adotando o padrão da rede kagomé. As geometrias otimizadas para M= Ni, Pt, Cu e Au obtidos via cálculos de primeiros princípios são mostrados nas figuras 9 (b), (c), (d) e (e), respectivamente. Para esses quatro materiais, as ligações de C-H medem 1.10 Å, enquanto que as ligações de C-C variam entre 1.41 and 1.47 Å, muito semelhante aos comprimentos de ligação do grafeno [81]. Para M= Ni e Pt, as ligações de C-S medem 1.74 Å, e são ligeiramente maiores (1.75 Å) para M= Cu e Au. O comprimento de ligação Pt-S obtido no nosso cálculo (2.30 Å) é ligeiramente menor do que o valor obtido experimentalmente (2.36 Å). Os comprimentos das ligações Ni-S, Cu-S e Au-S são 2.16, 2.21 e 2.36 Å, respectivamente. Todos os parâmetros de rede obtidos são da ordem de 20 Å, e estão de acordo com os resultados experimentais para M= Ni e Pt. Especialmente para M= Pt, o parâmetro de rede experimental reportado é de 23.29 Å, que é ligeiramente menor que o valor encontrado por nós (23.80 Å). Os metais de transição adotam hibridização do tipo dsp^2 , de maneira similar a diversos outros tipos de MOFs reportados anteriormente com diferentes aglomerados orgânicos [17–19, 21]. Entretanto, nosso resultado para M= Cu é diferente do obtido para o MOF 2D $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$, onde os átomos de Cu adotam hibridização do tipo sp^3 , resultando em uma rede distorcida.

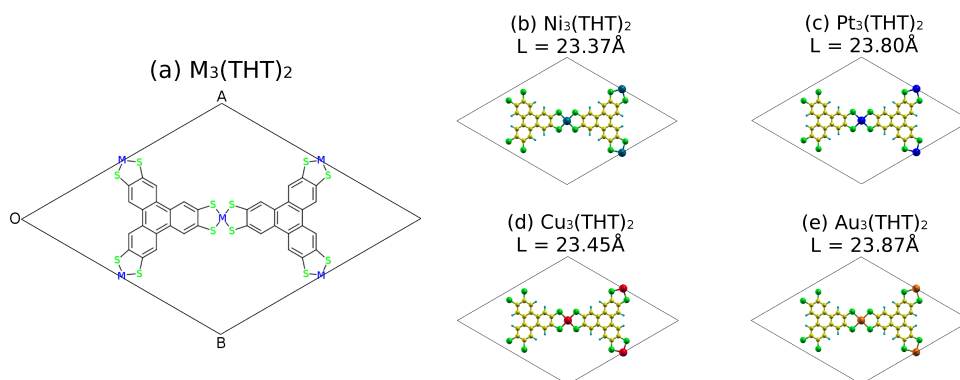


Figura 9 – (a) Representação esquemática da célula unitária do MOF 2D $M_3(\text{THT})_2$, onde os vetores de rede coincidem com os segmentos de linha OA e OB. Em (b)-(e) mostramos as geometrias otimizadas obtidas com M= Ni, Pt, Cu e Au, respectivamente, e o valor do parâmetro de rede L obtido para cada caso.

Sobre as propriedades eletrônicas dos MOFs $M_3(\text{THT})_2$, vamos considerar primeiramente as estruturas com M= Ni e Pt. As estruturas de bandas desses MOFs são mostrados nas figuras 10 (a) e (b). Nós utilizamos dois funcionais diferentes para o funcional de troca-

correlação: PBE e HSE06. Todos os cálculos foram realizados considerando-se interação spin-órbita. Esses resultados mostram que ambos materiais são semicondutores, com uma dependência muito forte das bandas de valência com o funcional utilizado, e as bandas de condução se assemelham às três bandas obtidas com o modelo *tight-binding* para uma rede kagomé, como já foi mostrado por Zhang *et al* [22] para a rede $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$. Esse trabalho também mostra que efeitos SOC levam a estados não triviais não topológicos nas bandas de condução, e que a dopagem eletrostática do $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ por dois elétrons por célula unitária mantém a estrutura kagomé intacta e leva a energia de Fermi para o gap no ponto de Dirac, indicando uma transição isolante-trivial \rightarrow isolante spin-Hall quântico. Nosso resultado para o $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ obtido com o funcional HSE06 mostra valores maiores para os *gaps* induzidos via interação SOC - um aumento de 30% no ponto K e de 44% no ponto Γ - sugerindo estados não triviais mais robustos. Ambos funcionais levam a aberturas de *gap* semelhantes no espectro kagomé para $M = \text{Ni}$.

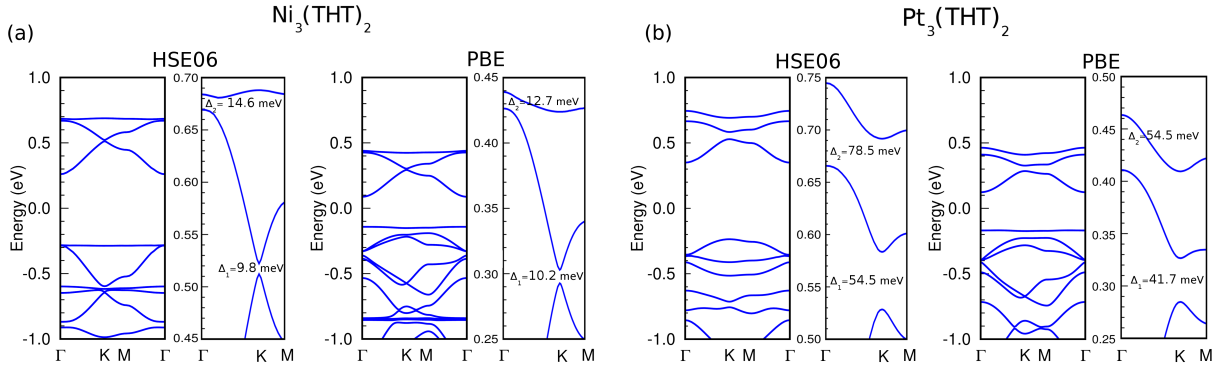


Figura 10 – Estruturas de bandas dos MOFs (a) $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ e (b) $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ obtidos com os funcionais PBE e HSE06 considerando efeitos do acoplamento spin-órbita.

Como mencionamos no parágrafo anterior, as bandas de valência dos MOFs $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ e $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ dependem fortemente do potencial de troca-correlação adotado. Os resultados PBE são muito semelhantes entre si, onde uma banda pouco dispersiva e isolada aparece como a última banda de valência. Em contraste, resultados HSE06 mostram a última banda de valência do $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ sendo dispersiva, levando a um gap indireto de 587 meV, menor que o gap direto de 704 meV. A última banda de valência do $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ calculado com HSE06 é plana, e possui uma degenerescência no ponto Γ . Além disso, as últimas bandas de valência obtidas via HSE06 possuem gaps induzidos por SOC no ponto Γ , que são 2 meV para $M = \text{Ni}$ e 15 meV para $M = \text{Pt}$.

Esse forte efeito do potencial de troca-correlação nas bandas de valência do $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ e do $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ afeta também as respectivas funções de onda. Como um exemplo de tal efeito, mostramos nas figuras 11 (a) e (b) o peso da projeção das funções de onda (em pontos k selecionados) nos orbitais $\text{Ni } 3d$ e $\text{Pt } 5d$, respectivamente, também calculados com os funcionais PBE e HSE06. A figura 11 (a) mostra uma forte dependência

das projeções do orbital Ni 3d com o funcional, mostrando que esse orbital possui grande contribuição para as bandas próximas do nível de Fermi, quando comparados com os resultados HSE06. Esse efeito é menor para o $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$. Como uma possível explicação para esse comportamento, nós mencionamos que o funcional HSE06 deve apresentar menor auto-interação que o funcional PBE semilocal, devido a inclusão dos termos exatos de troca-correlação. Tal redução de auto-interação resultaria num deslocamento negativo dos autovalores dos orbitais localizados, em relação aos delocalizados.

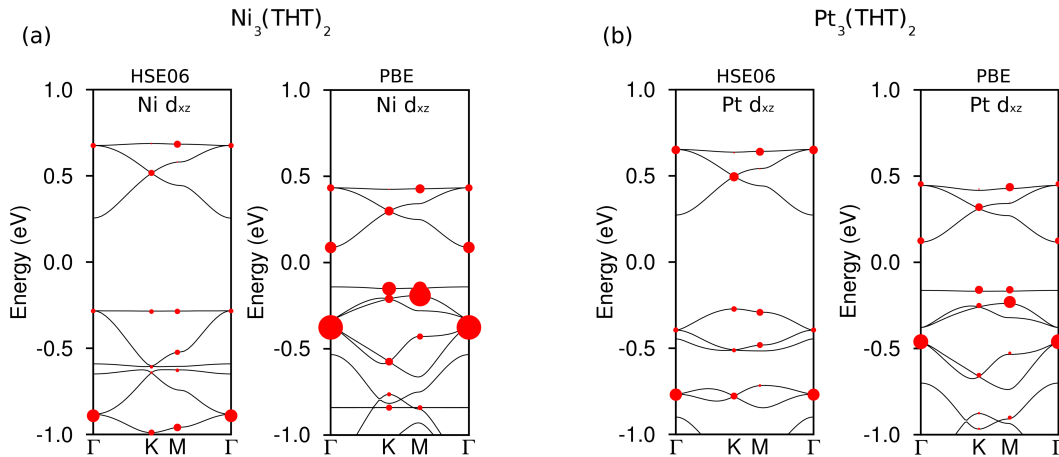


Figura 11 – Peso das projeções das funções de onda no orbital d_{xz} perto do nível de Fermi para $M = \text{Ni}$ (a) e Pt (b) calculados com os funcionais PBE e HSE06 sem considerar efeitos de spin-órbita.

Vamos agora considerar as propriedades eletrônicas dos MOFs 2D $\text{Cu}_3(\text{THT})_2$ e $\text{Au}_3(\text{THT})_2$. As figuras 12 (a) e (b) mostram que ambos materiais são metálicos com espectro do tipo kagomé próximo ao nível de Fermi, semelhante às bandas de condução do $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ e $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$. Diferentemente do $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ e $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$, os efeitos do potencial de troca-correlação na estrutura eletrônica do $\text{Cu}_3(\text{THT})_2$ e $\text{Au}_3(\text{THT})_2$ são menores, levando a resultados semelhantes independentemente do funcional (PBE ou HSE06). Esse resultado é sustentado pelo fato de que os estados eletrônicos desses MOFs apresentam contribuições muito pequenas dos orbitais d_{yz} e d_{xz} dos átomos de Cu e Au, que são orbitais totalmente ocupados em cálculos atômicos. Na figuras 13 (a) e (b) mostramos explicitamente a contribuição do orbital d_{xz} próximo ao nível de Fermi para $M = \text{Cu}$ e Au , calculados via PBE e HSE06. Note que a escala da figura 13 foi multiplicada por cinco em relação a escala utilizada para $M = \text{Ni}$ e Pt na figura 11. Essas pequenas contribuições dos átomos mais pesados levam a menores *gaps* induzidos devido à interações SOC, comparado aos resultados obtidos para $M = \text{Ni}$ e Pt .

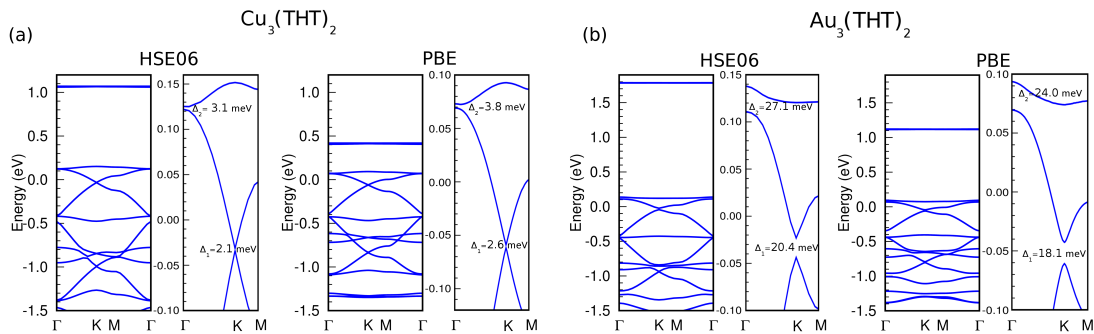


Figura 12 – Estruturas de bandas dos MOFs (a) $\text{Cu}_3(\text{THT})_2$ e (b) $\text{Au}_3(\text{THT})_2$ obtidos com os funcionais PBE e HSE06 considerando efeitos do acoplamento spin-órbita.

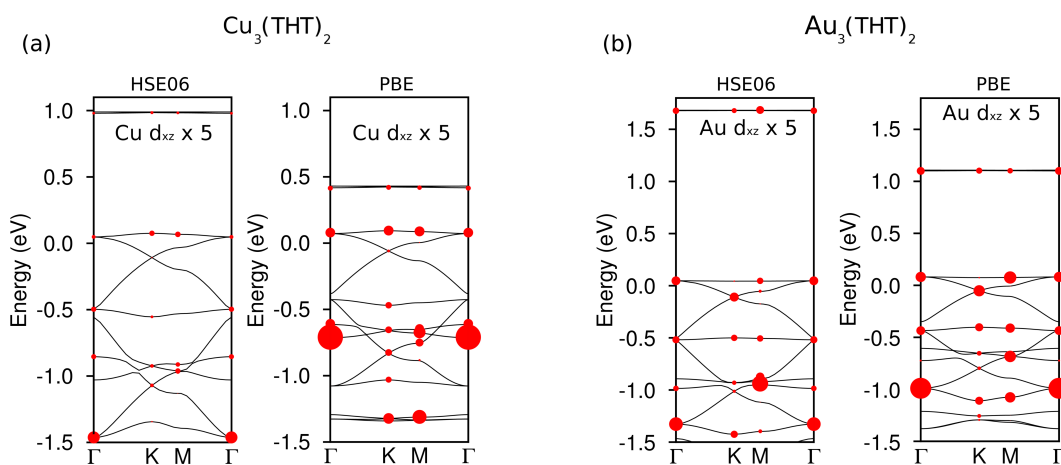


Figura 13 – Peso das projeções das funções de onda no orbital d_{xz} perto do nível de Fermi para $M = \text{Cu}$ (a) e Au (b) calculados com os funcionais PBE e HSE06 sem considerar efeitos de spin-órbita. Note que a escala dos pesos foi multiplicada por cinco em relação à escala usada para $M = \text{Ni}$ e Pt na figura 11.

4.3 Conclusões

Neste capítulo, mostramos que a inclusão parcial de termos de troca exatos é essencial para uma descrição quantitativa, e até mesmo qualitativa, da estrutura eletrônica dos MOFs $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ e $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$: sob essa modificação nos cálculos, o *gap* fundamental desses materiais dobra de tamanho, enquanto que alguns *gaps* induzidos por acoplamento spin-órbita aumentam até 44%. Nestes casos, as últimas bandas de valência desses materiais são extremamente afetadas pela inclusão dos termos exatos. Em contrapartida, as estruturas de bandas dos MOFs metálicos $\text{Cu}_3(\text{THT})_2$ e $\text{Au}_3(\text{THT})_2$ são bem descritas sem a inclusão desses termos adicionais. Concluímos que essa dependência advém das contribuições dos metais de transição de cada MOF para as respectivas estruturas de bandas próximas ao nível de Fermi: os átomos de Ni e Pt apresentam contribuições significativas para essas bandas, em relação aos átomos de C e S que compõem o material, enquanto que essa contribuição não é observada para os átomos de Cu e Au .

5 Isolantes Topológicos 2D

O efeito Hall [82] remonta a experimentos realizados em 1879 por Edwin Hall. Nestes experimentos, Hall descobriu que se uma fina chapa de ouro é submetida a um campo magnético B perpendicular a seu plano, uma corrente elétrica I fluindo ao longo da chapa causa uma queda de tensão na direção perpendicular ao campo magnético e à corrente. Isso acontece porque partículas carregadas em movimento em um campo magnético são desviadas lateralmente, como pode ser visto na figura 14 (a), causando acúmulo de cargas em um dos lados da chapa de ouro e, conseqüentemente, a queda de tensão V_H , chamada de tensão Hall. Associada à tensão Hall podemos também definir a resistividade Hall ρ_H (ou a condutância Hall σ_H) aplicando-se a lei de Ohm. Hall também mostrou que ρ_H possui um comportamento linear com respeito ao campo magnético aplicado.

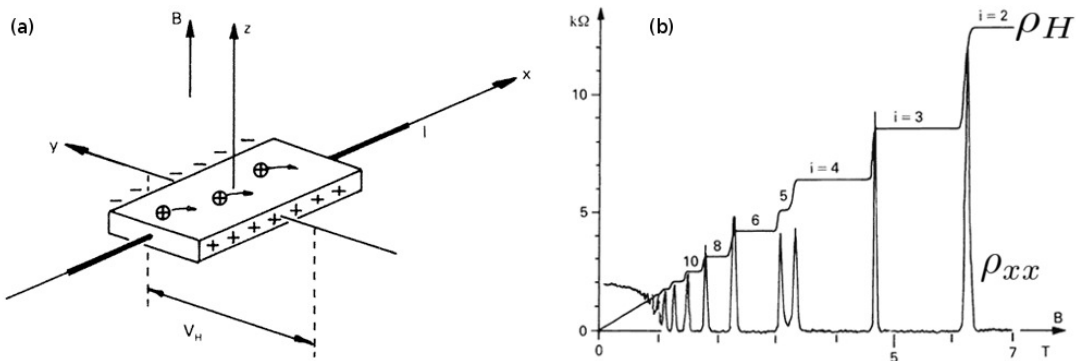


Figura 14 – Em (a) está um esquema experimental para a realização do efeito Hall. Em (b) está o gráfico das resistividades ρ_H e ρ_{xx} . Imagens extraídas da referência [83]

Os experimentos de Hall foram realizados a temperatura ambiente e com campos magnéticos moderados, em geral menores que $1T$. Cerca de 100 anos depois, pesquisadores estudaram o efeito Hall em amostras que possuem elétrons com alta mobilidade ao longo de uma superfície, ou seja, pode-se considerar que o movimento dos elétrons se dá completamente num plano 2D. Além disso, foram consideradas condições extremas de baixas temperaturas (apenas alguns graus acima do zero absoluto) e campos magnéticos de até $30 T$ [84]. Nestas condições, os resultados experimentais mostraram que a resistividade (bem como a condutividade) passa a ter um comportamento de degrau com respeito ao campo magnético. A altura de cada degrau de resistividade é dada pela constante física h/e^2 dividida pelo inteiro i , como é mostrado na figura 14 (b). Além disso, note que em cada plateau de ρ_H , a resistividade longitudinal ρ_{xx} se torna nula, indicando que há canais de condução balísticos na amostra. Pela descoberta deste efeito, denominado de efeito

Hall quântico inteiro (IQHE, *integer quantum Hall effect*), em 1980, von Klitzing [84] foi laureado com o prêmio Nobel de 1985.

Um grande problema envolvendo a realização experimental do IQHE do modo que foi mencionado até agora é a sua demanda experimental: campos magnéticos muito intensos e baixíssimas temperaturas. Com isso em mente, Haldane propôs em 1988 [79], muito antes da descoberta dos isolantes topológicos, um modelo envolvendo a rede honeycomb do até então hipotético grafeno. Com esse modelo, Haldane mostra que, sem a necessidade de um campo magnético global, fitas deste hipotético material também possuiriam canais balísticos nas bordas. Mais tarde, em 2005, logo depois da descoberta do grafeno [85], Kane e Mele mostram que o efeito descrito pelo modelo de Haldane poderia ocorrer no próprio grafeno simplesmente incluindo-se um termo de acoplamento spin-órbita no Hamiltoniano *tight-binding* para o grafeno [36]. Neste caso, o momento linear dos elétrons movendo-se pelos canais balísticos é acoplado ao seu respectivo spin, dando origem ao efeito visto na figura 15. Esta foi a primeira proposta de um material isolante topológico, exibindo esse efeito que foi chamado de efeito quântico Hall de spin (QSHE, *quantum spin Hall effect*). Geralmente, os isolantes topológicos também são chamados, em inglês, de *quantum spin Hall insulators* (QSHI).

