

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

---

Υπολογιστική μελέτη υλικών με την  
Θεωρία Συναρτησιακού της  
Πυκνότητας:

Δομικές, ηλεκτρονικές και τοπολογικές ιδιότητες

---

Συγγραφέας  
Ανδρονίκη Δημητρίου

Επιβλέπων  
Λεωνίδας Τσέτσερης  
Αν. Καθηγητής ΕΜΠ



Ιούλιος 2019



# Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα και καθηγητή μου κ. Λεωνίδα Τσέτσερη για την ανάθεση αυτής της διπλωματικής, την αμέριστη βοήθεια και τις συζητήσεις μας καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας και της χρονιάς αυτής.





# Περίληψη

Στη σύγχρονη εποχή, μεγάλο μέρος της έρευνας της επιστημονικής κοινότητας επικεντρώνεται σε μοντέρνα υλικά τα όποια έχουν ιδιαίτερες ιδιότητες, όπως τα δισδιάστατα και τα τοπολογικά υλικά.

Η έρευνα σε μοντέρνα διδιάστατα υλικά, γνώρισε μεγάλη άνθηση μετά την ανακάλυψη, ή πιο σωστά, την απομόνωση ενός ή λίγων φύλλων γραφενίου. Την εντατική μελέτη του γραφενίου, ακολούθησε η ανάπτυξη άλλων δισδιάστατων υλικών δηλαδή φύλλων ατόμων που έχουν ξεχωριστές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Συγκεκριμένα κάθε χρόνο ανακαλύπτονται περισσότερα από 150 νέα “εξωτικά” υλικά που έχουν δομή σε στρώσεις και μπορούν εύκολα να διαχωριστούν σε υλικά που έχουν πάχος της κλίμακας του υπονανόμετρου.

Τοπολογία είναι ο κλάδος των μαθηματικών που μελετάει τις ιδιότητες γεωμετρικών σχημάτων που διατηρούνται κάτω από ομαλές παραμορφώσεις και χωρίζει αυτά τα αντικείμενα σε ξεχωριστές τοπολογικές κλάσεις, οι οποίες διακρίνονται από έναν αριθμό που ονομάζεται τοπολογικό αναλλοίωτο. Η τοπολογία στο πεδίο της συμπυκνωμένης ύλης χρησιμοποιείται για να περιγράψουμε και να ταξινομήσουμε τα υλικά ανάλογα με την ηλεκτρονιακή δομή τους. Ο όρος “τοπολογικά υλικά” αναφέρεται στα υλικά των οποίων οι ηλεκτρονικές ιδιότητες δεν είναι συνηθισμένες στο χώρο των ορμών, όπως είναι οι τοπολογικοί μονωτές, οι τοπολογικοί ημιαγωγοί και οι τοπολογικοί υπεραγωγοί.

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η μοντελοποίηση σε ατομική κλίμακα δισδιάστατων και τοπολογικών υλικών και η ανάλυση των ιδιοτήτων τους. Όπως περιγράφεται στο πρώτο και στο δεύτερο κεφάλαιο της εργασίας αυτής, η μελέτη κρυσταλλικών δομών γίνεται με τη χρήση αλγορίθμων και υπολογιστικών μεθόδων, οι οποίες στοχεύουν, με διάφορες προσεγγίσεις, να περιγράψουν όσο το δυνατόν καλύτερα την πραγματική φύση των δομών. Οι υπολογιστικές, αυτές, προσομοιώσεις προσδιορίζουν τις ιδιότητες των υλικών, η γνώση των οποίων είναι απαραίτητη ώστε αυτά να αξιοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν κβαντομηχανικές υπολογιστικές μέθοδοι πρώτων αρχών, και συγκεκριμένα η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Η θεωρία DFT αναδεικνύεται μέσα από την περιγραφή προγενέστερων προσεγγίσεων στην επίλυση του προβλήματος των πολλών σωματιδίων, όπως η προσέγγιση Hartree και η προσέγγιση Hartree-Fock. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται επίσης, το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των υπολογισμών, δηλαδή το Quantum Espresso, αλλά και η υπολογιστική υποδομή που αξιοποιήθηκε.