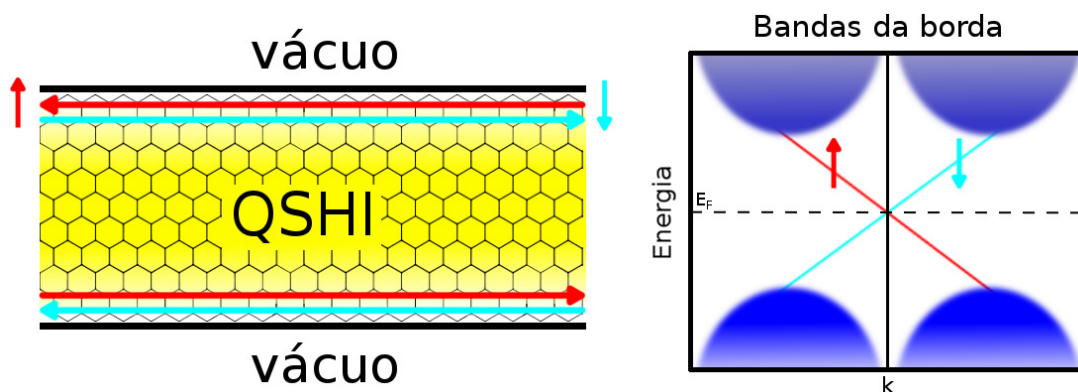


Figura 15 – Figura esquemática do QSHE no grafeno, como proposto por Kane e Mele. Na fita de grafeno a esquerda, elétrons com spins opostos viajam pelas bordas zig-zag em direções opostas. Na estrutura de bandas a direita, um par extra de estados aparece cruzando o nível de Fermi E_F , conectando as bandas do sistema infinito, em azul.

Os isolantes topológicos recebem este nome porque os estados eletrônicos que geram o espaço de Hilbert possuem uma topologia não trivial descrita por um invariante topológico. Essa descrição topológica vem dos pesquisadores Thouless, Kohmoto, Nightingale e Nijs (TKNN) [86], que mostraram que a condutividade é quantizada em termos de um invariante topológico através da fórmula de Kubo. Por esta contribuição, Thouless e Haldane foram laureados com o prêmio Nobel de 2016.

Um exemplo clássico de invariante topológico é obtido pelo teorema de Gauss-

Bonnet [87], que mostra que existe uma relação entre a integral de superfície da curvatura gaussiana K feita sobre a superfície de um objeto M :

$$\int_M K dA = 2 - 2g \quad (5.1)$$

O resultado desta integral envolve o chamado genus (g), também chamado de número de enrolamento, que classifica as superfícies por sua topologia. Dessa forma, como visto na figura 16, uma laranja e uma rosquinha possuem $g = 0$ e $g = 1$, respectivamente, e não existe uma transformação que leve a superfície de cada objeto na outra sem que haja um rompimento ou colagem. Por outro lado, o doughnut e a caneca possuem o mesmo genus, implicando que tal transformação, dita suave, existe.



Figura 16 – A laranja e a rosquinha representam duas superfícies que diferem topologicamente por seu genus. Já a caneca possui o mesmo genus que a rosquinha, implicando que as suas superfícies são topologicamente equivalentes

Neste capítulo, primeiramente introduziremos algumas quantidades físicas necessárias no contexto da fenomenologia de isolantes topológicos na seção 5.1. Na seção 5.2 apresentamos o argumento de Laughlin, necessário para a derivação da formulação TKNN mostrada em 5.3. Na seção 5.4, discutiremos o modelo proposto por Haldane, e o modelos de Kane e Mele para o grafeno. Já nas seções 5.5 e 5.6, iremos mostrar como obter os invariantes topológicos no contexto de cálculos *ab initio*.

5.1 Conexão e curvatura de Berry e número de Chern

Considere um sistema com Hamiltoniano $H[\mathbf{R}(t)]$ que dependa do parâmetro \mathbf{R} que, por sua vez, depende do tempo t . Supondo que o sistema passa por uma transformação adiabática com o passar do tempo, o estado fundamental $|\psi_n[\mathbf{R}(0)]\rangle$ depois de um tempo t decorrido será [88]

$$|\psi_n[\mathbf{R}(t)]\rangle = e^{i\phi(t)} |\psi_n[\mathbf{R}(0)]\rangle. \quad (5.2)$$

Para este estado, podemos escrever a seguinte equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{ e^{i\phi(t)} |\psi_n[\mathbf{R}]\rangle \} = H[\mathbf{R}(t)] e^{i\phi(t)} |\psi_n[\mathbf{R}]\rangle. \quad (5.3)$$

Multiplicando-se tudo por $\langle \psi_n[\mathbf{R}] | e^{-i\phi(t)}$, ficamos com

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = i \langle \psi_n[\mathbf{R}] | \nabla_{\mathbf{R}} | \psi_n[\mathbf{R}] \rangle \cdot \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R} - \frac{1}{\hbar} E_n(\mathbf{R}), \quad (5.4)$$

onde $E_n(\mathbf{R})$ é a autoenergia do sistema no dado tempo t . Integrando essa última equação, temos que

$$\phi(t) - \phi(0) = \underbrace{\int_{\mathbf{R}(0)}^{\mathbf{R}(t)} \langle \psi_n | i \nabla_{\mathbf{R}} | \psi_n \rangle \cdot d\mathbf{R}}_{\text{fase geométrica}} - \underbrace{\frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' E(t')}_{\text{fase dinâmica}}, \quad (5.5)$$

onde separamos as contribuições para a fase total em fase geométrica e dinâmica. Para a fase geométrica, vamos definir a conexão de Berry $\mathbf{A} \equiv \langle \psi_n | i \nabla_{\mathbf{R}} | \psi_n \rangle$. Se considerarmos outra fase arbitrária na função de onda $|\psi'_n\rangle = e^{-i\beta(\mathbf{R})}$ além da fase adquirida pelo processo adiabático, temos que

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= i \langle \psi'_n | \nabla_{\mathbf{R}} | \psi'_n \rangle = i \langle \psi_n | e^{i\beta(\mathbf{R})} \nabla_{\mathbf{R}} e^{-i\beta(\mathbf{R})} | \psi'_n \rangle \\ &= i \langle \psi_n | \nabla_{\mathbf{R}} | \psi_n \rangle + \nabla_{\mathbf{R}} \beta \\ &= \mathbf{A} + \nabla_{\mathbf{R}} \beta, \end{aligned} \quad (5.6)$$

ou seja, a conexão de Berry não é invariante sob uma mudança de calibre.

Vamos considerar agora que o processo adiabático seja cíclico, ou seja, o parâmetro dependente do tempo $\mathbf{R}(t)$ irá voltar nele mesmo após o período T . Para isso, podemos escolher um caminho fechado γ . Neste caso a fase dinâmica será nula e a fase geométrica será a integral de linha da conexão de Berry. Utilizando o teorema de Stokes, podemos transformar a integral de linha em uma integral de superfície da seguinte forma

$$\phi_\gamma = \oint_\gamma \mathbf{A} \cdot d\mathbf{R} = \int_\Gamma \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A} dS^2 = \int_\Gamma \mathbf{F} dS^2, \quad (5.7)$$

onde $\mathbf{F} = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}$ é a curvatura de Berry. Basicamente falando, a fase geométrica é dada pelo fluxo da curvatura de Berry na superfície Γ . Note que a curvatura de Berry é invariante sobre uma escolha de calibre na conexão de Berry, ou seja, a seguinte transformação na conexão de Berry não afetará a curvatura de Berry

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= \mathbf{A} + \nabla_{\mathbf{R}} \beta \\ \mathbf{F} &= \nabla \times \mathbf{A}' = \nabla \times \mathbf{A}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Essas definições são muito semelhantes às definições de campo magnético e potencial vetor do eletromagnetismo clássico, onde a curvatura de Berry é análogo ao campo magnético e é a quantidade que possui realidade física, como veremos nas próximas seções. Tanto o potencial vetor como a conexão de Berry podem ser considerados artifícios matemáticos, já que não são quantidades definidas unicamente.

Para mostrar qual será o ganho de fase da função de onda após passar por um processo adiabático cíclico, vamos separar a superfície de integração Γ em duas partes Γ_1

e Γ_2 . Assim

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma} \mathbf{F} dS^2 &= \int_{\Gamma_1} \mathbf{F} dS^2 + \int_{\Gamma_2} \mathbf{F} dS^2 \\ &= \oint_{\gamma_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{R} + \oint_{\gamma_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{R}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

onde os caminhos γ_1 e γ_2 são os mesmos na borda da superfície e possuem direções opostas $\gamma_1 = -\gamma_2$. Portanto, a integral da curvatura de Berry será

$$\int_{\Gamma} \mathbf{F} dS^2 = \oint_{\gamma_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{R} - \oint_{\gamma_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{R} = 0 \quad (5.10)$$

sempre que for possível definir uma conexão de Berry \mathbf{A} em toda a superfície.

Vamos supor agora que não seja possível definir uma conexão de Berry suave em toda a superfície de integração devido à alguma singularidade. Devemos então dividir a superfície em duas e considerar a definição de duas conexões de Berry suaves \mathbf{A}_1 e \mathbf{A}_2 em cada subdivisão da superfície. Assim, a integral da curvatura de Berry será

$$\int_{\Gamma} \mathbf{F} dS^2 = \oint_{\gamma_1} (\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_2) \cdot d\mathbf{R}. \quad (5.11)$$

Note que a diferença entre \mathbf{A}_1 e \mathbf{A}_2 será obviamente oriunda de uma escolha de gauge $\mathbf{A}_1 = \mathbf{A}_2 + \nabla_{\mathbf{R}}\varphi$, já que ambas conexões devem resultar na mesma curvatura de Berry em toda a superfície. Pelo teorema do gradiente, temos que

$$\phi_{\gamma} = \oint_{\gamma} \nabla_{\mathbf{R}}\varphi \cdot d\mathbf{R} = \varphi[\mathbf{R}(t)] - \varphi[\mathbf{R}(0)]. \quad (5.12)$$

Como o processo é cíclico e a função de onda deve ser única em um dado ponto \mathbf{R} do espaço, a fase geométrica deverá ser $\phi_{\gamma} = 2\pi\nu$, onde $\nu \in Z$. Esta observação nos leva à definição do número de Chern

$$C = \frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma} \mathbf{F} dS^2 \in Z. \quad (5.13)$$

Portanto, um número de Chern não nulo implica na impossibilidade de escolha de uma única conexão de Berry suave em toda a superfície de integração. Além disso, é possível mostrar que o número de Chern é o invariante topológico do espaço definido pelos parâmetros do Hamiltoniano. Essa observação nos leva a lembrar do teorema de Gauss-Bonnet mencionada anteriormente, em que a equivalência topológica entre dois objetos implica que existe uma transformação suave que leve um no outro. Portanto, é possível classificar topologicamente Hamiltonianos de tal forma que podemos imaginar uma transformação contínua suave de um H_1 para um H_2 sem que haja, por exemplo, uma transição de fase durante a transformação.

5.2 O argumento de Laughlin

Em 1981, Laughlin mostrou que o aparecimento de uma fase geométrica é fundamental para explicar a quantização da condutividade no IQHE [83, 89]. Para isso, Laughlin

primeiro argumenta que, uma vez que a condutividade Hall não depende da geometria da amostra ou da presença de impurezas, ela deve estar relacionada com alguma propriedade não-microscópica do material [90]. Ele então conduziu um experimento mental considerando uma amostra metálica bidimensional, semelhante a barra Hall mostrada em 17, exceto que agora suas extremidades longitudinais estão unidas, formando um cilindro. Um campo magnético de magnitude constante é mantido perpendicular à superfície do cilindro. Vamos considerar também um solenoide muito fino (comparado ao cilindro) no eixo do cilindro, onde um fluxo magnético Φ será gerado dentro do solenoide. Note que o fluxo Φ existirá apenas dentro do solenoide, e não afeta os elétrons na superfície do cilindro. Entretanto, o vetor potencial que gera este fluxo será diferente de zero na superfície do cilindro. Este é o efeito Aharonov-Bohm.

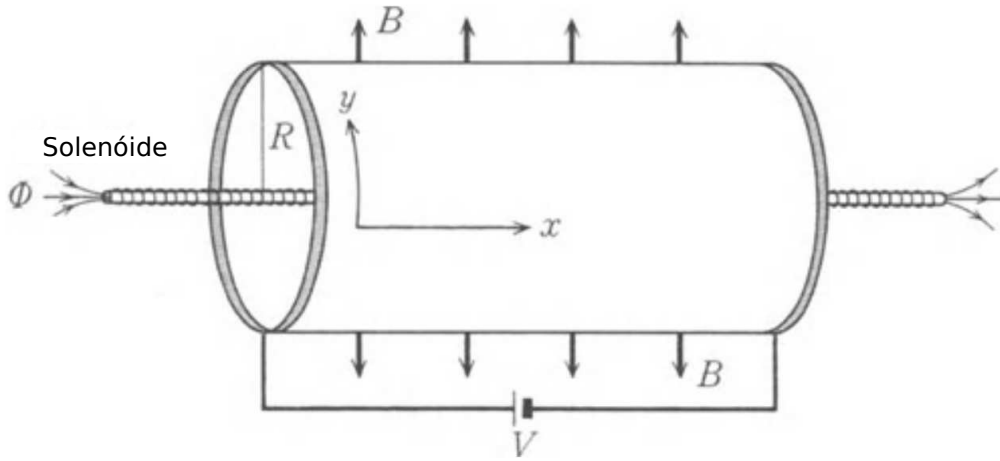


Figura 17 – Configuração do experimento mental de Laughlin

O potencial vetor na superfície do cilindro devido ao campo magnético B será $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$. Já o potencial vetor devido ao solenoide é $\mathbf{A}_\Phi = (0, \Phi/2\pi R, 0)$. Isso pode ser deduzido fazendo

$$\Phi = \int dS B_x = \int \nabla \times \mathbf{A}_\Phi = \oint \mathbf{A}_\Phi \cdot d\mathbf{l} = 2\pi R A_\Phi. \quad (5.14)$$

É possível mostrar que uma mudança $\Delta\Phi$ no fluxo magnético resultará em uma mudança semelhante a uma transformação de calibre na função de onda dos elétrons:

$$\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi(\mathbf{r}) e^{i\chi(\mathbf{r})/\hbar}, \quad \chi = \frac{\Delta\Phi}{2\pi R} y. \quad (5.15)$$

Como há condições periódicas de contorno neste sistema, temos que

$$\phi(x, y + 2\pi R) e^{i\chi(x, y + 2\pi R)/\hbar} = \phi(x, y) e^{i\chi(x, y)/\hbar}, \quad (5.16)$$

implicando que a transformação de gauge só será permitida quando

$$\Delta\Phi = n\frac{h}{e}, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (5.17)$$

Ou seja, uma transformação de gauge contínua não é permitida.

Se considerarmos uma situação em que não há impurezas, as funções de onda serão totalmente delocalizadas. O potencial vetor poderá ser escrito como

$$\mathbf{A} + \mathbf{A}_\Phi = (0, B(x - \Phi/2\pi RB), 0). \quad (5.18)$$

O efeito de $\Delta\Phi$ é equivalente à uma translação do sistema no eixo x , ou seja, as funções de onda de todos os elétrons são transladadas de $\Delta x = \Delta\Phi/2\pi RB$ quando o fluxo no solenoide varia $\Delta\Phi$. Se houver impurezas no sistema, o efeito será o mesmo se o potencial das impurezas for pequeno o suficiente e não destruir a delocalidade das funções de onda. Ao aumentarmos os efeitos de localidade, uma transformação de gauge contínua passa a ser permitida [90].

Considerando o caso descrito até agora, temos que N elétrons serão transferidos de uma borda a outra do cilindro, e a mudança na energia total será dada por $\Delta E = neV$, onde V é a diferença de potencial induzida entre as bordas. Como argumentado por Laughlin, a corrente induzida ao longo do cilindro será $I = \Delta E/\Delta\Phi$. Com isso, temos que

$$\sigma_{xy} = \frac{I}{V} = n\frac{e^2}{h}. \quad (5.19)$$

5.3 Fórmula de Kubo para a condutividade

Nesta seção, iremos obter a condutividade transversal de um sistema de vários elétrons não interagentes de Hamiltoniano H_0 , onde o índice 0 implica que o Hamiltoniano não foi perturbado por um campo elétrico [90, 91]. Aqui, o Hamiltoniano H_0 pode ser de qualquer sistema de partículas não interagentes cujos autoestados serão $|\psi_m\rangle$, com $H_0|\psi_m\rangle = \varepsilon|\psi_m\rangle$. Com a aplicação de um campo elétrico na direção y , por exemplo, e considerando o potencial eEy como uma perturbação no Hamiltoniano, temos que o estado fundamental mudará da seguinte forma:

$$|\psi_m\rangle \rightarrow |\psi_m\rangle \sum_{n \neq m} \frac{\langle \psi_n | eEy | \psi_m \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} |\psi_n\rangle. \quad (5.20)$$

O valor esperado da velocidade líquida v_x perpendicular ao campo elétrico será

$$\langle v_x \rangle = \sum_m \left(\langle \psi_m | + \langle \psi_m | eEy \sum_{l \neq m} \frac{|\psi_l\rangle\langle \psi_l|}{\varepsilon_m - \varepsilon_l} \right) v_x \left(|\psi_m\rangle + \sum_{n \neq m} \frac{|\psi_n\rangle\langle \psi_n|}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} |\psi_m\rangle eEy \right). \quad (5.21)$$

Como não há corrente no sistema na ausência de campo elétrico aplicado, temos que $\sum_m \langle \psi_m | v_x | \psi_m \rangle = 0$. Eliminando o termo em que aparece E^2 , já que nossa correção é de

primeira ordem, ficamos com

$$\langle v_x \rangle = Ee \sum_m \sum_{n \neq m} \frac{\langle \psi_m | y | \psi_n \rangle \langle \psi_n | v_x | \psi_m \rangle + \langle \psi_m | v_x | \psi_n \rangle \langle \psi_n | y | \psi_m \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_n}. \quad (5.22)$$

Considerando a relação de comutação $v_y = [y, H]$ podemos escrever

$$\langle \psi_n | [y, H] | \psi_m \rangle = \langle \psi_n | (\varepsilon_m - \varepsilon_n) y | \psi_m \rangle = i\hbar \langle \psi_n | v_y | \psi_m \rangle. \quad (5.23)$$

Com esta relação e a velocidade líquida obtida na equação 5.22, podemos obter a densidade de corrente líquida $J_x = (e/A) \langle v_x \rangle$, onde A é a área que compreende o sistema 2D. Dividindo a densidade J_x por E , temos exatamente a fórmula de Kubo para a condutividade σ_{xy} :

$$\frac{J_x}{E} = \sigma_{xy} = i\hbar \frac{e^2}{A} \sum_m \sum_{n \neq m} \frac{-\langle \psi_m | v_y | \psi_n \rangle \langle \psi_n | v_x | \psi_m \rangle + \langle \psi_m | v_x | \psi_n \rangle \langle \psi_n | v_y | \psi_m \rangle}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2}. \quad (5.24)$$

Note que até aqui não fizemos nenhuma suposição sobre o Hamiltoniano, além de ser de um sistema de elétrons não interagentes. Portanto, a condutividade transversal obtida via fórmula de Kubo é geral para qualquer Hamiltoniano deste tipo.