Έχοντας αναπτύξει το θεωρητικό υπόβαθρο και περιγράψει τα εργαλεία με τα οποία πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί από τις πρώτες ενότητες της εργασίας, στο τρίτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα

---

των υπολογισμών για διάφορα δισδιάστατα υλικά, όπως το γραφένιο και το  $\text{MoS}_2$  καθώς και για το τρισδιάστατο  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Στα συστήματα αυτά εξετάζονται βασικές ηλεκτρονιακές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα καταστάσεων και σχεδιάζονται οι ενεργειακές ζώνες. Κάποια από αυτά τα υλικά είναι τοπολογικοί μονωτές όπως θα δούμε στα κεφάλαια που ακολουθούν.

Στη συνέχεια, στο τέταρτο κεφάλαιο εισάγονται οι εντοπισμένες στο χώρο συναρτήσεις Wannier, που θα χρησιμοποιηθούν στο έκτο κεφάλαιο για τον υπολογισμό των τοπολογικών αναλλοίωτων. Περιγράφεται η κατασκευή τους και γίνεται αναφορά στο λογισμικό ανοικτού κώδικα “Wannier90” το οποίο παράγει μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier.

Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο αρχικά γίνεται μία αναφορά στα φαινόμενα Hall, όπου και παρατηρούνται κάποια τοπολογικά αναλλοίωτα. Έπειτα, περιγράφεται το τοπολογικό αναλλοίωτο  $\mathbb{Z}_2$  καθώς και ιδιότητες τοπολογικών μονωτών που σέβονται τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου (Time-reversal συμμετρικοί μονωτές), όπως το  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  και το  $\text{MoS}_2$ . Ακολούθως, υπολογίζονται χρησιμοποιώντας το λογισμικό ανοικτού κώδικα, Wannier Tools, το τοπολογικό αναλλοίωτο  $\mathbb{Z}_2$ , οι επιφανειακές καταστάσεις και το spin texture των τοπολογικών μονωτών που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

# Abstract

In modern times, much of the research of the scientific community focuses on modern materials that have particular properties, such as two-dimensional and topological materials.

Research into modern two-dimensional materials has flourished after the discovery - or more correctly, the isolation- of one or a few graphene sheets. The intensive study of graphene was followed by the development of other two-dimensional materials, i.e. individual layers of atoms with distinct and interesting properties. Specifically, each year more than 150 new exotic materials of layered structure are discovered and they can easily be separated into materials that have a thickness of subnanometer scale.

Topology is the branch of mathematics that studies the properties of geometric shapes that are invariant under smooth deformations and separates these objects into topological classes, which are distinguished by a number called topological invariant. Topology, in the field of condensed matter, is used to describe and classify the materials according to their electron structure. The term topological materials refers to materials whose electronic properties are not trivial in momentum space, such as topological insulators, topological semiconductors and topological superconductors.

This thesis aims to present the atomic scale modeling of two-dimensional and topological materials and the analysis of their properties. As described in the first and second chapters of this paper, the study of crystalline structures is done using algorithms and computational methods, which, with different approaches, aim to describe as much as possible the real nature of the structures. These computational simulations determine the properties of materials, knowledge of which is necessary to exploit them in various applications. In the present study, quantum computational methods of first principles were used, namely Density Functional Theory (DFT). DFT theory is highlighted through the description of previous approaches to solving the problem of many particles, such as the Hartree approach and the Hartree-Fock approach. The second chapter also describes the software used to perform the calculations, Quantum Espresso, as well as the computational infrastructure used.

Having developed the theoretical background and described the tools with which the calculations are made from the first chapters of the thesis, the third chapter presents and comments on the results of the calculations for various two-dimensional materials, such as graphene and  $\text{MoS}_2$ , as well as the three-dimensional  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . In these systems, basic electronic properties, such as density of states and energy zones, are examined. Some of these materials

are topological insulators, as we will see in the following chapters.

Then, in the fourth chapter, we introduce the localized Wannier functions, which will be used in the sixth chapter for calculating topological invariants. Their construction is described and reference is made to open source software Wannier90, which produces maximally localized Wannier functions.