Semelhante ao que foi feito no desenvolvimento da formulação TKNN [86] com base no argumento de Laughlin [89], vamos considerar que o sistema 2D obedeça condições aperiódicas de contorno. Assim as funções de onda do sistema podem ser escritas como funções de Bloch $|\psi_n(\mathbf{x})\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} |u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{x})\rangle$. Isso permite que cada nível de energia passa a ser atribuído à um momento \mathbf{k} no espaço recíproco e mapeado numa zona de Brillouin 2D. A condutividade σ_{xy} passará então a ser

$$\sigma_{xy} = i\hbar e^2 \sum_{\varepsilon_\alpha < \varepsilon_F < \varepsilon_\beta} \int_{BZ} \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \frac{\langle u_{\mathbf{k}}^\alpha | v_y | u_{\mathbf{k}}^\beta \rangle \langle u_{\mathbf{k}}^\beta | v_x | u_{\mathbf{k}}^\alpha \rangle - \langle u_{\mathbf{k}}^\alpha | v_x | u_{\mathbf{k}}^\beta \rangle \langle u_{\mathbf{k}}^\beta | v_y | u_{\mathbf{k}}^\alpha \rangle}{(\varepsilon_\beta(\mathbf{k}) - \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}))^2}, \quad (5.25)$$

onde o índice α representa as bandas preenchidas e β as bandas vazias. Vamos agora analisar a equação de Schrödinger para a função de Bloch

$$\begin{aligned} H|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle &\rightarrow e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} |u_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{k}}\rangle \\ &\rightarrow \tilde{H}_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{k}}\rangle. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Neste caso, a velocidade dos elétrons pode ser escrita como

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \tilde{H}. \quad (5.27)$$

Com essa definição na equação 5.25, teremos

$$\sigma_{xy} = \frac{ie^2}{\hbar} \sum_{\varepsilon_\alpha < \varepsilon_F < \varepsilon_\beta} \int_{BZ} \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \frac{\langle u_{\mathbf{k}}^\alpha | \partial_{k_y} \tilde{H} | u_{\mathbf{k}}^\beta \rangle \langle u_{\mathbf{k}}^\beta | \partial_{k_x} \tilde{H} | u_{\mathbf{k}}^\alpha \rangle - \langle u_{\mathbf{k}}^\alpha | \partial_{k_x} \tilde{H} | u_{\mathbf{k}}^\beta \rangle \langle u_{\mathbf{k}}^\beta | \partial_{k_y} \tilde{H} | u_{\mathbf{k}}^\alpha \rangle}{(\varepsilon_\beta(\mathbf{k}) - \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}))^2}, \quad (5.28)$$

onde ∂_{k_x} e ∂_{k_y} são as derivadas parciais com respeito aos momentos k_x e k_y , respectivamente. Podemos então escrever

$$\begin{aligned} \langle u_{\mathbf{k}}^\alpha | \partial_{k_i} \tilde{H} | u_{\mathbf{k}}^\beta \rangle &= \langle u_{\mathbf{k}}^\alpha | \partial_{k_i} \{ \tilde{H} | u_{\mathbf{k}}^\beta \rangle \} - \langle u_{\mathbf{k}}^\alpha | \tilde{H} | \partial_{k_i} u_{\mathbf{k}}^\beta \rangle \\ &= (\varepsilon_\beta(\mathbf{k}) - \varepsilon_\alpha(\mathbf{k})) \langle u_{\mathbf{k}}^\alpha | \partial_{k_i} u_{\mathbf{k}}^\beta \rangle \\ &= -(\varepsilon_\beta(\mathbf{k}) - \varepsilon_\alpha(\mathbf{k})) \langle \partial_{k_i} u_{\mathbf{k}}^\alpha | u_{\mathbf{k}}^\beta \rangle. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Considerando também o fato de que $\sum_\beta |u_{\mathbf{k}}^\beta\rangle \langle u_{\mathbf{k}}^\beta| = \mathbf{1} - \sum_\alpha |u_{\mathbf{k}}^\alpha\rangle \langle u_{\mathbf{k}}^\alpha|$, implicando que as bandas ocupadas estejam separadas das desocupadas por um gap finito de energia, ou seja, o material é um isolante, temos a seguinte expressão final para a condutividade

$$\sigma_{xy} = \frac{ie^2}{\hbar} \sum_\alpha \int_{BZ} \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \left[\langle \partial_{k_y} u_{\mathbf{k}}^\alpha | \partial_{k_x} u_{\mathbf{k}}^\alpha \rangle - \langle \partial_{k_x} u_{\mathbf{k}}^\alpha | \partial_{k_y} u_{\mathbf{k}}^\alpha \rangle \right], \quad (5.30)$$

onde a soma agora é feita somente sobre as bandas ocupadas α . Note que

$$\langle \partial_{k_y} u_{\mathbf{k}}^\alpha | \partial_{k_x} u_{\mathbf{k}}^\alpha \rangle - \langle \partial_{k_x} u_{\mathbf{k}}^\alpha | \partial_{k_y} u_{\mathbf{k}}^\alpha \rangle = \partial_{k_x} A_y^\alpha - \partial_{k_y} A_x^\alpha = [\nabla_k \mathbf{A}^\alpha]_z, \quad (5.31)$$

onde o super índice indica a banda α em que a conexão de Berry é calculada. Pela definição de curvatura de Berry, temos que $F_{xy}^\alpha = [\nabla_k \mathbf{A}^\alpha]_z$. Como foi visto anteriormente, o fluxo da curvatura de Berry é quantizada em termos do número de Chern. Portanto, podemos escrever

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_\alpha \int_{BZ} \frac{d^2k}{(2\pi)^2} F_\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \sum_\alpha C_\alpha, \quad (5.32)$$

onde definimos o número de Chern C_α para cada banda ocupada α .

Este resultado implica que existe uma equivalência topológica entre estados de isolantes. Portanto, os Hamiltonianos de dois estados isolantes distintos da mesma classe topológica podem se transformar um no outro sem passar por um estado metálico durante o processo de transformação. Podemos imaginar, por exemplo, o isolante atômico argônio sólido, em que a ligação química entre elétrons se dá entre átomos de camada fechada. Apesar do argônio sólido possuir um gap de ~ 12 eV [92], maior do que qualquer semiconductor conhecido, como por exemplo o nitreto de boro (BN), é possível ajustar os Hamiltonianos do argônio sólido e do BN de tal forma que os estados se interpoem continuamente sem fechar o gap de energia: ambos possuem número de Chern nulo. Tais isolantes em que $C = 0$ são chamados de isolantes triviais e são topologicamente equivalentes ao vácuo que, de acordo com a equação de Dirac, possui um gap de ~ 2 MeV.

A formulação TKNN [86] tem derivação muito semelhante à que foi feita aqui. Neste caso, foi considerado que o Hamiltoniano de elétrons 2D não interagentes sob a ação de um campo magnético, mesma situação do IQHE. Entretanto, foi considerado também que os elétrons 2D estão submetidos a um potencial periódico 2D $U(x, y)$. Com a escolha apropriada do gauge de Landau, as funções de onda deste Hamiltoniano podem ser escolhidas de tal forma a obedecerem as condições de Bloch, como foi feito nos parágrafos

anteriores. Assim, é possível estender o entendimento dos níveis de Landau como bandas de energia atribuídas aos momentos cristalinos k_x e k_y , como na figura 18. Se N níveis de Landau estão ocupados e o resto está desocupado, então uma energia finita separa os estados, assim como em um isolante. Nestas condições, Thouless e colaboradores mostram que a integral 5.32 é diferente de zero. Ou seja, o IQHE apresenta o comportamento de uma classe topológica de isolantes diferente da que foi definida no parágrafo anterior. Isso implica que não há uma transformação suave que leva o Hamiltoniano do IQHE ao Hamiltoniano do sólido de argon, por exemplo. Na figura mostramos uma analogia dos dois estados isolantes definidos pelo número de Chern e genus definido pelo teorema de Gauss.

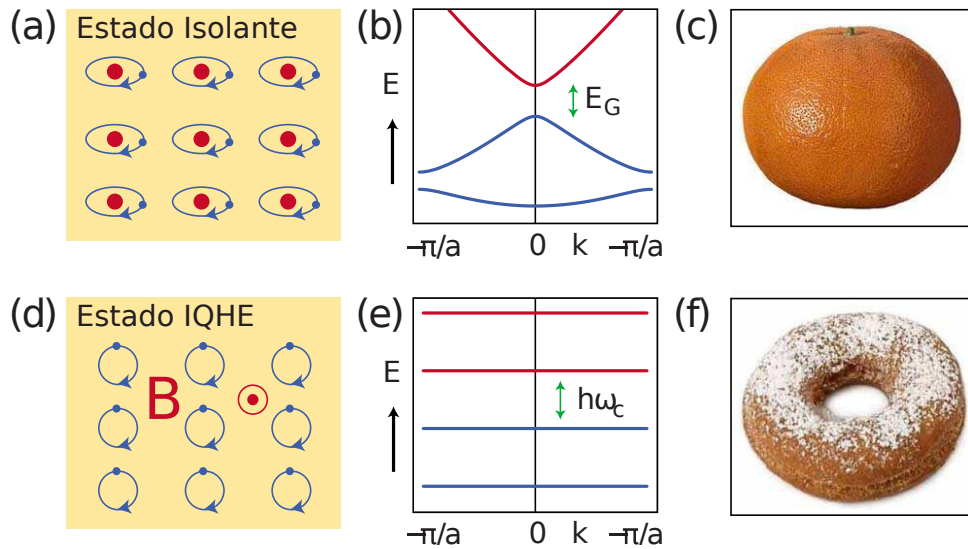


Figura 18 – De (a) a (c) está representado o estado isolante trivial. Em (a) temos uma representação esquemática do isolante atômico, sendo (b) a sua estrutura de bandas típica. De (d) a (f) está representado o estado do IQHE. Em (c) temos a representação das órbitas dos elétrons, e em (e) os níveis de Landau. (c) e (f) representam superfícies com genus diferentes: $g = 0$ para a laranja em (c) e $g = 1$ para o doughnut em (d). O número de Chern que distingue os estados topológicos é semelhante ao número genus que distingue as superfícies. Imagem extraída da referência [93].

5.4 Os modelos de Haldane e de Kane e Mele

Em 1988, muito antes da descoberta dos isolantes topológicos, Haldane se perguntou se era possível obter um número de Chern não trivial sem a aplicação de um campo magnético [79]. Para responder a essa pergunta, Haldane considerou a rede do até então hipotético grafeno: a rede *honeycomb*. O grafeno consiste em uma rede hexagonal com dois átomos de carbono, onde cada átomo está localizado numa subrede A ou B, como pode ser visto na figura 19 (a). A zona de Brillouin de uma rede hexagonal possui dois

pontos distintos K e K' , mostrados em 19 (b) que, no caso do grafeno, são os pontos onde as bandas se tocam apresentando uma dispersão linear. Na figura 19 (c) mostramos as bandas do grafeno, onde um zoom em um dos pontos K ou K' apresenta a formação de uma estrutura chamada cone de Dirac.

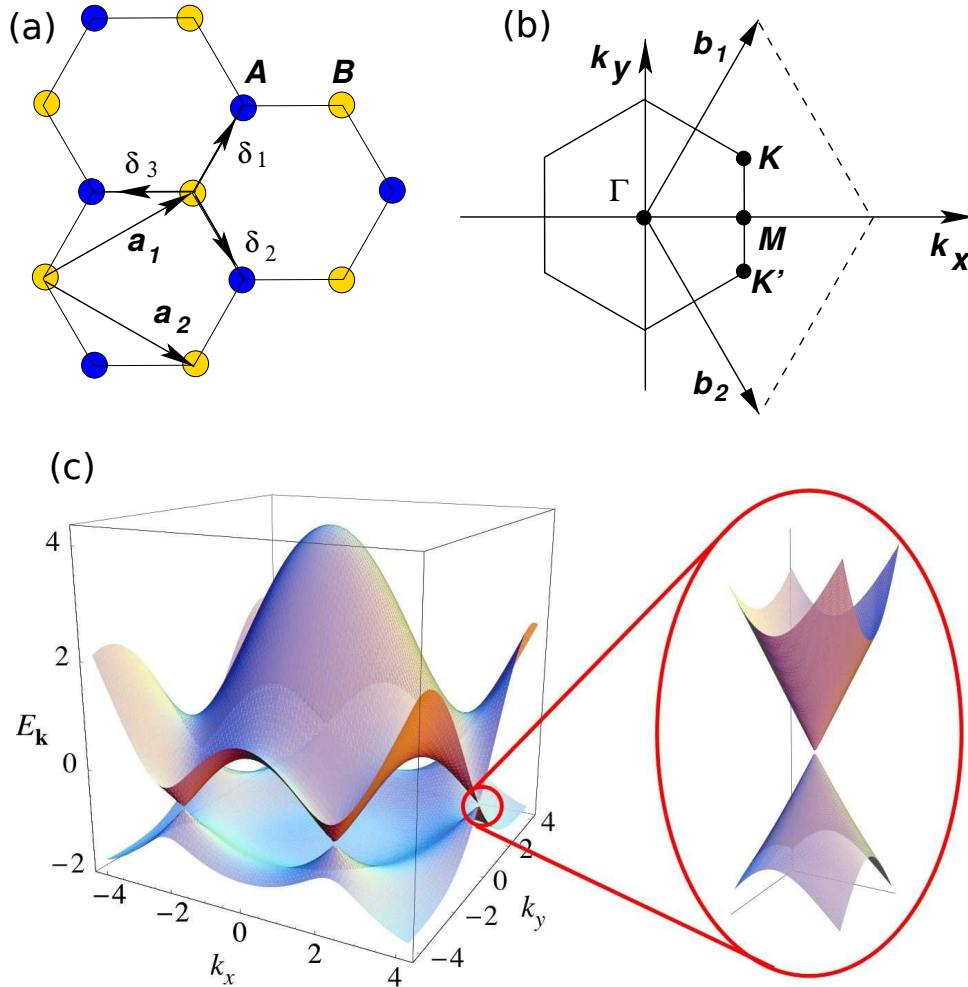


Figura 19 – Em (a), mostrado a rede hexagonal do grafeno, chamada de rede *honeycomb*. Em (b) está a zona de Brillouin de uma rede hexagonal. Em (c) está a estrutura de bandas do grafeno próximo ao nível de Fermi, com uma vista ampliada em um dos pontos K . Figuras extraídas da referência [81]

Podemos escrever um Hamiltoniano de baixas energias próximo à região do cone para o grafeno da seguinte forma

$$H = \hbar v_f (\sigma_x \otimes \tau_z q_x + \sigma_y \otimes I_K q_y), \quad (5.33)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi e q representa um vetor no espaço recíproco medido em relação a K ou K' . As quantidades σ_i e τ_i são matrizes de Pauli e são representações de dois espaços de Hilbert diferentes: σ_i representa o espaço descrito pelas duas subredes A e B, enquanto τ_i representa o espaço descrito pelos pontos K e K' (I_K é a matriz identidade

neste espaço) . A forma matricial deste Hamiltoniano será

$$H = \hbar v_f \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y & 0 & 0 \\ q_x + iq_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -q_x - iq_y \\ 0 & 0 & -q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.34)$$

Se considerarmos os Hamiltonianos no espaço formado por K e K' separadamente, teremos dois Hamiltonianos de massa efetiva H_K e $H_{K'}$:

$$\begin{aligned} H_K &= \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} \\ H_{K'} &= \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q}' \end{aligned} \quad (5.35)$$

onde $\mathbf{q} = q_x \hat{x} + q_y \hat{y}$ e $\mathbf{q}' = -q_x \hat{x} + q_y \hat{y}$.

Note que este Hamiltoniano descreve um espectro de energia linear sem gap $E = \pm \hbar v_F |\mathbf{q}|$, cuja degenerescência em $\mathbf{q} = 0$ é protegida por simetria de inversão e de reversão temporal (e da mesma forma em K'). Existem duas formas de quebrar essa degenerescência: adicionando-se ao Hamiltoniano um termo proporcional a $\sigma_z \otimes I_K$ ou a $\sigma_z \otimes \tau_z$. Considerando primeiramente o termo proporcional a $\sigma_z \otimes I_K$, teremos:

$$H = \begin{pmatrix} m & \hbar v_f(q_x - iq_y) & 0 & 0 \\ \hbar v_f(q_x + iq_y) & -m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m & \hbar v_f(-q_x - iq_y) \\ 0 & 0 & \hbar v_f(-q_x + iq_y) & -m \end{pmatrix}. \quad (5.36)$$

Este termo implica que os átomos dos sítios A e B não são mais idênticos, ou seja, este termo induz uma quebra de simetria de inversão. Escrevendo este Hamiltoniano na forma dos Hamiltonianos de massa efetiva, temos

$$\begin{aligned} H_K &= \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} + m\sigma_z \\ H_{K'} &= \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q}' + m\sigma_z. \end{aligned} \quad (5.37)$$

O espectro de energia deste Hamiltoniano passa a ser $E = \pm \sqrt{\hbar^2 v_F^2 |q|^2 + m^2}$, implicando num gap trivial de $2m$ nos pontos K e K' .

Considerando agora o termo proporcional a $\sigma_z \otimes \tau_z$, teremos:

$$H = \begin{pmatrix} m & \hbar v_f(q_x - iq_y) & 0 & 0 \\ \hbar v_f(q_x + iq_y) & -m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -m & \hbar v_f(-q_x - iq_y) \\ 0 & 0 & \hbar v_f(-q_x + iq_y) & m \end{pmatrix} \quad (5.38)$$

e, consequentemente,

$$\begin{aligned} H_K &= \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} + m\sigma_z \\ H_{K'} &= \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q}' - m\sigma_z. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Este termo mantém a simetria de inversão mas quebra a simetria de reversão temporal. Note que, neste caso, os Hamiltonianos H_K e $H_{K'}$ possuem massa efetiva de sinais opostos. Conseqüentemente os *gaps* possuem sinais opostos em K e K' . Este termo está relacionado com o que foi feito por Haldane, que considerou abrir o gap do grafeno mantendo a simetria de inversão e quebrando a simetria de reversão temporal com um campo magnético que é nulo em media, mas possui que a simetria da rede. No trabalho original de Haldane, este campo magnético foi obtido introduzindo-se um elemento de matriz de *hopping* imaginário entre os segundos vizinhos dos sítios do grafeno. Neste caso, Haldane mostrou que o fato de que as massas efetivas em K e K' possuírem sinais opostos leva a um estado de Hall quântico, apresentando número de Chern $C = 1$.

Em 2005, foi mostrado que o grafeno pode em princípio gerar o QSHE quando um gap de energia no cone de Dirac é induzido via acoplamento spin-órbita (SOC) [36]. Para isso, Kane e Mele consideram um Hamiltoniano *tight-binding* para p grafeno que fornece as energias em toda a zona de Brillouin, e não apenas próximo ao ponto de Dirac:

$$H = \sum_{\langle ij \rangle \alpha} t c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha} + \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle \alpha\beta} it_2 \nu_{ij} s_{\alpha\beta}^z c_{i\alpha}^\dagger c_{j\beta}. \quad (5.40)$$

Neste Hamiltoniano, o primeiro termo é o termo usual de primeiros vizinhos. o segundo termo conecta segundos vizinhos com uma amplitude que dependerá da orientação da ligação entre os segundos vizinhos, idêntico ao que já foi mostrado na equação 3.9. Semelhante ao que acontece com o termo introduzido por Haldane, a proposta de Kane e Mele abre as degenerescências do grafeno no ponto K e K' . Entretanto, como pode ser visto na figura 20, a interação spin-órbita nas fitas de grafeno com borda zig-zag induzem o surgimento de bandas extras topologicamente protegidas que conectam os pontos K e K' .

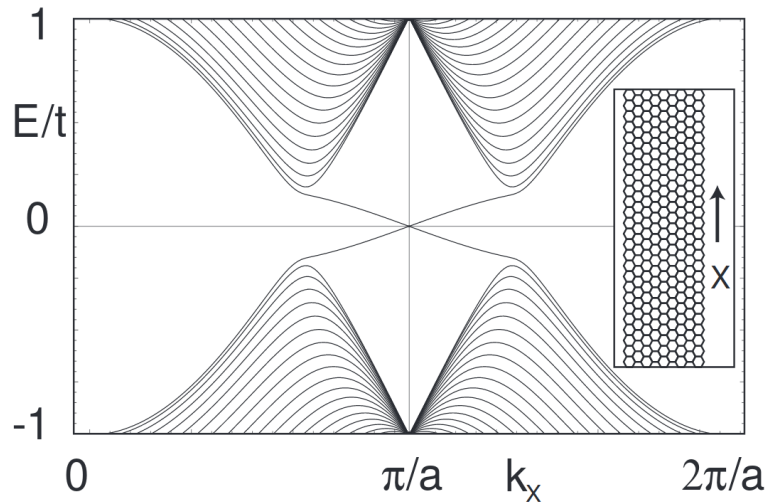


Figura 20 – Bandas 1D de uma fita de grafeno com borda zig-zag. Figura extraída da referência [36]

Apesar do grafeno possuir todos os ingredientes necessários para ser um isolante topológico e manifestar o QSHE, a interação spin-órbita no átomo de carbono é muito pequena, induzindo um *gap* de apenas $12 \mu \text{eV}$ [53], dificultando a sua realização experimental. Portanto, como os próprios Kane e Mele sugeriram, é interessante procurar outros materiais que possuam acoplamento spin-órbita mais forte que possam exibir este efeito experimentalmente. Em matéria condensada, as propriedades eletrônicas são obtidas via cálculos numéricos em geral baseados em primeiros princípios, como a teoria DFT, já que nem sempre um Hamiltoniano *tight-binding* de poucos vizinhos consegue ser suficiente. Tais cálculos podem ser bastante caros e trabalhosos dependendo do sistema a ser tratado. É imperativo então que haja inovação na teoria de isolantes topológicos de tal forma que tais cálculos sejam factíveis para sistemas bem mais complexos que o grafeno. Nas próximas seções, mostraremos a definição do invariante topológico Z_2 , e algumas maneiras de obtê-lo sem que seja necessário o cálculo de estruturas de bandas de fitas 1D.