Finally, in the fifth chapter, a reference to the Hall effects -in which some topological invariants are observed- is made. After that, the topological invariant  $\mathbb{Z}_2$ , as well as the properties of topological time reversal symmetric insulators such as  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{MoS}_2$ , are described. Subsequently, the topological invariant  $\mathbb{Z}_2$ , the surface and edge states, and the spin texture of the topological insulators mentioned earlier are calculated using the open source software, Wannier Tools.

# Περιεχόμενα

<b>0</b>	<b>Υλικά</b>	<b>10</b>
0.1	Δισδιάστατα Υλικά . . . . .	10
0.1.1	Απομόνωση Δισδιάστατων Υλικών . . . . .	12
0.1.2	Χαρακτηρισμός Δισδιάστατων Υλικών . . . . .	14
0.2	Τοπολογικά Υλικά . . . . .	15
<b>1</b>	<b>Το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων</b>	<b>18</b>
1.1	Η προσέγγιση Hartee . . . . .	19
1.2	Η Προσέγγιση Hartree-Fock . . . . .	22
1.2.1	Παράδειγμα: Jellium Model . . . . .	25
1.3	Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας (Density Functional Theory) . . . . .	26
1.3.1	Οι εξισώσεις Kohn-Sham . . . . .	29
1.3.2	Το συναρτησιοειδές συσχέτισης-ανταλλαγής . . . . .	32
<b>2</b>	<b>Υπολογισμοί DFT</b>	<b>35</b>
2.1	Επιλογή Βάσης Τροχιακών . . . . .	35
2.1.1	Θεώρημα Bloch . . . . .	35
2.2	Ενεργειακές ζώνες (Band Structure) . . . . .	37
2.3	Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States) . . . . .	37
2.4	Ψευδοδυναμικά . . . . .	38
2.5	Ο προσδιορισμός των θέσεων ισορροπίας των ιόντων στο πλέγμα	39
2.6	Quantum Espresso Software . . . . .	40
2.7	Υπερυπολογιστές και το σύστημα ARIS . . . . .	46
2.7.1	Αρχιτεκτονική του συστήματος . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες υλικών</b>	<b>49</b>
3.1	Γραφένιο . . . . .	49
3.1.1	Ηλεκτρονικές ιδιότητες γραφενίου . . . . .	55
3.2	Χαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης . . . . .	57
3.2.1	MoS <sub>2</sub> . . . . .	59
3.3	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . . .	71
3.3.1	Υπολογισμοί για το Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . . .	72

<b>4</b>	<b>Συναρτήσεις Wannier</b>	<b>75</b>
4.1	Εισαγωγή . . . . .	75
4.1.1	Απομονωμένες Ενεργειακές Ζώνες . . . . .	75
4.1.2	Πολλαπλές ζώνες . . . . .	78
4.1.3	Μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier . . . . .	79
4.2	Υβριδικές Συναρτήσεις Wannier (Hybrid Wannier Functions) . . . . .	87
4.3	Wannier90 . . . . .	87
4.4	Έλεγχος της λειτουργίας του Wannier90 . . . . .	87
4.4.1	<b>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b> . . . . .	88
4.4.2	<b>MoS<sub>2</sub></b> . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Τοπολογικές ιδιότητες υλικών</b>	<b>91</b>
5.1	Φαινόμενα Hall . . . . .	91
5.1.1	Κλασσικό φαινόμενο Hall . . . . .	91
5.1.2	Κβαντικό Φαινόμενο Hall . . . . .	93
5.2	Φάση Berry και καμπυλότητα Berry . . . . .	97
5.2.1	Μαθηματικός Φορμαλισμός . . . . .	97
5.3	Καμπυλότητα Berry . . . . .	99
5.3.1	Αδιαβατικές Μεταβολές . . . . .	99
5.4	Φάση Berry και καμπυλότητα Berry στην ζώνη Brillouin . . . . .	101
5.4.1	Απομονωμένες ζώνες . . . . .	101
5.4.2	Πολλαπλές ζώνες . . . . .	103
5.5	<b>Z<sub>2</sub></b> αναλλοίωτο . . . . .	104
5.5.1	Μοντελοποίηση σε όρους των Wannier Charge Centers (WCC) . . . . .	106
5.5.2	Εξετάζοντας τις θέσεις των WCC . . . . .	107
5.5.3	Εφαρμογή σε 2D και 3D T-αναλλοίωτους μονω- τές . . . . .	109
5.6	Επιφανειακές καταστάσεις . . . . .	110
5.7	Spin-Texture . . . . .	113
5.8	Αποτελέσματα με βάση DFT υπολογισμούς . . . . .	113
5.8.1	Wannier Tools . . . . .	113
5.8.2	<b>Z<sub>2</sub></b> αναλλοίωτο . . . . .	114
5.8.3	Επιφανειακές καταστάσεις . . . . .	117
5.8.4	Spin Texture . . . . .	119