5.5 Invariante Z_2 e polarização de reversão temporal

Nesta seção, iremos definir o invariante topológico Z_2 baseado na teoria da fase de Berry para a polarização, desenvolvida por Resta [94, 95], King-Smith e Vanderbilt [96]. Primeiramente vamos definir um operador de reversão temporal $\Theta = U_T K$, onde U_T é uma matriz unitária e $K = K^{-1}$ é o operador que quando aplicado a um número complexo, retorna o seu conjugado. Classicamente, o efeito da reversão temporal é o de reverter o movimento das partículas, ou seja, inverter o sinal do momento linear. Quanticamente, para partículas de spin $1/2$, o operador irá inverter o momento e o sinal do spin, ou seja,

$$\Theta \sigma_i \Theta^{-1} = -\sigma_i, \quad \text{com } i = x, y, z. \quad (5.41)$$

Note que, dada a forma das matrizes de Pauli, nós temos que

$$\begin{aligned} U_T K \sigma_x K U_T^{-1} &= U_T \sigma_x U_T^{-1} \\ U_T K \sigma_y K U_T^{-1} &= -U_T \sigma_y U_T^{-1} \\ U_T K \sigma_z K U_T^{-1} &= U_T \sigma_z U_T^{-1}. \end{aligned}$$

Portanto, devemos procurar uma matriz U_T que satisfaça

$$\begin{aligned} U_T \sigma_x U_T^{-1} &= -\sigma_x \\ U_T \sigma_y U_T^{-1} &= \sigma_y \\ U_T \sigma_z U_T^{-1} &= -\sigma_z. \end{aligned}$$

A única matriz unitária capaz disso é o próprio σ_y . Dessa forma, podemos definir o operador de reversão temporal Θ como sendo

$$\Theta = e^{i\phi} \sigma_y K, \quad (5.42)$$

onde ϕ é uma fase arbitrária. Note que o momento é ímpar sob reversão temporal, portanto, a interação spin-órbita é invariante sob esta simetria. Considerando agora um Hamiltoniano periódico que contenha a interação de spin-órbita, nós temos que

$$\tilde{H}(-\mathbf{k}) = \Theta \tilde{H}(\mathbf{k}) \Theta^{-1}. \quad (5.43)$$

Essa identidade implica que as bandas de um sistema periódico que obedeça simetria de reversão temporal vêm em pares, chamados de pares de Kramer. Essa simetria também é responsável pela ausência de retroespalhamento. Um fato importante é a existência de pontos $\mathbf{k}_i = \Lambda_i$ na BZ onde $-\Lambda_i = \Lambda_i + \mathbf{G}$, sendo \mathbf{G} um vetor da rede recíproca. Em uma zona de Brillouin 2D, sempre haverá quatro destes pontos TRIM [40]. Estes pontos são chamados de TRIM (do inglês *time reversal invariant momenta*), e neles ocorrem as degenerescências dos autoestados de Kramer.

Se considerarmos um sistema unidimensional onde as únicas degenerescências são devidas aos pares de Kramer, temos que $2N$ estados podem ser divididos em N pares da seguinte forma

$$\begin{aligned} |u_{\alpha,-k}^I\rangle &= -e^{i\chi_k^\alpha} \Theta |u_{\alpha,k}^{II}\rangle \\ |u_{\alpha,-k}^{II}\rangle &= e^{i\chi_{-k}^\alpha} \Theta |u_{\alpha,k}^I\rangle. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Isso permite que a conexão de Berry

$$A(k) = i \sum_n \langle u_{n,k} | \nabla_k | u_{n,k} \rangle \quad (5.45)$$

possa ser decomposta da seguinte forma:

$$A(k) = A(k)^I + A^{II}(k), \quad (5.46)$$

onde

$$A^s(k) = i \sum_n \langle u_{n,k}^s | \nabla_k | u_{n,k}^s \rangle = \sum_n a_n^s(k). \quad (5.47)$$

Podemos agora definir a polarização parcial P^s como

$$P^s = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk A^s(k), \quad (5.48)$$

onde a soma de P^I e P^{II} resultará na polarização total P_ρ também chamada de polarização de Resta. A mudança na polarização total que um sistema sofre depois de uma evolução cíclica adiabática do Hamiltoniano será

$$P_\rho(T) - P_\rho(0) = C, \quad (5.49)$$

onde C é o número de Chern. Para Hamiltonianos que obedecem a relação 5.43, o número C será necessariamente nulo.

Um dos interesses desta tese está nos isolantes topológicos classificados com o invariante topológico Z_2 . Para a definição deste invariante, vamos calcular a polarização de reversão temporal P_Θ proposta por Fu e Kane [97]:

$$P_\Theta = P^I - P^{II} = 2P^I - P_\rho. \quad (5.50)$$

No cálculo de P_Θ , uma matriz muito conveniente é a matriz de reversão temporal dada por $\omega_{nm} = \langle u_{n,-k} | \Theta | u_{m,k} \rangle$. Como os autoestados aparecem em pares de Kramer, a forma matricial de ω_{nm} será

$$\omega = \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\chi_k^1} & 0 & 0 & \cdots \\ -e^{-i\chi_k^1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\chi_k^2} & \cdots \\ 0 & 0 & -e^{-i\chi_k^2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (5.51)$$

Podemos mostrar agora que

$$\begin{aligned} a^I(-k) &= i \langle u_{n,-k}^I | \nabla_{-k} | u_{n,-k}^I \rangle = i \langle u_{n,k}^{II} | \Theta^{-1} e^{-i\chi_k^n} \nabla_{-k} e^{i\chi_k^n} \Theta | u_{n,k}^{II} \rangle \\ &= - \langle u_{n,k}^{II} | u_{n,k}^{II} \rangle \frac{\partial}{\partial k} \chi_k^n + i \langle u_{n,k}^{II} | \nabla_k | u_{n,k}^{II} \rangle \\ &= a^{II}(k) - \frac{\partial}{\partial k} \chi_k^n. \end{aligned} \quad (5.52)$$

Agora a polarização parcial P^I será dada por

$$\begin{aligned} P^I &= \frac{1}{2\pi} \sum_n \int_{-\pi}^{\pi} dk a^I(k) = \frac{1}{2\pi} \sum_n \left\{ \int_0^{\pi} dk a^I(k) + \int_0^{\pi} dk a^I(-k) \right\} \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_n \int_0^{\pi} dk \{ a^I(k) + a^{II}(k) \} - \frac{1}{2\pi} \sum_n \int_0^{\pi} dk \frac{\partial}{\partial k} \chi_k^n \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} dk A(k) - \frac{1}{2\pi} \sum_n [\chi_\pi^n - \chi_0^n] \end{aligned} \quad (5.53)$$

Nos pontos TRIM, a matriz ω possuirá a seguinte propriedade

$$\omega_{1,2}(\Lambda_i) \omega_{3,4}(\Lambda_i) \cdots \omega_{2N-1,2N}(\Lambda_i) = e^{\sum_n \chi_n(\Lambda_i)} = Pf[\omega(\Lambda_i)], \quad (5.54)$$

onde o Pfaffiano $Pf[\omega(\Lambda_i)]$ definido para matrizes antisimétricas é dado por

$$Pf[\omega(\Lambda_i)]^2 = \det[\omega(\Lambda_i)]. \quad (5.55)$$

Assim, podemos escrever

$$P^I = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} dk A(k) - \frac{i}{2\pi} \ln \left\{ \frac{Pf[\omega(\pi)]}{Pf[\omega(0)]} \right\}. \quad (5.56)$$

Vamos agora escrever a polarização de reversão temporal P_Θ como

$$\begin{aligned}
 P_\Theta &= 2P^I - P_\rho \\
 &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dk A(k) - \frac{i}{\pi} \ln \left\{ \frac{Pf[\omega(\pi)]}{Pf[\omega(0)]} \right\} - \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^\pi dk A(k) \\
 &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dk \{A(k) - A(-k)\} - \frac{i}{\pi} \ln \left\{ \frac{Pf[\omega(\pi)]}{Pf[\omega(0)]} \right\}.
 \end{aligned} \tag{5.57}$$

Pelas propriedades da matriz ω , é possível demonstrar que [97]

$$\begin{aligned}
 P_\Theta &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi dk \frac{\partial}{\partial k} \ln \{ \det[\omega(k)] \} + \frac{1}{i\pi} \ln \left\{ \frac{Pf[\omega(\pi)]}{Pf[\omega(0)]} \right\} \\
 &= \frac{i}{2\pi} \ln \left\{ \frac{\det[\omega(\pi)]}{\det[\omega(0)]} \right\} + \frac{1}{i\pi} \ln \left\{ \frac{Pf[\omega(\pi)]}{Pf[\omega(0)]} \right\} \\
 &= \frac{1}{i\pi} \ln \left\{ \frac{Pf[\omega(\pi)] Pf[\omega(0)]}{\sqrt{\det[\omega(\pi)]} \sqrt{\det[\omega(0)]}} \right\}.
 \end{aligned} \tag{5.58}$$

O argumento deste logaritmo será sempre ± 1 . Como $\ln(-1) = i\pi$, então $P_\Theta = 0$ ou 1 . Podemos também reescrever a última equação da seguinte forma

$$(-1)^{P_\Theta} = \frac{Pf[\omega(\pi)] Pf[\omega(0)]}{\sqrt{\det[\omega(\pi)]} \sqrt{\det[\omega(0)]}} \tag{5.59}$$

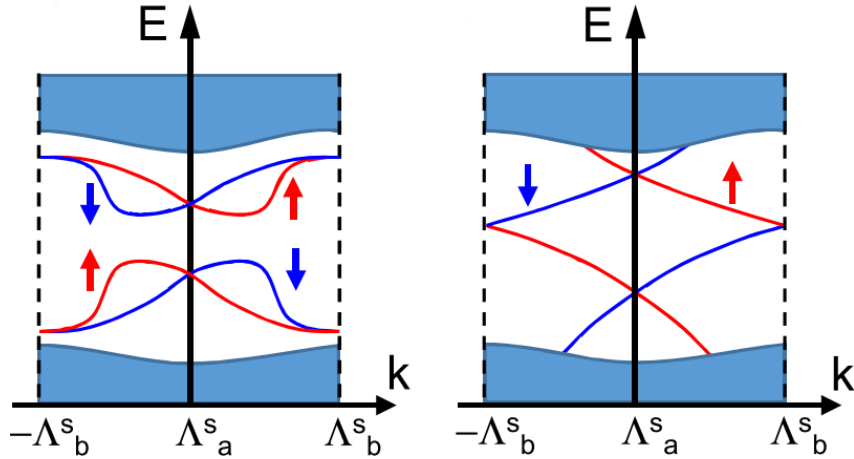


Figura 21 – Estruturas de bandas esquemáticas de duas bordas nos pontos TRIM Λ_a^s e Λ_b^s para um isolante trivial (a esquerda) e um isolante topológico (a direita). As regiões em azul correspondem às bandas do sistema infinito. O isolante topológico apresenta uma mudança na polarização de reversão temporal, efeito que pode ser visto como uma troca de centro de cargas de Wannier na próxima seção. Figura extraída da referência [98]

Os dois valores possíveis para a P_Θ correspondem a dois estados de polarização diferentes que o sistema se encontra em cada TRIM. O invariante topológico será calculado

pela diferença de polarização que o sistema adquire depois de passar por uma transformação cíclica em um certo tempo T . Portanto, iremos escrever $Z_2 = P_\Theta(k, t = T) - P_\Theta(k, t = 0)$. Podemos reinterpretar o espaço periódico (k, t) que forma um Torus em 2D como uma BZ bidimensional (k_x, k_y) [97]. Assim, poderemos escrever $Z_2 = P_\Theta(k_x, k_y = G_y/2) - P_\Theta(k_x, k_y = 0)$, ou $Z_2 = P_\Theta(k_x = G_x/2, k_y) - P_\Theta(k_x = 0, k_y)$. Qualquer uma destas definições irá proporcionar

$$(-1)^{Z_2} = \prod_i \frac{Pf[\omega(\Lambda_i)]}{\sqrt{\det[\omega(\Lambda_i)]}}. \quad (5.60)$$

A consequência de dois estados de polarização diferentes pode ser visto na figura 21

5.6 Troca de centro de cargas de Wannier

Mostramos até agora que a topologia da estrutura de bandas é uma característica fundamental de semicondutores e isolantes. Portanto, é interessante obtermos métodos para o cálculo de invariantes topológicos em materiais reais no contexto de cálculos de primeiros princípios. Na seção anterior mostramos o método do Pffafiano em que, no formalismo de ondas planas, consiste apenas na avaliação dos coeficientes de expansão nos pontos TRIM do material estudado, como pode ser visto na referência [91]. Entretanto, este método possui formulação simples apenas no contexto de ondas planas, além de necessitar de uma base muito bem descrita, o que pode ser um problema para sistemas grandes.

Uma outra maneira mais óbvia para se obter a topologia de materiais 2D, seria o cálculo da estrutura de bandas nas bordas, como foi primeiro mostrado por Kane e Mele para o grafeno [36]. No contexto de cálculos de primeiro princípio, ao se criar uma borda num material 2D cria-se um vácuo na direção perpendicular a borda devido às condições periódicas de contorno. Como já sabemos que o vácuo, no contexto da equação de Dirac, é um isolante trivial, estados metálicos aparecerão nas bordas dos isolantes topológicos. Apesar deste método ser decisivo, a demanda computacional pode ser muito grande dependendo do problema, já que não se sabe, por exemplo, as distâncias entre as bordas do material de tal forma que não haja interação entre elas.

Fu e Mele já demonstraram [99] que para materiais que possuem simetria de inversão, pode-se calcular o invariante Z_2 obtendo-se os autovalores do operador paridade $\xi = \pm 1$ de todas as bandas ocupadas nos pontos TRIM. O invariante topológico é então definido da seguinte forma

$$(-1)^{Z_2} = \prod_i^{TRIM} \delta_i, \quad \text{onde} \quad \delta_i = \prod_m^N \xi_{2m}(\Lambda_i). \quad (5.61)$$

Neste caso, os únicos valores possíveis para o invariante topológico Z_2 será 0, indicando um isolante trivial, ou 1, indicando um isolante topológico. Apesar deste método ser um

dos mais simples e confiáveis para a obtenção do invariante Z_2 , ele só pode ser aplicado para materiais que possuem simetria de inversão.

Existem outros métodos mais gerais que não trataremos explicitamente no escopo desta tese, mas que possuem vantagens e desvantagens dependendo do problema ser tratado. Por exemplo: por argumentos baseados em teoria de grupos, há uma inversão entre as bandas de valência e de condução ao se incluir correções relativísticas de spin-órbita se o material for isolante topológico [100]. Entretanto, se o material sofrer forte hibridização, haverá uma grande mistura de estados, dificultando a visualização de tal inversão.

Nesta seção, mostraremos o método desenvolvido por Soluyanov e Vanderbilt [101, 102], baseado na troca de pares das funções de Wannier durante um ciclo de reversão temporal. Este método tem-se mostrado como um dos mais eficazes para o cálculo de invariantes topológicos de materiais 2D, já que não possui limitações de simetrias ou da hibridização do material considerado. Além disso, o esforço computacional necessário é bem menor do que o cálculo explícito das bandas de borda, já que requer apenas os cálculos da geometria e das bandas do material na sua forma 2D.

5.6.1 Funções de Wannier

Os estados cristalinos em geral são bem representados por funções de Bloch $|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|u_n(\mathbf{r})\rangle$, que são funções delocalizadas no espaço real e localizadas no espaço recíproco. Entretanto, dependendo do problema, é interessante o uso de outra representação em que as funções sejam localizadas no espaço real. Uma possível proposta de função localizada foi feita por Wannier, considerando as transformadas de Fourier das funções de Bloch. Assim, as funções de Wannier (WF, *Wannier functions*) $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{R}n \rangle$, como ficaram conhecidas, assumem a seguinte forma

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^d} \int_{BZ} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k}, \quad (5.62)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema, V é o volume da célula unitária. O vetor \mathbf{R} localiza a célula unitária em que a WF é definida e n distingue as diferentes WFs.

Uma das vantagens das WFs vem da definição dos centros de cargas de Wannier (WCC, *Wannier charge centers*) como sendo o centro de massa das WFs:

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \langle \mathbf{0}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle, \quad (5.63)$$

onde \mathbf{r} é o operador posição. Para sistemas em que a carga eletrônica é localizada, como no caso de isolantes, podemos interpretar que o WCC está bem próximo do centro de massa da densidade eletrônica do material. Entretanto, sabe-se que as propriedades de localidade das WFs podem ser bem diferentes dependendo da escolha de gauge ao se obter as funções de Bloch $|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle$.

A dependência das propriedades das WFs com a escolha de gauge foi estudada por Marzari e Vanderbilt, que concluíram que o efeito do gauge pode ser eliminado minimizando a seguinte propagação quadrática:

$$\Omega = \sum_{n=1}^N \left[\langle \mathbf{0}n | \mathbf{r}^2 | \mathbf{0}n \rangle - \langle \mathbf{0}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle^2 \right], \quad (5.64)$$

que nada mais é do que a medida de delocalização da WF no espaço real. É possível separar essa propagação quadrática em $\Omega = \Omega_I + \bar{\Omega}$ com

$$\Omega_I = \sum_{n=1}^N \left[\langle \mathbf{0}n | \mathbf{r}^2 | \mathbf{0}n \rangle - \sum_{m=1}^N \sum_{\mathbf{R}} \langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle^2 \right] \quad (5.65)$$

sendo a parte invariante sobre mudança de gauge e

$$\bar{\Omega} = \sum_{m=1}^N \sum_{\mathbf{R}m \neq \mathbf{0}n} \langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle^2 \quad (5.66)$$

sendo a parte variante. Considerando o caso unidimensional, podemos construir as WFs como sendo autovetores do operador posição projetado $PxP|\mathbf{0}n\rangle = \bar{x}_n|\mathbf{0}n\rangle$, então

$$\langle \mathbf{R}m | x | \mathbf{0}n \rangle = \langle \mathbf{R}m | PxP | \mathbf{0}n \rangle = \bar{x}_n \delta(\mathbf{R}) \delta_{mn}. \quad (5.67)$$

Com isso, $\bar{\Omega} = 0$, eliminando a parte dependente do gauge da WFs. Em dimensões maiores o problema é mais complicado, já que os operadores PxP , PyP e PzP não comutam entre si, tornando impossível zerar $\bar{\Omega}$ escolhendo um conjunto de autovetores em comum. Neste caso, é preciso procurar uma escolha de gauge que forneça o menor valor de $\bar{\Omega}$. As WFs construídas sob esse critério de minimização são denominadas de funções de Wannier maximamente localizadas (MLWF, *maximally localized Wannier functions*).

A facilidade de se construir MLWFs em 1D nos leva a definir funções chamadas de funções de Wannier híbridas (HWF, *hybrid Wannier function*). As HWFs serão maximamente localizadas em uma direção e delocalizadas nas outras. Em outras palavras, definimos

$$|n; l_x, k_y, k_z\rangle = \frac{a_x}{2\pi} \int_{-\pi/a_x}^{\pi/a_x} e^{-ik_x l_x a_x} |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle dk_x, \quad (5.68)$$

onde $l_x \in Z$ e a_x é a constante de rede ao longo da direção x . Essas funções podem ser interpretadas como as WF de um sistema unidimensional conectado aos parâmetros externos k_y e k_z . É possível também definir as WCCs com as HWFs, que, como já foi demonstrado por Blount, pode ser escrita em termos da conexão de Berry:

$$\bar{x}_n(k_y, k_z) = \langle n; 0, k_y, k_z | r_x | n; 0, k_y, k_z \rangle = \frac{a_x}{2\pi} \int_{-\pi/a_x}^{\pi/a_x} dk_x A_n(k_x, k_y, k_z). \quad (5.69)$$

Uma transformação de gauge do tipo $|u'_{nk}\rangle = e^{ikma} |u_{nk}\rangle$ irá resultar em um deslocamento do WCC por um vetor de rede: $\bar{x}'_n = \bar{x}_n + ma$. Em se tratando de um grupo isolando de bandas, a soma de todos os WCCs será independente do gauge a menos de um vetor de rede, sendo relacionada com a polarização elétrica:

$$P_e = e \sum_n \bar{x}_n, \quad (5.70)$$

5.6.2 Número de Chern e invariante Z_2 via funções híbridas de Wannier

Imaginemos um sistema 2D com uma única banda ocupada. Podemos construir uma HWF para essa banda e obter $\bar{x}(k_y)$ (ou alternativamente $\bar{y}(k_x)$). Assim, se o calibre é contínuo em k_y , $\bar{x}(k_y)$ irá evoluir continuamente de $k_y = -\pi/a_y$ para $k_y = \pi/a_y$, como pode ser visto na figura 22. Note que a HWF nos permite interpretar o sistema 2D como um sistema 1D que depende de um parâmetro externo k_y . Assim, a evolução de $\bar{x}(k_y)$ será um processo cíclico, e a posição de $\bar{x}(k_y)$ deve estar localizada no mesmo ponto da circunferência depois do processo cíclico. Note, entretanto, que a evolução pode ser feita em rotas diferentes. Essas diferentes rotas podem ser topologicamente distintas dependendo de como a $\bar{x}(k_y)$ dá a volta ao círculo. Esta volta, conhecida como enrolamento, é igual a quantidade de carga bombeada de um lado a outro de um sistema 1D.