# Κεφάλαιο 0

## Υλικά

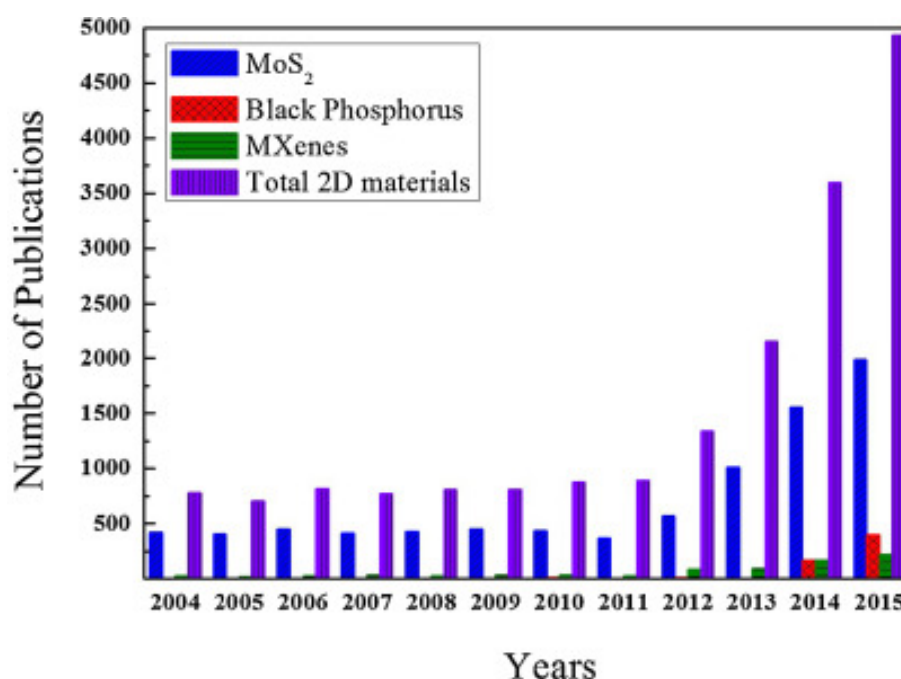
### 0.1 Δισδιάστατα Υλικά

Παρά τις αρχικές αμφιβολίες της επιστημονικής κοινότητας για την δυνατότητα ύπαρξης δισδιάστατων υλικών, λόγω της ασταθούς φύσης τους, τα υλικά αυτά είναι τα πλέον υποσχόμενα εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους και του μεγάλου εύρους εφαρμογών τους.

Τα δισδιάστατα υλικά ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των νανοϋλικών, δηλαδή υλικών που τουλάχιστον μια διάστασή τους είναι μικρότερη από 100 nm. Τέτοια υλικά μπορεί να είναι μηδενικής διάστασης (quantum dots), μιας διάστασης (νανοσύρματα, νανοσωλήνες), δύο διαστάσεων (π.χ. φύλλα, δίσκοι) ή και τριών διαστάσεων (π.χ. νανοσπείρες, νανοκώνι). Σε αυτά τα υλικά ο περιορισμός κίνησης των ηλεκτρονίων σε κάποια διάστασή τους επιδρά δραστικά στα χαρακτηριστικά του υλικού.