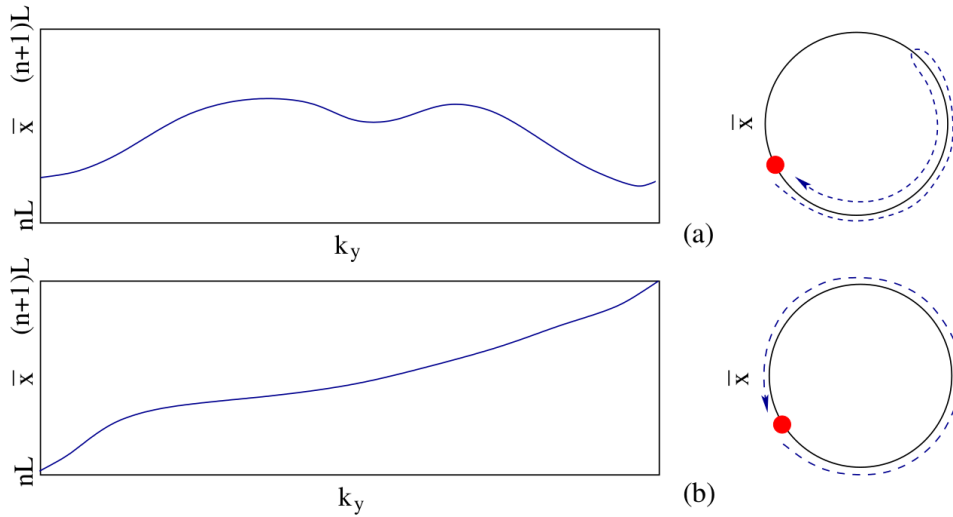


Figura 22 – Figura esquemática da dependência de \bar{x} com k_y . Em (a) temos $C = 0$ e em (b) temos $C = 1$. Imagem extraída da referência [101]

Da equação 5.69, nós temos que

$$\bar{x}(\pi/a_y) - \bar{x}(-\pi/a_y) = \frac{a_y}{2\pi} \left\{ \oint A_x(k_y = \pi/a_y) dk_x - \oint A_x(k_y = -\pi/a_y) dk_x \right\}. \quad (5.71)$$

Esta expressão pode ser imaginada como sendo integrada sobre as condições periódicas de um cilindro, em que há periodicidade em uma direção, k_x , e não há na outra, k_y . Entretanto, se o gauge em k_y for contínuo, podemos escrever

$$\bar{x}(\pi/a_y) - \bar{x}(-\pi/a_y) = \frac{a_y}{2\pi} \int_{BZ} dk_x dk_y [\nabla_{\mathbf{K}} \mathbf{A}]_z = \frac{a_y}{2\pi} \int dk_x dk_y F. \quad (5.72)$$

A integral acima é exatamente a definição do número de Chern feita na equação 5.32, a menos de um fator 2π . Portanto, concluímos que o deslocamento de WCC nos dá o número de Chern do sistema. Essa relação está mostrada esquematicamente na figura 22. Em (a), o WCC volta para o local inicial depois da evolução dentro da mesma célula

unitária sem dar a volta ao círculo, e o número de Chern associado será $C = 0$, retratando o comportamento de um isolante trivial. Já na figura (b), o WCC desloca-se em uma célula unitária dando a volta no círculo e resultando em $C = 1$.

Note que, pela definição do cristal 2D, também existem condições periódicas de contorno para k_y . Poderíamos então nos perguntar por que não escolher um gauge que seja suave em todo o torus (k_x, k_y) , ao invés de escolher apenas no intervalo $(-\pi/a_y, \pi/a_y)$. Entretanto, já foi provado que para isolantes em que $C \neq 0$, este gauge não existe. Portanto, um número de Chern diferente de zero implica na impossibilidade de escolha de um gauge suave em toda a BZ. Essa informação é semelhante à feita na seção, com respeito a construção de conexões de Berry suaves.

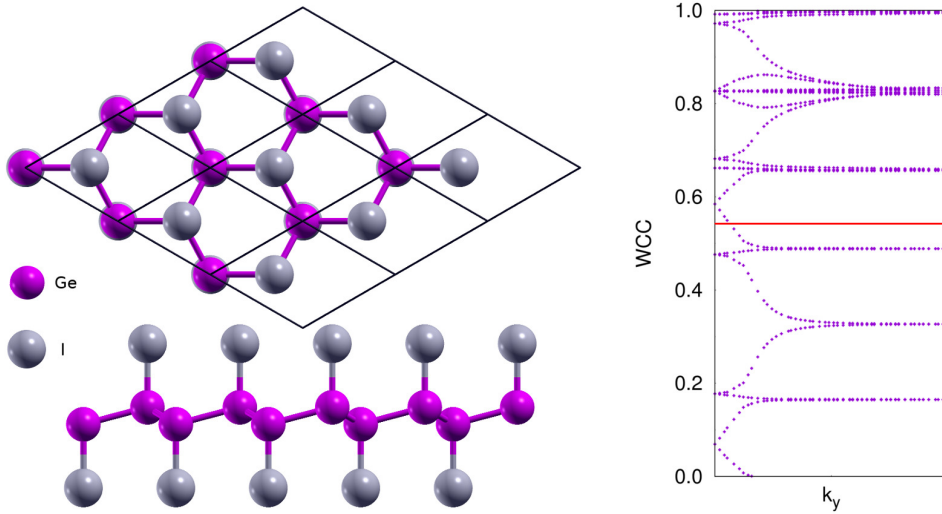


Figura 23 – A esquerda temos as vistas superior e lateral do GeI, onde um losango representa a célula unitária. A direita temos a evolução dos WCCs normalizados. A linha vermelha foi traçada arbitrariamente, e cruza a curva de evolução dos WCCs uma vez, mostrando que o material é um isolante topológico

De maneira semelhante ao que foi feito para o número de Chern, podemos definir o invariante topológico Z_2 em termos das WCCs da seguinte forma:

$$Z_2 = \sum_{\alpha} [\bar{x}_{\alpha}^I(\pi/a_y) - \bar{x}_{\alpha}^{II}(\pi/a_y)] - \sum_{\alpha} [\bar{x}_{\alpha}^I(0) - \bar{x}_{\alpha}^{II}(0)], \quad (5.73)$$

onde \bar{x}_{α}^I e \bar{x}_{α}^{II} podem ser definidos da mesma forma que foi mostrado na seção 5.5. Essa forma exige que o gauge seja suave em k_y e que mantenha a simetria de reversão temporal. Para obter o valor do invariante topológico Z_2 , podemos fazer o gráfico das WCCs obtidas via cálculo das funções de Wannier híbridas maximamente localizadas em função de k_y e analisar a evolução do WCCs. Para ilustrar este método, apresentamos na figura 23 o gráfico da evolução dos WCCs para o isolante topológico GeI, que apresenta um gap induzido por SOC de 30 meV [50,91]. Escolhemos este material como protótipo para exibir como analisar a evolução dos WCCs porque é um material pequeno, contendo apenas

quatro átomos na célula unitária, e apresenta um grande gap SOC, o que torna os cálculos numéricos triviais. O valor de Z_2 é atribuído pelo número de vezes que uma linha arbitrária cruza a evolução dos WCCs. Um número ímpar de vezes, como é ilustrado na figura 23, corresponde a $Z_2 = 1$, enquanto que um número par de vezes corresponde a $Z_2 = 0$.

6 Topologia da estrutura eletrônica de MOFs bidimensionais

As classes de MOFs bidimensionais apresentadas até agora nessa tese, em geral, são semi condutores de gap pequeno, ou metálicos. Entretanto, todos os MOFs apresentados aqui apresentam *gaps* nas respectivas estruturas de bandas induzidas via acoplamento spin-órbita, o que é um forte indício de que tais materiais possam ser isolantes topológicos a menos de algum ajuste no nível de Fermi via dopagem eletrostática. De fato, esse já foi um tema de diversos outros trabalhos teóricos recentes [16–22]. Vale lembrar que também há abertura de *gaps* via quebra de simetria, como no exemplo do $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$. Entretanto, o acoplamento spin-órbita do átomo de Cu não é o suficiente para induzir uma inversão de bandas nos *gaps*, implicando que os *gaps* que surgem devido quebras de simetria no $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ são triviais.

Neste capítulo, mostraremos resultados obtidos para a classe de MOFs $\text{M}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, cuja estrutura de bandas já foi apresentada em seções anteriores na figura 7 para $\text{M}=\text{Ni}$. Como já foi dito, o $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ já foi sintetizado anteriormente na forma de monocamadas [24], e a não trivialidade do *gap* na banda kagomé já foi descrita teoricamente [17]. Aqui, pretendemos mostrar nossos cálculos realizados considerando também a troca dos átomos de Ni por Pt, o que resulta em um aumento significativo nos *gaps* induzidos via acoplamento spin-órbita. Além disso, mostraremos uma nova classe de MOF construída a partir do empilhamento dos MOFs $\text{M}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, como pode ser visto nas figuras esquemáticas 24 (a) e (b), formando bicamadas. Os nossos resultados para essa nova classe de MOF foram publicados na *Journal of Physics: Condensed Matter* [55]. Esse empilhamento foi primeiramente proposto por Shojaei e Kang [52], onde diversas formas de empilhamento e distâncias foram testadas para o $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. Nesta parte da tese, também estudamos via cálculo de primeiros princípios o surgimento dos canais de condução quirais nas bordas dos MOFs $\text{M}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, tanto na forma de monocamadas quanto de bicamadas. Para isso, fizemos cortes nas estruturas bidimensionais obtidas da forma como indicada na figura esquemática 24 (c), produzindo fitas, e passivamos as ligações pendentes nas bordas com átomos de hidrogênio.

6.1 Propriedades eletrônicas e topológicas das estruturas 2D

O cálculo de invariantes topológicos, um dos pontos principais desta tese, em geral é factível apenas via códigos que utilizam métodos de onda plana, como o VASP [73, 74], por exemplo. Portanto, fizemos todos os nossos cálculos com o funcional PBE [26]

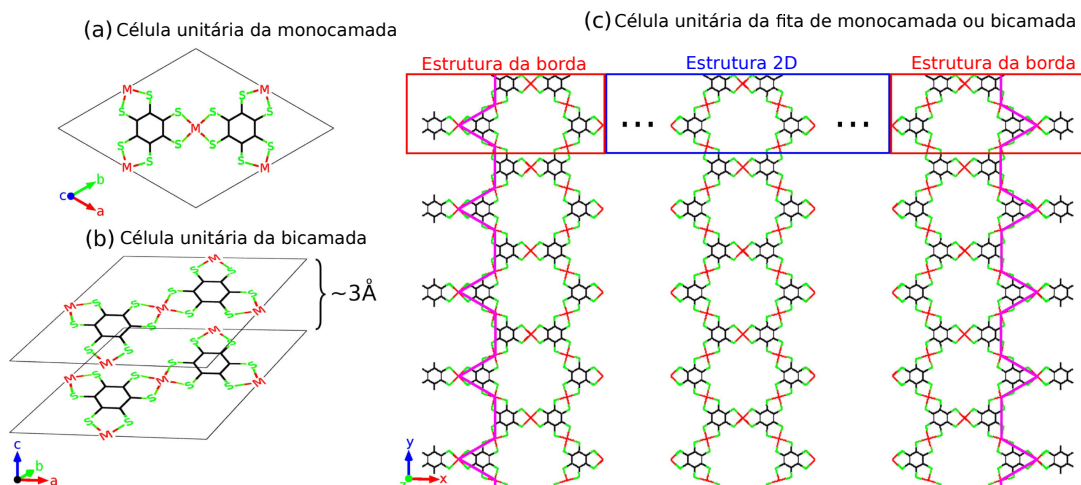


Figura 24 – Representação esquemática das células unitárias do MOF $M_3C_{12}S_{12}$ na forma de monocamadas (a) e bicamadas (b), onde o M vermelha representa a posição do metal de transição, sendo Ni ou Pt. Em (c) mostramos o corte feito nas estruturas monocamada e bicamada para a construção de fitas. As ligações abertas das bordas são passivadas com hidrogênios

implementando no código VASP, onde utilizamos um raio de corte de 500 eV e k grid $2 \times 2 \times 1$ via esquema de Monkhorst-Pack [78] (dobramos o k grid para o cálculo das propriedades eletrônicas e das paridades). Os critérios de convergência no ciclo auto-consistente e na força foram de 10^{-6} eV e 0,01 eV/Å, respectivamente. Primeiramente relaxamos as estruturas das monocamadas, onde uma camada de vácuo de 20 Å foi adicionada ao longo da direção normal das camadas para evitar interação entre camadas vizinhas. Então, as bicamadas foram construídas a partir do empilhamento de duas camadas idênticas de $Ni_3C_{12}S_{12}$ ou $Pt_3C_{12}S_{12}$. Aqui, consideramos dois tipos diferentes de empilhamento: AA, ou eclipsado, onde uma se sobrepõe a outra exatamente, e AB, onde uma camada é girada de 60° em relação a outra. Nossos resultados mostram que a configuração AA é favorável para ambas bicamadas de $Ni_3C_{12}S_{12}$ e $Pt_3C_{12}S_{12}$.

Na figura 25 (a) mostramos a vista superior da geometria relaxada da monocamadas de $Ni_3C_{12}S_{12}$, cujo parâmetro de rede é 14,63 Å. A estrutura obtida para a monocamada de $Pt_3C_{12}S_{12}$ é semelhante ao da figura 25 (a), a menos de um pequeno aumento no parâmetro de rede, que agora passa a ser de 15,07 Å. Devido à configuração eclipsada das bicamadas construídas aqui, a vista superior das monocamadas e bicamadas são indistinguíveis. Entretanto, a vista lateral da bicamada de $Ni_3C_{12}S_{12}$ na figura 25 (b) mostra que cada camadas possui uma estrutura distorcida devido à diferentes distâncias entre os átomos de camadas diferentes. As distâncias entre os átomos S-S (verde), C-C (amarelo) e Ni-Ni (azul), indicadas na figura 25 (b), possuem comprimentos de 3,10, 3,25 e 2,76 Å, respectivamente. A mesma configuração foi obtida para a bicamadas de $Pt_3C_{12}S_{12}$, onde as distâncias S-S, C-C e Pt-Pt são 3,13, 3,28 e 2,79 Å, respectivamente. Além disso, os parâmetros de rede das bicamadas se mostraram ligeiramente maiores do

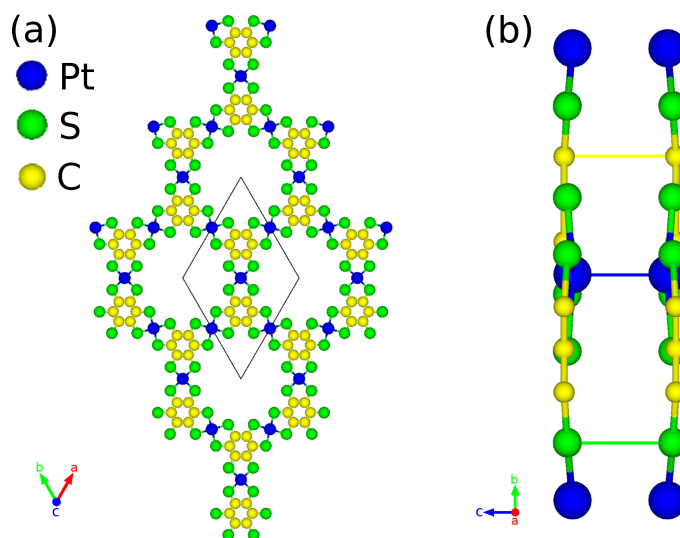


Figura 25 – (a) Vista superior da estrutura otimizada da monocamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, onde o losango é a célula unitária. A vista superior da bicamada de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ é quase idêntica, mas a vista lateral de sua célula unitária em (b) revela sua estrutura ligeiramente distorcida. As linhas que conectam as camadas correspondem as distâncias S-S (verde), C-C (amarelo) e Ni-Ni (azul), cujos tamanhos estão indicados no texto. As geometrias das monocamadas e bicamadas de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ são quase idênticas às obtidos para o $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$

que os parâmetros obtidos para as correspondentes monocamadas, sendo $14,69 \text{ \AA}$ para a bicamada de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $15,11 \text{ \AA}$ para a bicamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. Se a deformação não-planar de cada camada for desconsiderada, isto leva a modificações na estrutura eletrônica das bicamadas [103].

No caso dos sistemas na configuração de bicamadas, nós realizamos cálculos adicionais considerando interações van der Waals (vdW) através do funcional optB86b-vdW [104–106], implementado no código VASP. As constantes de rede obtidas com esse funcional são ligeiramente menores do que as obtidas com o funcional PBE (cerca de 0,5% menores para ambas as bicamadas). Uma redução similar é observada nas distâncias interatômicas quando a interação de vdW é considerada: as distâncias S-S, C-C e Ni-Ni na bicamada de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ são $3,02$, $3,12$ e $2,66 \text{ \AA}$, respectivamente, enquanto que na bicamada $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ as distâncias S-S, C-C e Pt-Pt são $3,07$, $3,15$ e $2,76 \text{ \AA}$, respectivamente. Em ambas bicamadas, as distâncias C-C são 4% menores do que as obtidas com PBE, enquanto que as distâncias S-S e metal-metal (Ni-Ni e Pt-Pt) são 1% menores. Estes resultados implicam que as geometrias das bicamadas não são significativamente afetadas quando as interações vdW são consideradas, comparadas com geometrias obtidas com o funcional PBE, então, conseqüentemente, as suas respectivas estruturas eletrônicas também não serão afetadas.

As estruturas de bandas dos $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ na forma de monocamadas

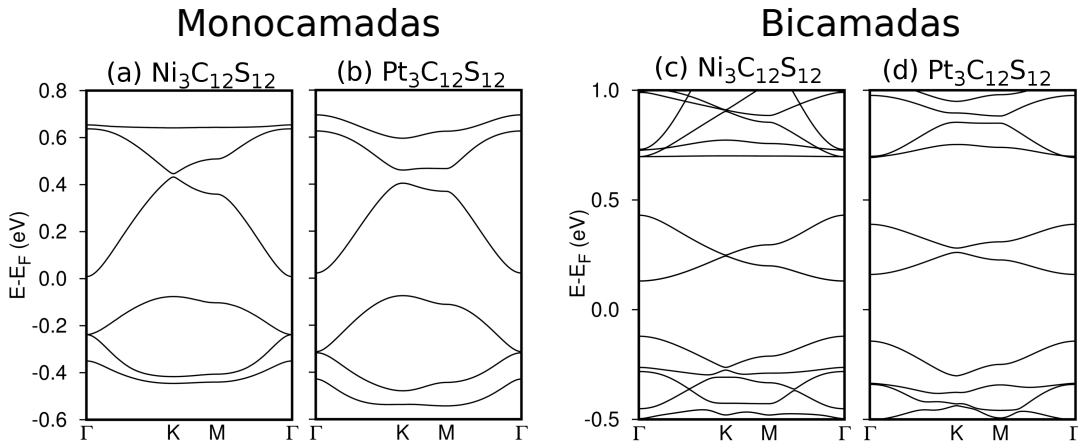


Figura 26 – Em (a) e (b) temos as estruturas de bandas obtidas para as monocamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, respectivamente. Em (c) e (d) temos as estruturas de bandas obtidas para as bicamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, respectivamente

e bicamadas estão mostradas nas figuras 26 (a) e (b). As monocamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ são semicondutores com gap indireto de 85 e 86 meV, respectivamente. Como já foi mostrado anteriormente, as três bandas de condução mais baixas da monocamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ são análogas às três bandas de uma rede kagomé, onde aparecem *gaps* induzidos via acoplamento spin-órbita nos pontos Γ e K . Como já mostrado anteriormente para outra classe de MOFs, a troca dos átomos de Ni por Pt não altera qualitativamente a estrutura de bandas dos sistemas. Entretanto, os efeitos do acoplamento spin-órbita no átomos de Pt são bem maiores devido ao seu grande peso atômico, o que leva à *gaps* da ordem de 4 vezes maior do que os obtidos com átomos de Ni.

Nas figuras 26 (c) e (d) mostramos os efeitos nas estruturas de bandas induzidos pelo empilhamento AA de duas camadas idênticas de MOF. As bicamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ são semicondutores de *gaps* diretos 162 e 216 meV, respectivamente, mais que o dobro dos *gaps* obtidos para as respectivas monocamadas. A mudança qualitativa mais interessante obtida está nas primeiras bandas de condução: enquanto no caso das monocamadas eram três bandas, como discutido no parágrafo anterior, as bicamadas apresentam um par de bandas isoladas muito semelhantes às bandas de um grafeno hipotético com gap induzido via acoplamento spin-órbita.

Apesar dos MOFs $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ na forma de monocamadas e bicamadas apresentarem *gaps* induzidos por spin-órbita nas suas estrutura de bandas, estes materiais não são naturalmente candidatos a serem isolantes topológicos. Isso se deve ao de que em ambos os casos, o nível de Fermi atravessa as bandas em *gaps* triviais, o que acarreta em um invariante topológico $Z_2 = 0$. Entretanto, note que ambos materiais na forma de monocamadas e bicamadas apresentam um gap induzido por SOC logo acima da primeira banda de condução. Assim, a dopagem eletrostática de 2 elétrons por célula unitária

é suficiente para elevar o nível de Fermi para esse gap, sem alterações quantitativas e qualitativas nas estruturas de bandas, principalmente próximo ao ponto K , como mostrado na figura 27. Nestas condições, os MOFs $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ na forma de monocamadas e bicamadas apresentam todos os ingredientes necessários para serem classificados como isolantes topológicos. A seguir vamos mostrar os dois métodos aplicados pra o cálculo do invariante topológico Z_2 .

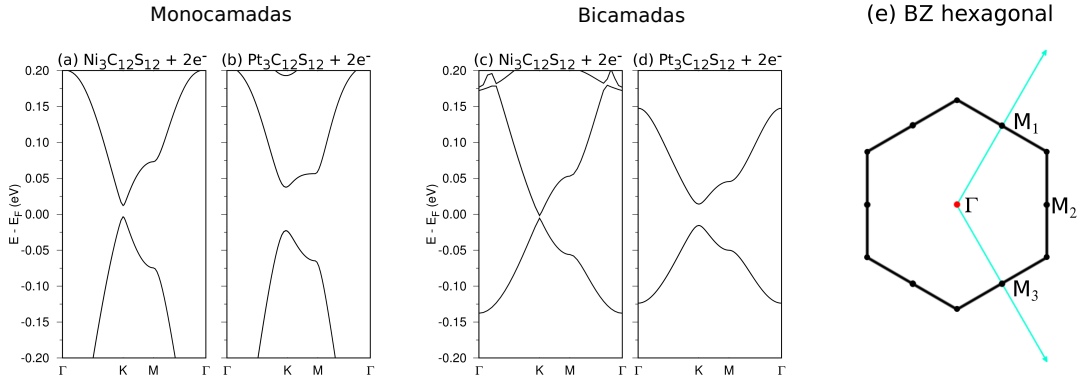


Figura 27 – Em (a) e (b) temos as estruturas de bandas obtidas para as monocamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ dopados com $2e^-$ em cada célula unitária, respectivamente. Em (c) e (d) temos as estruturas de bandas obtidas para as bicamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ dopados com $2e^-$ em cada célula unitária, respectivamente. Em (e) mostramos a primeira zona de Brillouin (BZ) de uma rede hexagonal, onde evidenciamos os pontos TRIM Γ , M_1 , M_2 e M_3

Na figura 28 mostramos que as estruturas monocamada e bicamada do $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ são centro simétricas, ou seja, são simétricos em relação à origem do sistema de coordenadas. No caso da monocamada em 28 (a), é fácil ver que qualquer vetor \mathbf{r} que indica a posição de um átomo em $\mathbf{r} = (x, y)$ terá um correspondente na posição $\mathbf{r}' = (-x, -y)$. Da mesma forma podemos afirmar isso ao analisar para a bicamada de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ visto de cima, como mostrado em 28 (b). Na vista lateral da bicamadas, note que uma camada é espelhada em relação a outra. Essa imagem se dá como se houvesse um espelho no plano xy . Portanto, como já existe uma simetria de inversão no plano xy , podemos afirmar que qualquer vetor \mathbf{r} que indica a posição de um átomo em $\mathbf{r} = (x, y, z)$ terá um correspondente na posição $\mathbf{r}' = (-x, -y, -z)$. Estas simetrias nos permitem obter o aspecto topológico desses materiais como foi apresentado no início da seção 5.6. Para isso, bastou obter os autovalores $\xi = \pm 1$ do operador paridade de todas as bandas ocupadas nos quatro pontos TRIM Λ_i indicados na figura 27 (e): $\Gamma = (0, 0)$, $M_1 = (0, 1/2)$, $M_2 = (1/2, 1/2)$ e $M_3 = (1/2, 0)$. Com esses autovalores realizamos o seguinte cálculo:

$$\delta_i = \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Lambda_i). \quad (6.1)$$

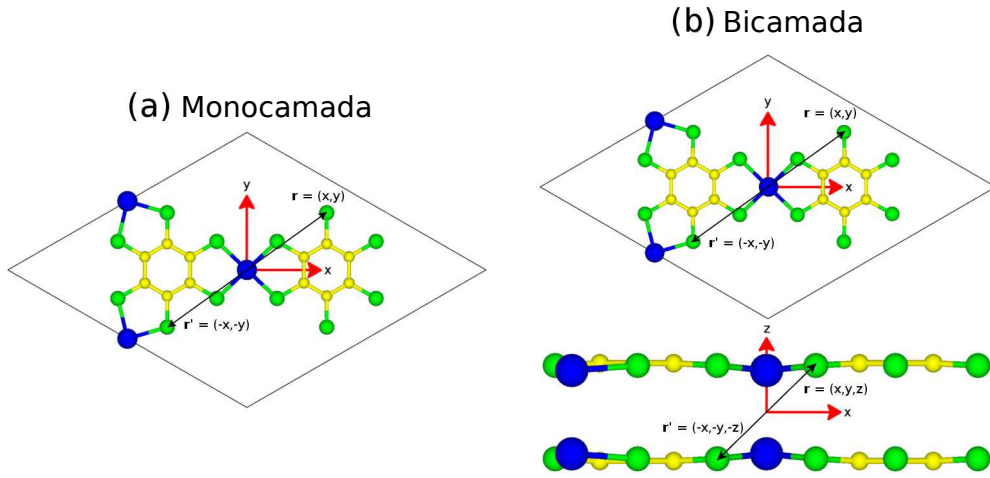


Figura 28 – Estruturas monocamada (a) e bicamada (b) do $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. Em cada figura a origem do sistema de coordenadas está no centro de inversão de cada estrutura.

O invariante topológico é então obtido através do produto de todos os δ_i :

$$(-1)^{Z_2} = \prod_i \delta_i. \quad (6.2)$$

No caso das monocamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, nós obtemos $\delta = +1, -1, -1$ e -1 para os pontos Γ, M_1, M_2 e M_3 , respectivamente, enquanto que para as bicamadas obtemos $\delta = -1, +1, +1$ e $+1$, ambos os casos resultando no invariante topológico não trivial $Z_2 = 1$. Portanto, os MOFs $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ nas formas de monocamadas e bicamadas são isolantes topológicos quando são dopados com $2e^-$ por célula unitária.

Também obtivemos o invariante Z_2 via evolução dos centros de carga de Wannier (WCC), como apresentado na seção 5.6. Este cálculo foi realizado utilizando o software *Z2pack* [107], baseado na metodologia desenvolvida por Soluyanov e Vanderbilt [102]. Na figura 29 (a) e (b), mostramos os resultados obtidos para o $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12} + 2e^-$ na forma de monocamadas e bicamada, respectivamente. O invariante topológico Z_2 pode ser obtido a partir do número de cruzamentos que uma linha arbitrária faz ao passar pelas curvas de WCC. Como já foi mencionado anteriormente, um número ímpar de cruzamentos implica em $Z_2 = 1$ e um número par implica em $Z_2 = 0$. Nos casos apresentados nas figuras 29 (a) e (b), a linha vermelha traçada arbitrariamente cruza a curva de WCC uma vez, mostrando que o MOF 2D dopado $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12} + 2e^-$ é isolante topológico, tanto na forma de monocamada e bicamada. A fim de comparação, mostramos na figura 29 (c), o cálculo da evolução dos WCCs para a monocamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, porém sem a dopagem de dois elétrons. Note que neste caso a linha vermelha não cruza nenhuma curva de WCC, mostrando que o material sem dopagem é um isolante trivial.

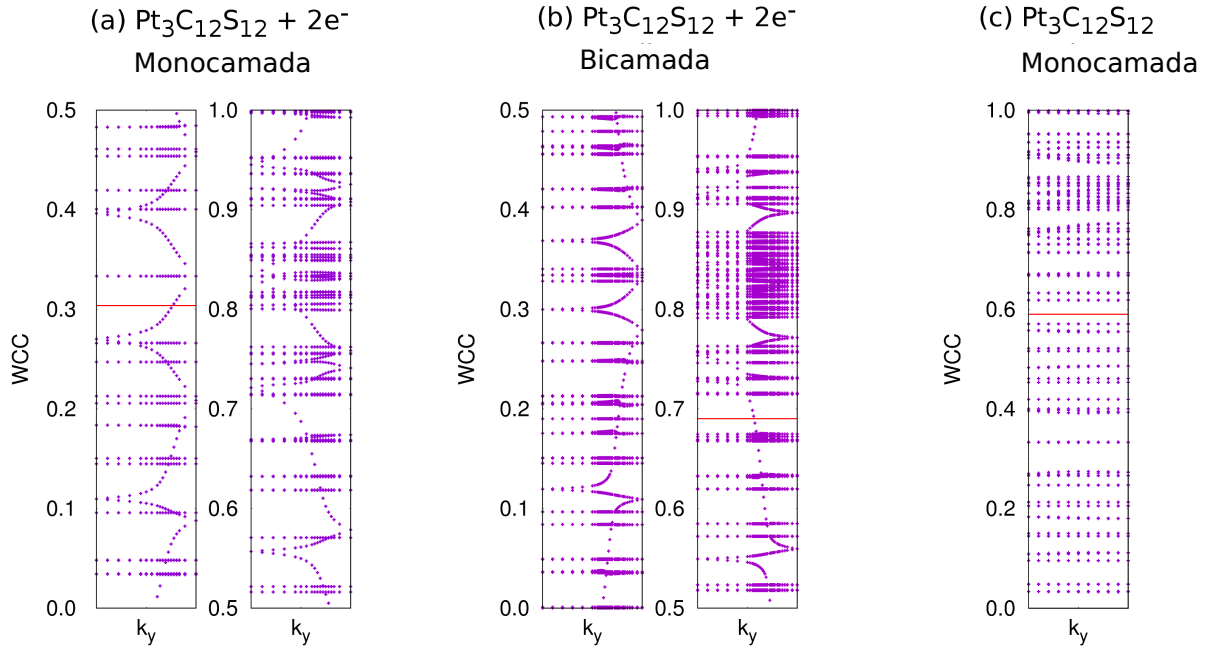


Figura 29 – Curvas de evolução das WCCs normalizadas para a monocamada (a) e bicamada (b) de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ considerando a dopagem de $2e^-$ por célula unitária, mostrando que ambos sistemas são isolantes topológicos quando consideradas as dopagens. Em (c) temos o mesmo gráfico para a monocamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ sem a dopagem, mostrando que o material é um isolante trivial. As linhas vermelhas foram traçadas arbitrariamente

6.2 Propriedades eletrônicas das fitas

Nesta seção, iremos mostrar o aparecimento dos estados quirais nas bordas dos MOFs $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ nas formas de monocamada e bicamada. As estruturas que mostraremos a seguir foram obtidas utilizando o programa SIESTA [71], onde utilizamos o potencial de troca-correlação PBE [26] com a base DZP. Os pseudopotenciais utilizados são os relativísticos de norma conservada de Troullier-Martins na forma não local de Kleinman-Bylander [77]. A integração no espaço real foi definida pelo raio de corte de 400 Ry. Todas as estruturas foram relaxadas até que a maior força existente fosse menor do que $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$, e o critério de convergência utilizado no ciclo SCF foi 10^{-5} eV . Na otimização das geometrias, a amostragem do espaço recíproco foi feita com *kgrid* de $2 \times 1 \times 1$ via esquema de Monkhorst-Pack [78]. Um *kgrid* duas vezes mais denso foi utilizada no cálculo das estruturas de bandas, onde os efeitos de acoplamento spin-órbita foram considerados [76].

Na figura 30 (a), mostramos a célula unitária da fita da monocamada $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, cuja largura é aproximadamente 8 vezes maior do que o parâmetro de rede da monocamada 2D de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. Também mostramos a estrutura da fita de monocamada replicada na direção x , a fim de mostrar a estrutura da fita de maneira geral. Na figura 30 (b), mostramos a célula unitária da fita da bicamada de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, cuja largura agora é aproximadamente

12 vezes maior do que o parâmetro de rede da bicamada 2D de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. No caso da bicamada, também mostramos um zoom na vista lateral da fita, mostrando que as pontas hidrogenadas tendem a se afastar ligeiramente. Note que a estrutura da célula unitária da fita de bicamada, bem como a sua estrutura replicada na direção x , são idênticas as estruturas obtidas para a bicamada. Isso se deve ao fato de que o empilhamento das camadas idênticas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ se dá de forma eclipsada. Para evitar redundâncias, não colocamos as estruturas obtidas para o MOF $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, pois possuem formas estruturais idênticas às já mostradas na figura. Tanto para o caso do $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ quanto para o $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, na forma de monocamada e bicamada, consideramos o mesmo número de replicação para criar as respectivas fitas.

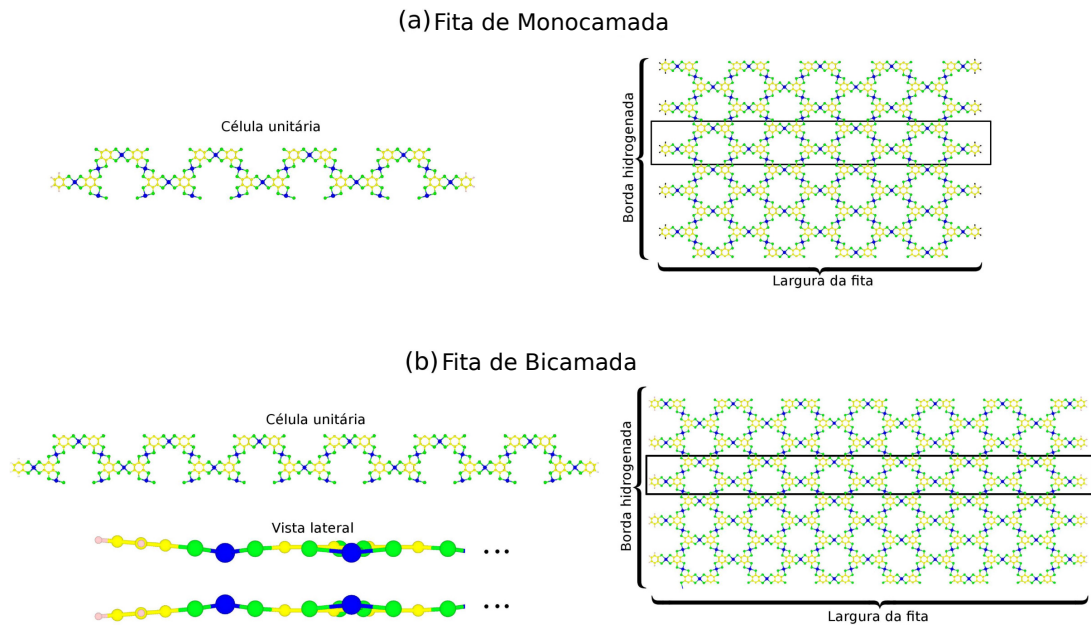


Figura 30 – Estruturas das monocamadas (a) e bicamadas (b) de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. A esquerda mostramos a célula unitária das estruturas, onde no caso das bicamadas incluímos a vista de cima e uma vista lateral da borda da fita. A direita mostramos as fitas replicadas algumas vezes na direção de periodicidade por motivos de ilustração.

Nas figuras 31 (a) e (b) estão as estruturas de bandas obtidas para as fitas de monocamada e bicamada, respectivamente. As geometrias utilizadas para os cálculos das bandas são as geometrias mostradas na figura 30. A escala de energia utilizada no gráfico das estruturas de bandas mostram apenas as primeiras bandas acima do nível de Fermi, correspondendo às bandas mostradas na figura 27 para as estruturas 2D. Para ambos sistemas na forma de monocamada e bicamada, os resultados mostram um conjunto de bandas que correspondem ao respectivo sistema infinito 2D, que irá depender de quantas vezes a célula unitária foi replicada para a construção da fita, com o aparecimento de bandas extras cruzando os gaps não triviais induzidos por interação SOC nos sistemas 2D,

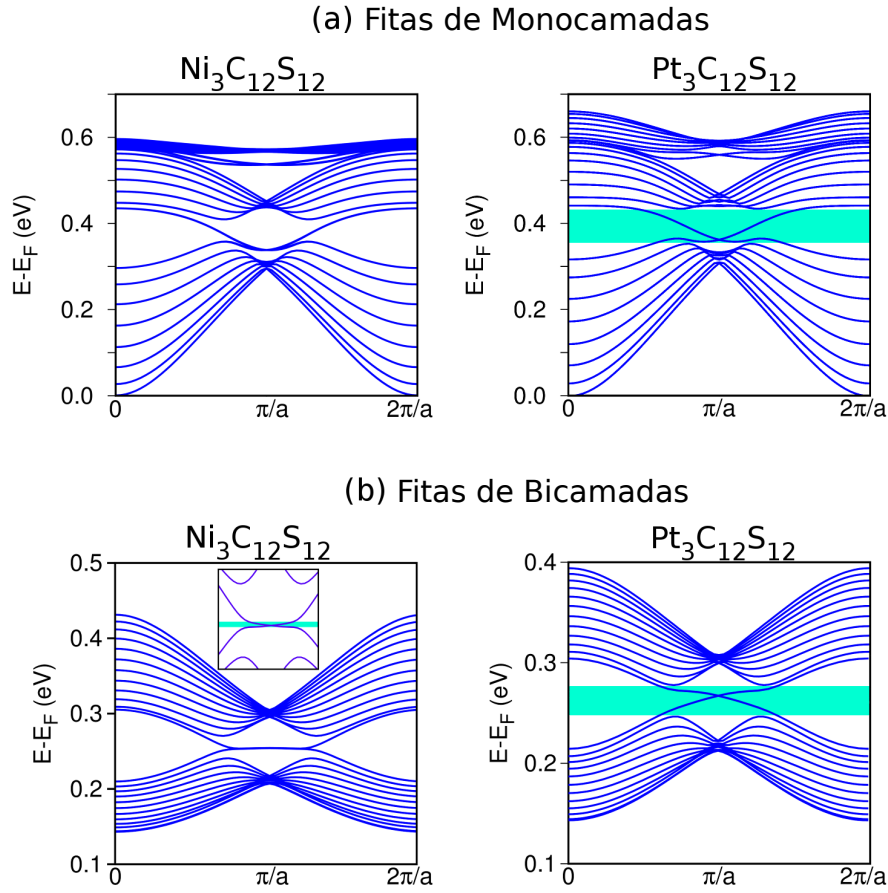


Figura 31 – Estruturas de bandas obtidas para os MOFs $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ nas formas de fita de monocamada (a) e fita de bicamada (b).

conectando os pontos K e K' da zona de Brillouin. Estes estados extras, grifados em azul claro nas figuras, são os estados de bordas protegidos pela simetria de reversão temporal, que se cruzam no ponto π/a da zona de Brillouin 1D, onde a é a respectiva constante de rede. Como já foi mencionado algumas vezes ao longo deste trabalho, as estruturas de bandas dos MOFs 2D $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ nas formas de monocamada e bicamada obtidos via cálculos DFT são semelhantes às bandas obtidas via *tight-binding* para as redes *kagomé* e *honeycomb*, respectivamente. Na figura 32 (a) mostramos que também é possível reproduzir a estrutura de bandas característica das fitas das monocamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ através de um modelo *tight-binding*, onde o corte na rede é feita ao longo da borda indicada na figura. O Hamiltoniano para a fita *kagomé* foi construído utilizando o Hamiltoniano da equação 3.9, proposto por Kane e Mele [36]. No caso das fitas de bicamada, a estrutura de bandas característica é semelhante à estrutura de bandas obtida através do modelo de Kane e Mele para a rede *honeycomb* cortada ao longo da direção zig-zag [36]. Na figura 32 (b) mostramos a estrutura de bandas da fita *honeycomb*, onde a borda zig-zag também é mostrada.

Por último, lembramos que as estruturas de bandas das bicamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e

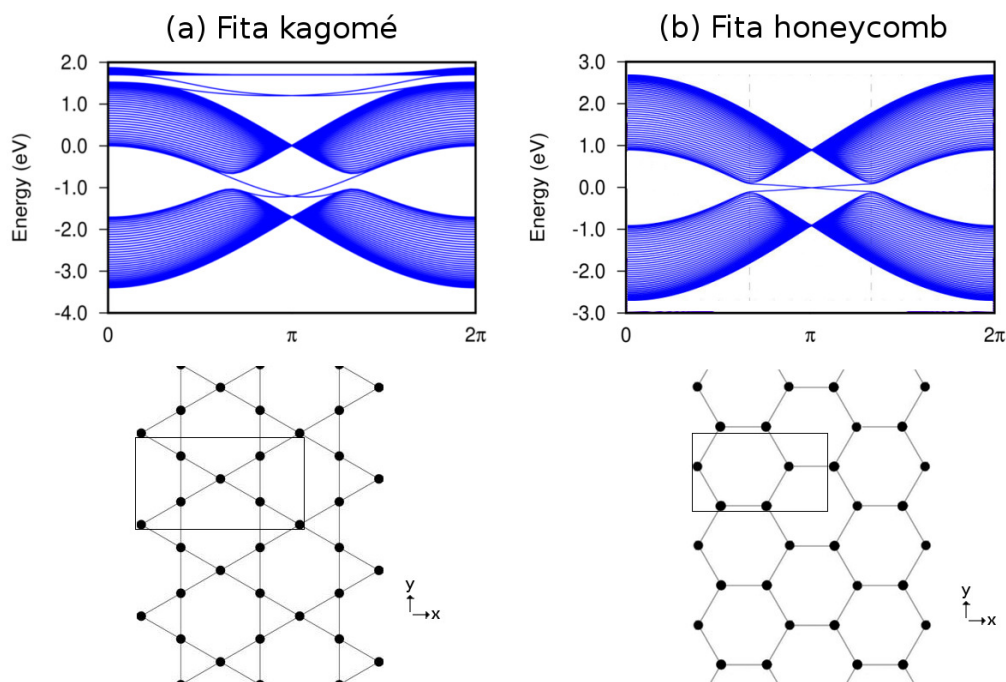


Figura 32 – Bandas obtidas através do Hamiltoniano *tight-binding* de primeiros vizinhos para fitas produzidas a partir das redes kagomé (a) e *honeycomb* (b).