Η έρευνα σε μοντέρνα διδιάστατα υλικά γνώρισε μεγάλη άνθηση μετά την ανακάλυψη, ή πιο σωστά, την απομόνωση ενός ή λίγων φύλλων γραφενίου από τους Geim και Novoselov το 2004 [1]. Την εντατική μελέτη του γραφενίου, ακολούθησε η ανάπτυξη άλλων δισδιάστατων υλικών δηλαδή φύλλων ατόμων που έχουν ξεχωριστές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Συγκεκριμένα κάθε χρόνο ανακαλύπτονται περισσότερα από 150 νέα “εξωτικά” υλικά που έχουν δομή σε στρώσεις και μπορούν εύκολα να διαχωριστούν σε υλικά που έχουν πάχος της κλίμακας του υπονανόμετρου. Σε αυτά τα υλικά ανήκουν τα Χαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης (TMDs) όπως για παράδειγμα το MoS<sub>2</sub>- το οποίο θα μελετήσουμε στη συνέχεια-, το MoSe<sub>2</sub>, το WS<sub>2</sub> κλπ., η δισδιάστατα σιλικόνη, το δισδιάστατο βόριο, γερμάνιο κ.α. [2]

Στην παρακάτω εικόνα μπορούμε να δούμε τις δημοσιεύσεις που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια συνολικά σε δισδιάστατα υλικά καθώς και σε διαφορετικές κατηγορίες δισδιάστατων υλικών. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε μία ανόδική τάση στη μελέτη των Χαλκογενιδίων Μετάλλων Μετάπτωσης όπως το MoS<sub>2</sub>.



**Εικόνα 1 :** Δημοσιεύσεις που αφορούν δισδιάστατα υλικά τη χρονική περίοδο 2004-2015. [2]

Τα δισδιάστατα υλικά κατατάσσονται με τη σειρά τους σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη δομή τους [3]. Στην πρώτη κατηγορία συναντώνται υλικά τα οποία έχουν μια ή περισσότερες στρώσεις, και εμφανίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς στο επίπεδο τους, και ασθενείς δεσμούς Van der Waals ή δεσμούς υδρογόνου κάθετα σε αυτό (layered Van der Waals solids). Οι ασθενείς δεσμοί επιτρέπουν την εύκολη απομόνωση φύλλων του υλικού από το αντίστοιχο στερεό, τα οποία έχουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με το πάχος τους. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν και τα διχαλκογενίδια των μετάλλων μετάπτωσης (TDMs). Διαφορετική κατηγορία συνιστούν τα στερεά που αποτελούνται από φορτισμένες πολυεδρικές στρώσεις μεταξύ στρώσεων υδροξειδίου ή αλογόνων τα οποία συγκρατούνται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (layered ionic solids). Τέτοια υλικά, στα οποία συγκαταλέγονται τα οξειδία με δομή περ-οβσκήτη και τα υδροξειδία των μετάλλων, παρουσιάζουν πλούσια δομική ποικιλία και ηλεκτρονική δομή. Τέλος, κάποια δισδιάστατα νανοϋλικά κατασκευάζονται τεχνητά πάνω σε υπόστρωμα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) ή επιταξιακής ανάπτυξης (surface assisted nonlayered solids) με χαρακτηριστικό παράδειγμα τη δομή silicene (δισδιάστατο πυρίτιο). Μια συνοπτική εικόνα των δισδιάστατων υλικών που είναι γνωστά έως τώρα δίνεται στον πίνακα της εικόνας 2 ο οποίος τα κατατάσσει σε τρεις οικογένειες, αυτές του γραφενίου,



των χαλκογενιδίων και των δισδιάστατων οξειδίων. Πολλά από τα υλικά αυτά δεν είναι ευσταθή σε τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ άλλα δεν έχουν μελετηθεί ακόμα επαρκώς. Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων των δισδιάστατων υλικών μπορεί να γίνει τόσο σε θεωρητικό επίπεδο με υπολογιστικές μελέτες, όσο και πειραματικά με την απομόνωση και τον χαρακτηρισμό τους όπως θα δούμε και στη συνέχεια.

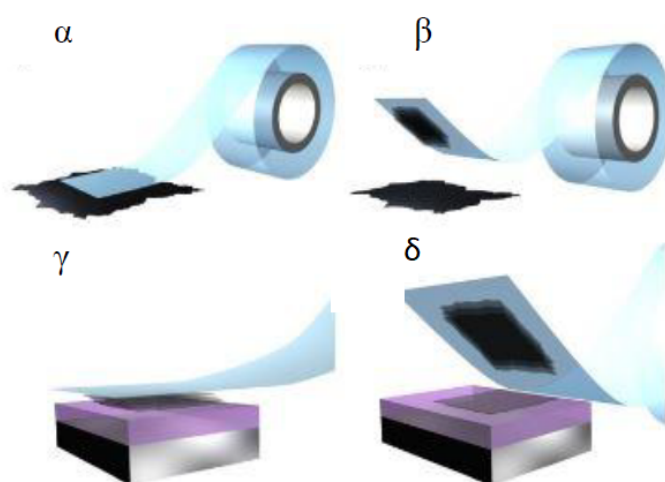
Graphene family	Graphene		#BN “white graphene”	BCN	Fluorographene	Graphene oxide
2D chalcogenides	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub>		Semiconducting dichalcogenides: MoTe <sub>2</sub> , WTe <sub>2</sub> , ZrS <sub>2</sub> , ZrSe <sub>2</sub> , and so on		Metallic dichalcogenides: NbSe <sub>2</sub> , NbS <sub>2</sub> , TaS <sub>2</sub> , TiS <sub>2</sub> , NiSe <sub>2</sub> , and so on	
					Layered Semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , and so on	
2D oxides	Micas, BSCCO	MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>	Perovskite-type: LaNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , (Ca,Sr) <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> TiO <sub>10</sub> and so on		Hydroxides: Ni(OH) <sub>2</sub> , Eu(OH) <sub>2</sub> , and so on	
	Layered Cu oxides	TiO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaO <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub> and so on			others	

**Εικόνα 2 :** Πίνακας δισδιάστατων υλικών. Τα υλικά που έχουν μπλε φόντο είναι σταθερά σε φύλλα πάχους ενός ατόμου και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το πράσινο υποδεικνύει υλικά που ίσως είναι ευσταθή στον αέρα, ενώ το πορτοκαλί υλικά που είναι ευσταθή μάλλον σε αδρανές περιβάλλον. Τα γκρι κουτάκια αναφέρονται σε υλικά που έχουν απομονωθεί, αλλά για τα οποία δεν γνωρίζουμε τίποτα παραπάνω από την παρατήρηση στο AFM. [3].

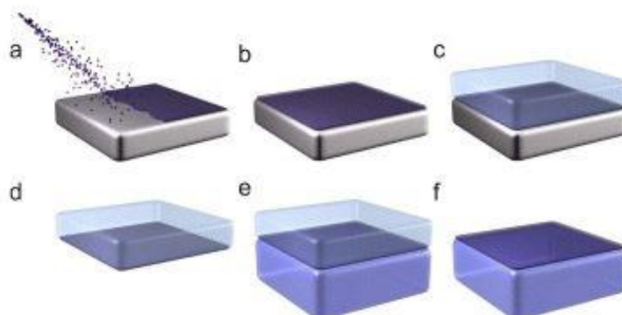
### 0.1.1 Απομόνωση Δισδιάστατων Υλικών

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι απομόνωσης δισδιάστατων υλικών η χρήση των οποίων εξαρτάται τόσο από το είδος του υλικού, όσο και από την εφαρμογή για την οποία θέλουμε να το δημιουργήσουμε. [4] Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την πρώτη απομόνωση του γραφενίου είναι αυτή του μικρομηχανικού διαχωρισμού (micromechanical cleavage) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υλικά με ασθενείς δεσμούς van der Waals. Περιλαμβάνει το επαναλαμβανόμενο τρίψιμο του τρισδιάστατου υλικού πάνω σε κολλητική ταινία η οποία τοποθετείται σε υπόστρωμα. Στη συνέχεια η κόλλα της ταινίας διαλύεται ώστε να παραμείνει στο υπόστρωμα μόνο η φλοίδα του δισδιάστατου υλικού. Η μέθοδος αυτή η οποία φαίνεται στην εικόνα 3 δεν επηρεάζει καθόλου την κρυσταλλική δομή του υλικού, αλλά δεν μπορεί να γίνει μαζικά. Αντίθετα μαζικά μπορεί να εφαρμοστεί χημική αποφλοίωση (chemical exfoliation) σε υγρό περιβάλλον. Σε αυτή