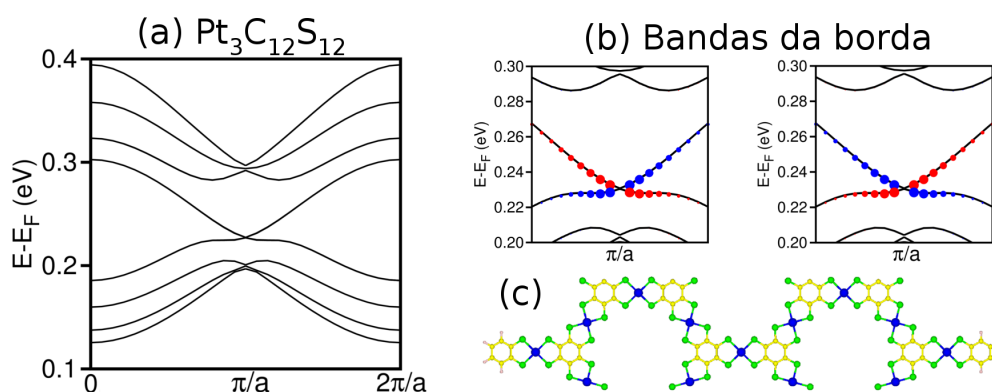


Figura 33 – Em (a) e (b) estão as estruturas de bandas da bicamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ obtidas para a fita de largura 65 \AA em (c) (aproximadamente 4 vezes maior do que o parâmetro de rede do respectivo sistema 2D). As cores azul e vermelho em (b) representam as contribuições dos spins up e down, respectivamente, para as bandas da borda

$\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ descritas na figura 31 (b) se referem a fitas de 170 \AA de largura, tal como a estrutura mostrada na figura 30 para o $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$. Na figura 33 (a) mostramos a estrutura eletrônica da fita da bicamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ com largura de 65 \AA , correspondendo à uma fita com apenas uma repetição da célula unitária ao longo da direção perpendicular a direção periódica da fita. Surpreendentemente, esta largura já é suficiente para exibir os estados quirais na borda, como mostrado na figura 33 através da projeção dos spins na estrutura eletrônica em 33 (b). Esta projeção, feita nos átomos que compõem a borda da

fitas, revela que elétrons com spins opostos (up ou down) percorrem a borda do material em direções também opostas, mostrando que a componente de spin é acoplada com o momento k na borda. Além disso, note que os dois gráficos apresentados na figura 33 (b) correspondem às diferentes bordas mostradas na figura 33 (c). Isso implica que as bandas nas bordas possuem polarização de spin diferente.

6.3 Efeitos do campo elétrico

Como foi mostrado na figura 28, as bicamadas 2D de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ são centro simétricos. Uma maneira de se quebrar esta simetria de inversão é aplicando um campo elétrico na direção z , perpendicular ao plano das fitas. Dessa forma, cada camada que forma a bicamada estará num potencial elétrico diferente. As figuras 34 (a) e (b) a esquerda mostram que um campo elétrico ε_z na bicamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ 2D promovem um desdobramento nas bandas do tipo grafeno. Próximo ao ponto K , os campos elétricos

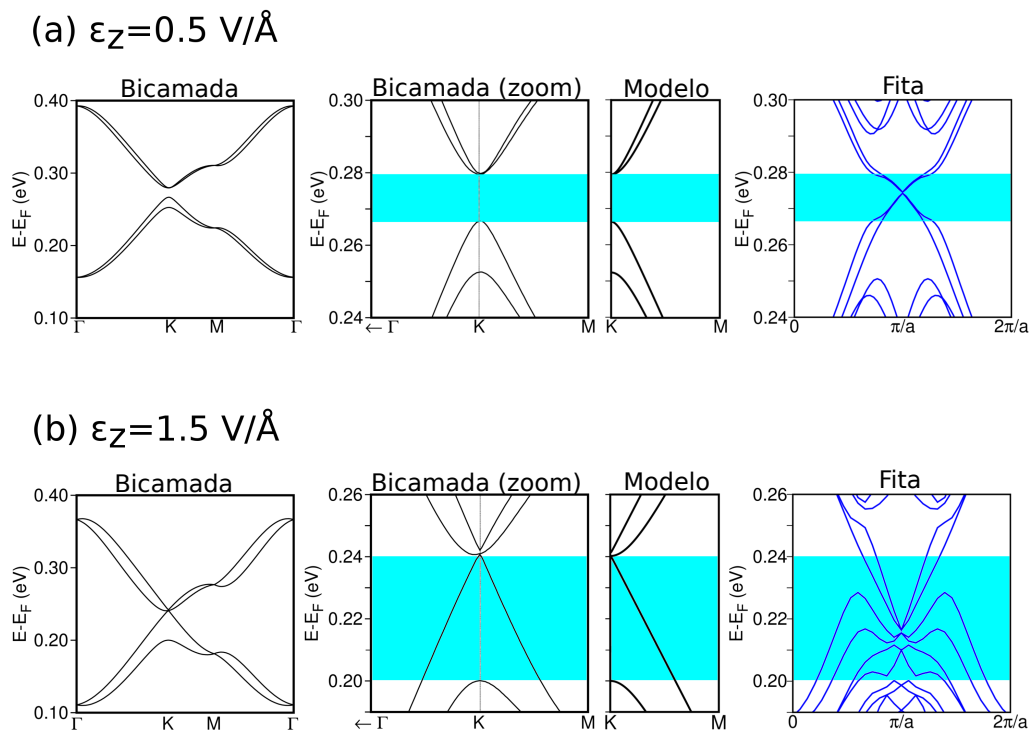


Figura 34 – Estruturas de bandas das bicamadas de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ considerando campos elétricos perpendiculares de $\varepsilon_z = 0,5$ (a) e $\varepsilon_z = 1,5 \text{ eV/\AA}$ (b). Em cada caso, mostramos as estruturas de bandas da bicamada e um zoom próximo ao ponto K . Mostramos também as bandas obtidas utilizando a equação 6.4, e as bandas das fitas da bicamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, onde também consideramos os mesmos valores de campo elétrico. As faixas em azul claro indicam os gaps SOC globais

induzem uma separação das bandas do tipo Bychkov-Rashba [53, 54], reduzindo o valor

global do gap induzido por SOC de 20 para 13 meV quando $\varepsilon_z = 0,5 \text{ eV/\AA}$. Quando $\varepsilon_z = 1,5 \text{ eV/\AA}$, a separação Bychkov-Rashba é intensificada: enquanto um par de bandas possui uma dispersão quase linear e se tocam no ponto K , o outro par de bandas possui uma dispersão parabólica e estão separadas por um gap de 40 meV. Na figura 35 mostramos que para ambas as bicamadas de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, o gap SOC global tem um decaimento linear com respeito ao campo elétrico ε_z aplicado.

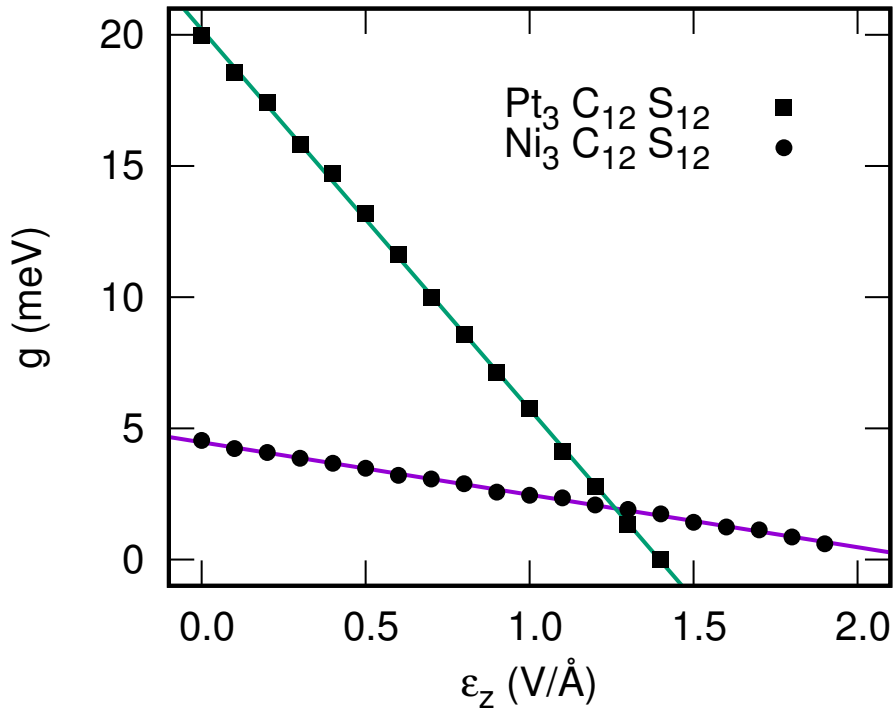


Figura 35 – Evolução dos gaps g globais induzidos por acoplamento spin-órbita com respeito ao campo elétrico perpendicular aplicado

Essa fenomenologia induzida por campos elétricos na vizinhança de K pode ser descrita pelo seguinte Hamiltoniano efetivo [53, 54]:

$$H_{eff} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} + \lambda_I \sigma_z s_z + \lambda_{BR} (\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{s})_z, \quad (6.3)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi, \mathbf{q} é o vetor de onda de um elétron medido a partir de K , λ_I é a força da interação SOC intrínseco proposta por Kane e Mele, e λ_{BR} é a força da interação SOC extrínseca de Bychkov-Rashba [54]. Este Hamiltoniano leva à seguinte expressão analítica para as quatro bandas próximas aos pontos K :

$$E_{\mu\nu} = \mu \lambda_{BR} + \nu \sqrt{\hbar^2 v_F^2 q^2 + (\lambda_{BR} + \lambda_I)^2}, \quad (6.4)$$

onde ν , $\mu = \pm 1$. O gap global será dado por $g = -2\lambda_{BR} + 2\lambda_I$. Além disso, o comportamento linear mostrado na figura 35 sugere a definição de uma susceptibilidade χ dada por $\lambda_{BR} = \chi\varepsilon$, que será uma característica intrínseca de cada bicamada apresentada aqui. Com isso, o gap global é então dado por $g = -2\chi\varepsilon + 2\lambda_I$. Via ajuste linear dos gráficos mostrados na figura evolution-gap, obtemos $\chi = 7,1 \text{ meV } \text{\AA}V^{-1}$ e $\lambda = 10,0 \text{ meV}$ para o $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$, enquanto que para o $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ obtemos $\chi = 1,0 \text{ meV } \text{\AA}V^{-1}$ e $\lambda = 2,2 \text{ meV}$. Nos painéis do meio das figura 34 (a) e (b), estão apresentados os gráficos da expressão 6.4 utilizando os parâmetros obtidos para a bicamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ com $\hbar v_F = 0,5 \text{ eV}\text{\AA}$, mostrando que o modelo provê um excelente descrição do comportamento das bandas próximo ao ponto K . Os mesmos comportamentos são obtidas para a bicamada de $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ com $\hbar v_F = 0,4 \text{ eV}\text{\AA}$.

Nas figuras 34 (a) e (b) a direita, mostramos as estruturas de bandas da bicamada de $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ na forma de fitas. O campo elétrico de $\varepsilon_z = 0,5 \text{ eV}/\text{\AA}$ leva a uma separação semelhante do conjunto de bandas associadas ao sistema 2D, e as bandas quirais da borda continuam existindo dentro do gap SOC global, indicando que o material ainda é um isolante topológico. Um campo elétrico de $\varepsilon_z = 1,5 \text{ eV}/\text{\AA}$ muda drasticamente o comportamento das bandas da borda. Como o gap SOC global desaparece, as bandas se misturam, levando a uma fase metálica.

6.4 Conclusões

Neste capítulo, mostramos que as mono e bi camadas dos MOFs $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ são isolantes topológicos 2D sobre dopagem eletrostática de dois elétrons por célula unitária. Em todos os casos, este efeito se dá com aberturas de *gaps* induzido por acoplamento spin-órbita entre bandas semelhantes às bandas do grafeno, porém com magnitude que são três ordens de grandeza maiores do que os *gaps* obtidos no grafeno. No caso das monocamadas, o conjunto de bandas em que o *gap* SOC foi analisado são análogas às três bandas de uma rede kagomé, enquanto que para as bicamadas, o *gap* se dá num par de bandas isoladas semelhantes às do grafeno. Além disso, mostramos que a estrutura de bandas de fitas produzidas a partir das monocamadas e bicamadas apresentam bandas adicionais protegidas por simetria de reversão temporal. Essas bandas também são obtidas via *tight-binding* para estruturas 1D das redes kagomé e *honeycomb* do grafeno. No caso das bicamadas, mostramos que a dispersão das bandas, que é semelhante às obtidas no modelo de Kane e Mele, aparece mesmo para fitas com largura de apenas uma repetição da célula unitária do sistema 2D.

Adicionalmente, estudamos os efeitos na estrutura eletrônica dos MOFs 2D $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ na forma de bicamadas submetidos à campos elétricos perpendiculares ao plano dos sistemas. Nossos resultados mostram que a estrutura de bandas sofre um des-

dobramento Rashba próximo à região do *gap* induzida por SOC, da mesma forma que acontece no modelo de Kane e Mele.

7 Considerações Finais

Nesta tese, estudamos a estrutura eletrônica de diversas redes covalente-orgânicas e metal-orgânicas bidimensionais via cálculos *tight-binding* e de primeiros princípios. Na primeira parte, mostramos que um Hamiltoniano *tight-binding* proposto por nós com apenas um orbital por sítio e *hopping* de até segundos vizinhos é capaz de reproduzir os tipos básicos de estrutura eletrônica de diversos COFs e MOFs obtidos via cálculos de primeiros princípios. Além disso, mostramos que o modelo também é eficaz ao descrever efeitos como quebra de simetria e acoplamento spin-órbita.

Na segunda parte, mostramos que a inclusão parcial de termos exatos de troca no funcional pode levar à mudanças quantitativas, e até mesmo qualitativas, das bandas próximas ao nível de Fermi da classe de MOFs $M_3(\text{THT})_2$, onde M é um metal de transição. Os resultados mostram que essa forte dependência com o funcional está associada às contribuições advindas do metal de transição M que compõe o material para as bandas próximas ao nível de Fermi.

Na terceira parte, estudamos a topologia das bandas dos MOFs $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ e $\text{Pt}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ nas formas de monocamadas, já reportada em outros estudos, e bicamadas, proposta por nós. Nossos resultados mostram que esses MOFs são isolantes topológicos quando dopados com dois elétrons por célula unitária, apresentando Z_2 não trivial e, conseqüentemente, estados quirais nas bordas protegidos por simetria de reversão temporal. Além disso, propomos que as bicamadas desses MOFs são uma realização do modelo proposto por Kane e Mele, apresentando duas bandas isoladas semelhantes às bandas de um grafeno hipotético com forte interação spin-órbita. Estudamos também o efeito de campos elétricos de alta intensidade na estrutura eletrônica das bicamadas, resultando em desdobramentos do tipo Rashba.

Como projeções futuras, pretendemos contribuir com novas propostas teóricas de mudanças estruturais e químicas nos MOFs aqui estudados, sempre focando nos efeitos induzidos por acoplamento spin-órbita na estrutura eletrônica desses materiais e na dependência das bandas com a escolha do funcional. Tais modificações podem, por exemplo, levar à sugestões de MOFs que não necessitam de dopagem eletrostática para exibir propriedades topológicas não triviais, tornando uma realização experimental ainda mais viável. Além disso, essa análise será associada com o estudo de novas classes de MOFs recentemente sintetizadas. Também pretendemos estudar a estrutura de bandas das bordas desses diversos tipos de MOFs, associado com o estudo dos efeitos nas bandas induzidos por modificações químicas e estruturais nas bordas. Nosso plano principal é auxiliar na realização experimental de isolantes topológicos 2D orgânicos em aplicações reais.

Referências

- [1] Hae Sung Cho, Hexiang Deng, Keiichi Miyasaka, Zhiyue Dong, Minhyung Cho, Alexander V. Neimark, Jeung Ku Kang, Omar M. Yaghi, and Osamu Terasaki. Extra adsorption and adsorbate superlattice formation in metal-organic frameworks. *Nature*, 527:503–507, November 2015.
- [2] Hong Xu, Jia Gao, and Donglin Jiang. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts. *Nat. Chem.*, 7:905–912, November 2015.
- [3] Jürgen F. Dienstmaier, Alexander M. Gigler, Andreas J. Goetz, Paul Knochel, Thomas Bein, Andrey Lyapin, Stefan Reichmaier, Wolfgang M. Heckl, and Markus Lackinger. Synthesis of well-ordered COF monolayers: Surface growth of nanocrystalline precursors versus direct on-surface polycondensation. *ACS Nano*, 5(12):9737–9745, 2011.
- [4] Kang-Da Zhang, Jia Tian, David Hanifi, Yuebiao Zhang, Andrew Chi-Hau Sue, Tian-You Zhou, Lei Zhang, Xin Zhao, Yi Liu, and Zhan-Ting Li. Toward a single-layer two-dimensional honeycomb supramolecular organic framework in water. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(47):17913–17918, 2013.
- [5] Jeremy I. Feldblyum, Clara H. McCreery, Sean C. Andrews, Tadanori Kurosawa, Elton J. G. Santos, Vincent Duong, Lei Fang, Alexander L. Ayzner, and Zhenan Bao. Few-layer, large-area, 2D covalent organic framework semiconductor thin films. *Chem. Commun.*, 51:13894–13897, 2015.
- [6] Tigmansu Pal, Tetsuya Kambe, Tetsuro Kusamoto, Maw Lin Foo, Ryota Matsuoka, Ryota Sakamoto, and Hiroshi Nishihara. Interfacial synthesis of electrically conducting palladium bis(dithiolene) complex nanosheet. *ChemPlusChem*, 80(8):1255–1258, 2015.
- [7] A. Alec Talin, Andrea Centrone, Alexandra C. Ford, Michael E. Foster, Vitalie Stavila, Paul Haney, R. Adam Kinney, Veronika Szalai, Farid El Gabaly, Heayoung P. Yoon, François Léonard, and Mark D. Allendorf. Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices. *Science*, 343:66–69, 2013.
- [8] Lei Sun, Christopher H. Hendon, Mikael A. Minier, Aron Walsh, and Mircea Dincă. Million-fold electrical conductivity enhancement in Fe₂(DEBDC) versus Mn₃(DEBDC) (E = S, O). *J. Am. Chem. Soc.*, 137(19):6164–6167, 2015.

- [9] Tetsuya Kambe, Ryota Sakamoto, Tetsuro Kusamoto, Tigmansu Pal, Naoya Fukui, Ken Hoshiko, Takahiro Shimojima, Zhengfei Wang, Toru Hirahara, Kyoko Ishizaka, Shuji Hasegawa, Feng Liu, and Hiroshi Nishihara. Redox control and high conductivity of nickel bis(dithiolene) complex -nanosheet: A potential organic two-dimensional topological insulator. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(41):14357–14360, 2014.
- [10] Yoji Kobayashi, Benjamin Jacobs, Mark D. Allendorf, and Jeffrey R. Long. Conductivity, doping, and redox chemistry of a microporous dithiolene-based metal-organic framework. *Chem. Mater.*, 22(14):4120–4122, 2010.
- [11] Hiroaki Maeda, Ryota Sakamoto, and Hiroshi Nishihara. Coordination programming of two-dimensional metal complex frameworks. *Langmuir*, 32(11):2527–2538, 2016. PMID: 26915925.
- [12] V. Stavila, A. A. Talin, and M. D. Allendorf. MOF-based electronic and optoelectronic devices. *Chem. Soc. Rev.*, 43:5994–6010, 2014.
- [13] Michael G. Campbell, Sophie F. Liu, Timothy M. Swager, and Mircea Dincă. Chemiresistive sensor arrays from conductive 2D metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(43):13780–13783, 2015.
- [14] Dennis Sheberla, John C. Bachman, Joseph S. Elias, Cheng-Jun Sun, Yang Shao-Horn, and Mircea Dincă. Conductive mof electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nat Mater*, 16(2):220–224, February 2017.
- [15] Hao Hu, Zhengfei Wang, and Feng Liu. Half metal in two-dimensional hexagonal organometallic framework. *Nanoscale Res. Lett.*, 9(1):1–5, 2014.
- [16] Z.F Wang, Zheng Liu, and Feng Liu. Organic topological insulators in organometallic lattices. *Nat. Commun.*, 4(47):1471–1475, 2013.
- [17] Z. F. Wang, Ninghai Su, and Feng Liu. Prediction of a two-dimensional organic topological insulator. *Nano Lett.*, 13:2842–2845, 2013.
- [18] Qionghua Zhou, Jinlan Wang, Tsz Sian Chwee, Gang Wu, Xiaobai Wang, Qun Ye, Jianwei Xu, and Shuo-Wang Yang. Topological insulators based on 2D shape-persistent organic ligand complexes. *Nanoscale*, 7:727–735, 2015.
- [19] Bao Zhao, Jiayong Zhang, Wanxiang Feng, Yugui Yao, and Zhongqin Yang. Quantum spin hall and Z_2 metallic states in an organic material. *Phys. Rev. B*, 90:201403, Nov 2014.
- [20] Z. F. Wang, Zheng Liu, and Feng Liu. Quantum anomalous Hall effect in 2D organic topological insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 110:196801, May 2013.