την περίπτωση ο διαλύτης εισχωρεί ανάμεσα στις στρώσεις του υλικού και εάν έχει την κατάλληλη ενέργεια διαχωρίζει τους δεσμούς μεταξύ των στρώσεων. Μια άλλη τεχνική είναι η χημική εναπόθεση (chemical deposition - CVD) η οποία φαίνεται στην εικόνα (4) όπου το υλικό ουσιαστικά χτίζεται πάνω σε μια επιφάνεια που λειτουργεί και ως καταλύτης. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι μπορεί να δημιουργήσει δισδιάστατα υλικά μιας ή μερικών στρώσεων με το ακριβές ζητούμενο πάχος. Παρόλα αυτά οι δύσκολες απαιτούμενες περιβαλλοντικές συνθήκες και η επιλογή του σωστού καταλύτη προκαλούν αρκετές πειραματικές δυσκολίες στην εφαρμογή της. Παρόμοια μέθοδος με τη χημική εναπόθεση είναι και η μέθοδος της επιταξιακής ανάπτυξης (surface-assisted epitaxial growth), με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση η επιφάνεια του υποστρώματος χρησιμοποιείται σαν πυρήνας του πλέγματος του προς κατασκευή υλικού. Η τελευταία μέθοδος είναι πολλά υποσχόμενη για την κατασκευή της δομής silicene.



**Εικόνα 3 :** Απομόνωση γραφενίου με κολλητική ταινία. (α) Κολλητική ταινία πιέζεται πάνω σε έναν κρύσταλλο γραφίτη ώστε (β) οι πάνω στρώσεις του υλικού να κολλήσουν στην ταινία. (γ) Η ταινία με τις στρώσεις του υλικού πιέζεται πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. (δ) Τραβώντας την ταινία η κατώτερη στρώση του υλικού μένει πάνω στο υπόστρωμα. [5].



**Εικόνα 4 :** Μέθοδος παρασκευής δισδιάστατων υλικών (α) Χημικής εναπόθεσης κρυστάλλων σε μεταλλική επιφάνεια (CVD). (β) Ανάπτυξη των κρυστάλλων πάνω στην επιφάνεια. (γ) Ένα στρώμα υλικού τοποθετείται πάνω στο δισδιάστατο υλικό. (δ) Το μεταλλικό υπόστρωμα αφαιρείται και το υλικό μένει κολλημένο στο πάνω στρώμα υλικού. (ε) Το στρώμα και το δισδιάστατο υλικό τοποθετούνται πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα (στ) το στρώμα του υλικού αφαιρείται. [5].

### 0.1.2 Χαρακτηρισμός Δισδιάστατων Υλικών

Τα δισδιάστατα υλικά, εφόσον παραχθούν, θα πρέπει να μελετηθούν ως προς τη δομή και τις ιδιότητές τους και για το λόγο αυτό υπάρχουν διάφορες τεχνικές ταυτοποίησης και χαρακτηρισμού τους. Για την διερεύνηση του αριθμού των στρωμάτων του δισδιάστατου υλικού χρησιμοποιούνται μέθοδοι όπως η μικροσκοπία εμπόδισης φθορισμού (fluorescence quenching microscopy), η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και η φασματοσκοπία Raman. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) μπορεί να δώσει πληροφορίες για τα είδη ατόμων που το αποτελούν, το πάχος και τις συσχετίσεις των στρώσεων και την κρυσταλλικότητα του υλικού, ενώ με το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM) μπορούν να προσδιοριστούν οι ηλεκτρονικές και τοπολογικές ιδιότητες υλικών πάχους ενός ατόμου. Το STM έχει επίσης την εντυπωσιακή ικανότητα να χειραγωγεί τα άτομα επιτρέποντας έτσι την τοποθέτησή τους σε συγκεκριμένες θέσεις. Τέλος, πληροφορίες για τη δομή και τη σύσταση της μοναδιαίας κυψελίδας του δισδιάστατου νανοϋλικού, αλλά και την διάταξη και το πάχος των στρώσεων που το αποτελούν, μπορούν να ληφθούν και από περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction). [5]