- [21] Xiaoming Zhang and Mingwen Zhao. Robust half-metallicity and topological aspects in two-dimensional Cu-TPyB. *Sci. Rep.*, 5(47):14098, 2015.
- [22] Xiaoming Zhang, Zhenhai Wang, Mingwen Zhao, and Feng Liu. Tunable topological states in electron-doped HTT-Pt. *Phys. Rev. B*, 93:165401, Apr 2016.
- [23] Jean-joseph Adjizian, Patrick Briddon, Bernard Humbert, Jean-luc Duvail, Philipp Wagner, Coline Adda, and Christopher Ewels. Dirac cones in two-dimensional conjugated polymer networks. *Nature Communications*, 5:5842, dec 2014.
- [24] Michael G. Campbell, Dennis Sheberla, Sophie F. Liu, Timothy M. Swager, and Mircea Dincă. $\text{Cu}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$: An electrically conductive 2D metal-organic framework for chemiresistive sensing. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 54:4349–4352, 2015.
- [25] Tetsuya Kambe, Ryota Sakamoto, Ken Hoshiko, Kenji Takada, Mariko Miyachi, Ji-Heun Ryu, Sono Sasaki, Jungeun Kim, Kazuo Nakazato, Masaki Takata, and Hiroshi Nishihara. π -conjugated nickel bis(dithiolene) complex nanosheet. *J. Am. Chem. Soc.*, 135:2462–2465, 2013.
- [26] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [27] Jochen Heyd and Gustavo E. Scuseria. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof-screened Coulomb hybrid functional. *J. Chem. Phys.*, 121(3):1187–1192, 2004.
- [28] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Erratum: “hybrid functionals based on a screened coulomb potential” [*j. chem. phys.*118, 8207 (2003)]. *J. Chem. Phys.*, 124(21):219906, 2006.
- [29] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18):8207–8215, 2003.
- [30] Orlando J. Silveira, Simone S. Alexandre, and Helio Chacham. Electron states of 2D metal-organic and covalent-organic honeycomb frameworks: Ab initio results and a general fitting hamiltonian. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(35):19796–19803, 2016.
- [31] Renhao Dong, Martin Pfeiffermann, Haiwei Liang, Zhikun Zheng, Xiang Zhu, Jian Zhang, and Xinliang Feng. Large-area, free-standing, two-dimensional supramolecular polymer single-layer sheets for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(41):12058–12063, 2015.

- [32] Jieshun Cui and Zhengtao Xu. An electroactive porous network from covalent metal-dithiolene links. *Chem. Commun.*, 50:3986–3988, 2014.
- [33] Shuang Chen, Jun Dai, and Xiao Cheng Zeng. Metal-organic kagome lattices $M_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$ ($M = \text{Ni}$ and Cu): From semiconducting to metallic by metal substitution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:5954–5958, 2015.
- [34] Michael G. Campbell, Dennis Sheberla, Sophie F. Liu, Timothy M. Swager, and Mircea Dincă. $\text{Cu}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$: An electrically conductive 2D metal-organic framework for chemiresistive sensing. *Angewandte Chemie International Edition*, 54:4349–4352, 2015.
- [35] Orlando J Silveira and Helio Chacham. Electronic and spin-orbit properties of the kagome MOF family $M_3(1,2,5,6,9, 10\text{-triphenylenehexathiol})_2$ ($M = \text{Ni}$, Pt , Cu and Au). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(9):09LT01, 2017.
- [36] C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum spin Hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 95:226801, Nov 2005.
- [37] B. Andrei Bernevig, Taylor L. Hughes, and Shou-Cheng Zhang. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. *Science*, 314(5806):1757–1761, 2006.
- [38] Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brüne, Andreas Roth, Hartmut Buhmann, Laurens W. Molenkamp, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. *Science*, 318(5851):766–770, 2007.
- [39] Markus König, Hartmut Buhmann, Laurens W. Molenkamp, Taylor Hughes, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. The quantum spin hall effect: Theory and experiment. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(3):031007, 2008.
- [40] Liang Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele. Topological insulators in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 98:106803, Mar 2007.
- [41] J. E. Moore and L. Balents. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Phys. Rev. B*, 75:121306, Mar 2007.
- [42] Rahul Roy. Z_2 classification of quantum spin hall systems: An approach using time-reversal invariance. *Phys. Rev. B*, 79:195321, May 2009.
- [43] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase. *Nature*, 452:970–, April 2008.

- [44] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang, and Shou-Cheng Zhang. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5:438–, May 2009.
- [45] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5:398–, May 2009.
- [46] Patrick Vogt, Paola De Padova, Claudio Quaresima, Jose Avila, Emmanouil Frantzeskakis, Maria Carmen Asensio, Andrea Resta, Bénédicte Ealet, and Guy Le Lay. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 108:155501, Apr 2012.
- [47] Elisabeth Bianco, Sheneve Butler, Shishi Jiang, Oscar D. Restrepo, Wolfgang Windl, and Joshua E. Goldberger. Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphane analogue. *ACS Nano*, 7(5):4414–4421, 2013. PMID: 23506286.
- [48] Yong Xu, Binghai Yan, Hai-Jun Zhang, Jing Wang, Gang Xu, Peizhe Tang, Wenhui Duan, and Shou-Cheng Zhang. Large-gap quantum spin hall insulators in tin films. *Phys. Rev. Lett.*, 111:136804, Sep 2013.
- [49] J. E. Padilha, R. B. Pontes, T. M. Schmidt, R. H. Miwa, and A. Fazzio. A new class of large band gap quantum spin hall insulators: 2d fluorinated group-iv binary compounds. *Scientific Reports*, 6:26123–, May 2016.
- [50] Chen Si, Junwei Liu, Yong Xu, Jian Wu, Bing-Lin Gu, and Wenhui Duan. Functionalized germanene as a prototype of large-gap two-dimensional topological insulators. *Phys. Rev. B*, 89:115429, Mar 2014.
- [51] Sanfeng Wu, Valla Fatemi, Quinn D. Gibson, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Robert J. Cava, and Pablo Jarillo-Herrero. Observation of the quantum spin hall effect up to 100 kelvin in a monolayer crystal. *Science*, 359(6371):76–79, 2018.
- [52] Fazel Shojaei and Hong Seok Kang. Continuous tuning of band gap for π -conjugated ni bis(dithiolene) complex bilayer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(44):25626–25632, 2014.
- [53] M. Gmitra, S. Konschuh, C. Ertler, C. Ambrosch-Draxl, and J. Fabian. Band-structure topologies of graphene: Spin-orbit coupling effects from first principles. *Physical Review B*, 80:235431, Dec 2009.
- [54] Emmanuel I. Rashba. Graphene with structure-induced spin-orbit coupling: Spin-polarized states, spin zero modes, and quantum hall effect. *Physical Review B*, 79:161409, Apr 2009.

- [55] Orlando J Silveira, Érika N Lima, and Hélio Chacham. Bilayers of ni 3 c 12 s 12 and pt 3 c 12 s 12 : graphene-like 2d topological insulators tunable by electric fields. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46):465502, 2017.
- [56] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1989.
- [57] R.M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [58] N.H.M.K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [59] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [60] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [61] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [62] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. 2004.
- [63] Yingkai Zhang and Weitao Yang. A challenge for density functionals: Self-interaction error increases for systems with a noninteger number of electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 109(7):2604–2608, 1998.
- [64] Axel D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1372–1377, 1993.
- [65] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [66] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of Chemical Physics*, 104(3):1040–1046, 1996.
- [67] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22):9982–9985, 1996.
- [68] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18):8207–8215, 2003.

- [69] Aliaksandr V. Krukau, Oleg A. Vydrov, Artur F. Izmaylov, and Gustavo E. Scuseria. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 125(22):224106, 2006.
- [70] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid state physics*. Science: Physics. Saunders College, 1976.
- [71] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter*, 14:2745, 2002.
- [72] R. Saito, G. Dresselhaus, and S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press: London, U.K., 1998.
- [73] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *Ab Initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996.
- [74] G. Kresse and J. Hafner. *Ab Initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys. Rev. B*, 48:13115–13118, Nov 1993.
- [75] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Phys. Rev. B*, 26:4199–4228, Oct 1982.
- [76] L Fernández-Seivane, M A Oliveira, S Sanvito, and J Ferrer. On-site approximation for spin-orbit coupling in linear combination of atomic orbitals density functional methods. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(34):7999, 2006.
- [77] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425–1428, May 1982.
- [78] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [79] F. D. M. Haldane. Model for a quantum Hall effect without Landau levels: Condensed-matter realization of the "parity anomaly". *Phys. Rev. Lett.*, 61:2015–2018, Oct 1988.
- [80] Evelyn Tang, Jia-Wei Mei, and Xiao-Gang Wen. High-temperature fractional quantum Hall states. *Phys. Rev. Lett.*, 106:236802, Jun 2011.
- [81] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009.
- [82] K. v. Klitzing. The quantized hall effect, 1985. disponível em https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1985/klitzing-lecture.pdf.

- [83] R. B. Laughlin. Fractional quantization, 1998. disponível em https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1998/laughlin-lecture.pdf.
- [84] K. von Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Phys. Rev. Lett.*, 45:494–497, Aug 1980.
- [85] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *J. Phys. Condens. Matter*, 306:666, 2004.
- [86] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs. Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Phys. Rev. Lett.*, 49:405–408, Aug 1982.
- [87] M. Nakahara. *Geometry, Topology and Physics, Second Edition*. Graduate student series in physics. Taylor & Francis, 2003.
- [88] Tosio Kato. On the adiabatic theorem of quantum mechanics. *Journal of the Physical Society of Japan*, 5(6):435–439, 1950.
- [89] R. B. Laughlin. Quantized hall conductivity in two dimensions. *Phys. Rev. B*, 23:5632–5633, May 1981.
- [90] D. Yoshioka. *The Quantum Hall Effect*. Physics and astronomy online library. Springer, 2002.
- [91] L. B. Abdalla. *Propriedades eletrônicas dos isolantes topológicos*. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física. Universidade de São Paulo, 2015.
- [92] R. S. Knox and F. Bassani. Band structure of solid argon. *Phys. Rev.*, 124:652–657, Nov 1961.
- [93] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium. *Rev. Mod. Phys.*, 82:3045–3067, Nov 2010.
- [94] R. Resta. Theory of the electric polarization in crystals. *Ferroelectrics*, 136(1):51–55, 1992.
- [95] Raffaele Resta. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Rev. Mod. Phys.*, 66:899–915, Jul 1994.
- [96] R. D. King-Smith and David Vanderbilt. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 47:1651–1654, Jan 1993.

-
- [97] Liang Fu and C. L. Kane. Time reversal polarization and a Z_2 adiabatic spin pump. *Phys. Rev. B*, 74:195312, Nov 2006.
- [98] Yoichi Ando. Topological insulator materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(10):102001, 2013.
- [99] Liang Fu and C. L. Kane. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, 76:045302, Jul 2007.
- [100] Zhiyong Zhu, Yingchun Cheng, and Udo Schwingenschlögl. Band inversion mechanism in topological insulators: A guideline for materials design. *Phys. Rev. B*, 85:235401, Jun 2012.
- [101] Alexey A Soluyanov. *Topological aspects of band theory*. Theses (PhD in Physics). Instituto de Física. Rutgers, The State University of New Jersey, 2012.
- [102] Alexey A. Soluyanov and David Vanderbilt. Computing topological invariants without inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, 83:235401, Jun 2011.
- [103] F. Crasto de Lima, Gerson J. Ferreira, and R. H. Miwa. Tuning the topological states in metal-organic bilayers. *Phys. Rev. B*, 96:115426, Sep 2017.
- [104] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92:246401, Jun 2004.
- [105] Guillermo Román-Pérez and José M. Soler. Efficient implementation of a van der waals density functional: Application to double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 103:096102, Aug 2009.
- [106] Jiří Klimeš, David R Bowler, and Angelos Michaelides. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2):022201, 2010.
- [107] Dominik Gresch, Gabriel Autès, Oleg V. Yazyev, Matthias Troyer, David Vanderbilt, B. Andrei Bernevig, and Alexey A. Soluyanov. Z2pack: Numerical implementation of hybrid wannier centers for identifying topological materials. *Phys. Rev. B*, 95:075146, Feb 2017.

Apêndices

APÊNDICE A – Princípio Variacional

Teorema A.1. *Dada uma função de onda $|\Phi\rangle$ tal que*

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = 1, \quad (\text{A.1})$$

o valor esperado de um hamiltoniano H obedece a seguinte inequação

$$\varepsilon_0 \leq \langle\varphi|H|\varphi\rangle, \quad (\text{A.2})$$

onde ε_0 é a energia do estado fundamental de H .

Demonstração. Dado um Hamiltoniano H qualquer, deve existir um conjunto infinito de auto-estados $\{|\Phi_\alpha\rangle\}$ e autovalores $\{\varepsilon_\alpha\}$ que satisfaçam a equação de Schrödinger

$$H|\Phi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\Phi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots, \quad (\text{A.3})$$

onde o autovalor ε_α é a energia referente ao auto-estado $|\Phi_\alpha\rangle$. Vamos supor que as energias são discretas e obedecem a seguinte ordem crescente

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \quad (\text{A.4})$$

Como H é um operador hermitiano, então os autovalores ε_α são reais e seus correspondentes autovetores são ortonormais, ou seja,

$$\langle\Phi_\beta|\Phi_\alpha\rangle = \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{A.5})$$

Multiplicando a equação (A.3) pela esquerda por $\langle\Phi_\beta|$, nós temos

$$\langle\Phi_\beta|H|\Phi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha\delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{A.6})$$

Vamos supor que os autovetores de H formam um conjunto completo

$$\sum_{\alpha} |\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha| = 1. \quad (\text{A.7})$$

Portanto, qualquer função tentativa $|\varphi\rangle$ pode ser escrita como uma combinação linear dos autovetores $|\Phi_\alpha\rangle$'s

$$|\varphi\rangle = \sum_{\alpha} \langle\Phi_\alpha|\varphi\rangle |\Phi_\alpha\rangle \quad (\text{A.8})$$

e também podemos escrever

$$\langle\varphi| = \sum_{\alpha} \langle\varphi|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|. \quad (\text{A.9})$$

Supondo que a função $|\varphi\rangle$ seja normalizada, ou seja, $\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$, podemos escrever utilizando as equações (A.8) e (A.9) que

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\varphi\rangle &= \sum_{\alpha\beta} \langle\varphi|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\varphi\rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle\varphi|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\beta|\varphi\rangle \delta_{\alpha\beta} \\ &= \sum_{\alpha} \langle\varphi|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\varphi\rangle = \sum_{\alpha} |\langle\Phi_\alpha|\varphi\rangle|^2 = 1.\end{aligned}\tag{A.10}$$

O valor esperado do Hamiltoniano para a função tentativa $|\varphi\rangle$ será

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle\varphi|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|H|\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\varphi\rangle = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} |\langle\Phi_\alpha|\varphi\rangle|^2.\tag{A.11}$$

Como $\varepsilon_{\alpha} \geq \varepsilon_0$ para qualquer α , nós temos que

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle \geq \varepsilon_0 \sum_{\alpha} |\langle\Phi_\alpha|\varphi\rangle|^2 = \varepsilon_0,\tag{A.12}$$

onde utilizamos o resultado da equação (A.10). \square

A equação (A.12), chamada de princípio variacional, nos mostra que o valor médio do Hamiltoniano para uma função tentativa qualquer é sempre maior ou igual à energia exata do estado fundamental. Este resultado pode ser utilizado como uma espécie de medida da “qualidade” da função tentativa em relação à solução exata, pois quanto menor o resultado do valor médio do Hamiltoniano, melhor será a função tentativa.

APÊNDICE B – Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema B.1. *Em um sistema qualquer de partículas interagentes sobre a ação de um potencial externo $\nu(\vec{r})$, o potencial externo $\nu(\vec{r})$ é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Deste teorema podemos concluir que, como o Hamiltoniano é totalmente determinado, exceto por uma constante, as funções de onda de todos os estados (fundamental e excitados) também são determinadas. Assim todas as propriedades do sistema de partículas são determinadas dada apenas a densidade do estado fundamental

Demonstração. Theorem B.1: Suponha que existam dois potenciais externos $\nu_1(\vec{r})$ e $\nu_2(\vec{r})$ que diferem por mais de uma constante e que produzam a mesma densidade $n(\vec{r})$. Cada potencial externo determina dois hamiltonianos H_1 e H_2 e duas funções de onda diferentes Ψ_1 e Ψ_2 que, hipoteticamente, possuem a mesma densidade do estado fundamental $n_0(r)$. Pelo principio variacional, temos que

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \quad (\text{B.1})$$

e

$$E_2 = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle. \quad (\text{B.2})$$

Somando e subtraindo E_2 no lado direito da primeira equação e E_1 na segunda temos

$$E_1 < E_2 + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \quad (\text{B.3})$$

e

$$E_2 < E_1 + \langle \Psi_1 | H_2 - H_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (\text{B.4})$$

Como os Hamiltonianos diferem apenas nos potenciais $\nu^1(\vec{r})$ e $\nu^2(\vec{r})$, podemos escrever

$$E_1 < E_2 + \int [\nu^1(\vec{r}) - \nu^2(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{B.5})$$

e

$$E_2 < E_1 + \int [\nu^2(\vec{r}) - \nu^1(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{B.6})$$

Somando as duas ultimas equações, obtemos a inequação contraditória $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$, implicando que não podem haver dois potenciais distintos fornecendo a mesma densidade do estado fundamental. Dessa maneira, concluímos que a densidade determina unicamente o potencial externo $\nu(\vec{r})$.

□

Teorema B.2. *Um funcional universal para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\vec{r})$ pode ser determinado, válido para qualquer potencial externo $\nu(\vec{r})$. Para qualquer $\nu(\vec{r})$, a energia do estado fundamental será dada pelo mínimo global do funcional $E[n]$, e a densidade do estado que minimiza esse funcional será a densidade do estado fundamental $n_0(r)$.*

Demonstração. Teorema B.2: O teorema B.1 nos permite escrever a energia de um estado como funcional da densidade

$$\begin{aligned} E[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int \nu(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \\ &= F[n] + \int \nu(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

onde $F[n]$ é um funcional universal, pois independe do sistema em questão.

Considere um sistema com Hamiltoniano H_1 cujo densidade do estado fundamental $n_1(\vec{r})$ correspondente ao potencial externo $\nu_1(\vec{r})$. O funcional da energia para esse sistema pode ser escrito como sendo o valor esperado do Hamiltoniano calculado com a função de onda do estado fundamental $\Psi_1(\vec{r})$, ou seja,

$$E[n_1] = E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (\text{B.8})$$

Considerando uma densidade $n_2(\vec{r})$, o que corresponde a um função de onda $\Psi_2(\vec{r})$ diferente, o princípio variacional nos afirma o seguinte:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = E_2. \quad (\text{B.9})$$

Podemos então afirmar que a energia dada por B.7 calculada com a densidade exata do estado fundamental $n_0(\vec{r})$ será de fato menor do que o valor obtido para qualquer outra densidade. Portanto, se o funcional $F[n]$ é conhecido, minimizando-se a energia total do sistema com relação a densidade $n(r)$ encontramos a energia e a densidade do estado fundamental. \square

APÊNDICE C – Teorema de Hellmann-Feynman

Teorema C.1. *O Teorema de Hellmann-Feynman (THF) afirma que*

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle. \quad (\text{C.1})$$

Demonstração. Teorema C.1: Se o hamiltoniano H_λ depende de um parâmetro λ , para qualquer solução variacional Ψ_λ temos:

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{C.2})$$

de modo que,

$$\begin{aligned} \frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \\ &= \left\langle \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} | H_\lambda | \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \\ &= E_\lambda \left(\left\langle \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} | \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda | \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle \right) + \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \\ &= E_\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle + \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

O primeiro termo da última equação se anula, já que representa a norma da função de onda, de modo que o THF resulta em

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle. \quad (\text{C.4})$$

□

O hamiltoniano de um sistema quântico de muitos corpos tem uma dependência paramétrica com posição dos núcleos do sistema. Dessa forma, o Teorema de Hellmann-Feynman pode ser utilizado para determinar as forças nos núcleos, de modo a determinar a configuração mais estável do sistema. Podemos utilizar o THF para determinar as geometrias de equilíbrio de uma molécula ou um sólido variando as posições nucleares até que a energia seja um mínimo e $-\partial E / \partial \vec{R}_I$ (\vec{R}_I sendo a posição do núcleo I) seja zero.