## 0.2 Τοπολογικά Υλικά

Η φυσική συμπεκνωμένης ύλης είναι ο κλάδος της επιστήμης που μελετά διάφορες ιδιότητες για όλα τα είδη των υλικών. Συνήθως, για κάθε είδος θέλουμε μία διαφορετική θεωρία-μοντέλο προκειμένου να εξηγήσουμε τις ιδιότητές του. Ένα κοινό όμως στοιχείο όλων αυτών των διαφορετικών μοντέλων είναι η αρχή ότι οι ιδιότητες ενός υλικού καθορίζονται από το πως τα σωματίδια είναι οργανωμένα στο υλικό. Αυτή η προσέγγιση είναι διαφορετική από το να πούμε ότι οι ιδιότητες ενός υλικού καθορίζονται από τα σωματίδια από τα οποία αποτελείται το υλικό. Ουσιαστικά, όλα τα υλικά αποτελούνται από τα ίδια τρία “συστατικά”: ηλεκτρόνια, πρωτόνια και νετρόνια. Οπότε αυτό που καθορίζει τις διαφορετικές ιδιότητες των υλικών δεν είναι το είδος των σωματιδίων αλλά το πως αυτά οργανώνονται. Μας ενδιαφέρει δηλαδή η τάξη. Διαφορετική τάξη οδηγεί σε διαφορετικές φάσεις στην ύλη, οι οποίες με τη σειρά τους οδηγούν σε διαφορετικές ιδιότητες των υλικών. Βασιζόμενος σε αυτό το σκεπτικό και στις μεταβάσεις φάσεων ο Landau [6] ανέπτυξε μια θεωρία τάξεων και μεταβάσεων μεταξύ διαφορετικών φάσεων της ύλης. Σύμφωνα με τη θεωρία του η αιτία για διαφορετικές φάσεις είναι οι διαφορετικές συμμετρίες. Μία μετάβαση φάσης είναι μία μετάβαση που αλλάζει τη συμμετρία. Έτσι, χρησιμοποιώντας παραμέτρους τάξης που μετασχηματίζονται μη τετριμμένα κάτω από μετασχηματισμούς συμμετρίας οι Landau και Ginzburg ανέπτυξαν την θεωρία τους για τις μεταβάσεις φάσεων. Η θεωρία αυτή είναι πολύ επιτυχημένη, καθώς χρησιμοποιώντας συμμετρίες μπορούμε να ταξινομήσουμε 230 διαφορετικά είδη κρυστάλλων και για αυτό λίγα χρόνια πριν η επιστημονική κοινότητα πίστευε ότι με τη θεωρία αυτή μπορούμε να καταλάβουμε όλες τις τάξεις που μπορεί να έχει η ύλη.

Παρόλα αυτά, τα τελευταία 30 χρόνια, προέκυψε μια νέα πραγματικότητα. Η θεωρία του Landau για το σπάσιμο συμμετρίας αποδείχθηκε ανεπαρκής όταν ανακλύφθηκε το κλασματικό φαινόμενο Hall (Fractional Quantum Hall effect- FQHE). Οι καταστάσεις που προκύπτουν είναι εναγκαλισμένες και δεν μπορούν να διαχωριστούν από συμμετρίες, αλλά χαρακτηρίζονται από νέους τοπολογικούς αριθμούς, τα τοπολογικά αναλλοίωτα. Στο κβαντικό φαινόμενο Hall διαφορετικές καταστάσεις έχουν την ίδια συμμετρία, αλλά διαφέρουν κατά ένα τοπολογικό αναλλοίωτο που ονομάζεται αριθμός Chern [7] ή αριθμός TKNN (Thouless-Kohmoto-Nightingale-den Nijs) [8], ο οποίος συνήθως είναι ένας ακέραιος αριθμός  $Z$ . Έτσι έχουμε και μία νέα τάξη που ονομάζεται τοπολογική τάξη η οποία χαρακτηρίζεται από αυτά τα αναλλοίωτα.

Η τοπολογία όπως θα αναλύσουμε και στη συνέχεια είναι μαθηματικός όρος και στο πεδίο της συμπεκνωμένης ύλης χρησιμοποιείται για να περιγράψουμε και να ταξινομήσουμε τα υλικά ανάλογα με την ηλεκτρονιακή δομή τους. Ο όρος “τοπολογικά υλικά” αναφέρεται στα υλικά των οποίων οι ηλεκτρονικές ιδιότητες δεν είναι συνηθισμένες στο χώρο των ορμών, όπως είναι οι

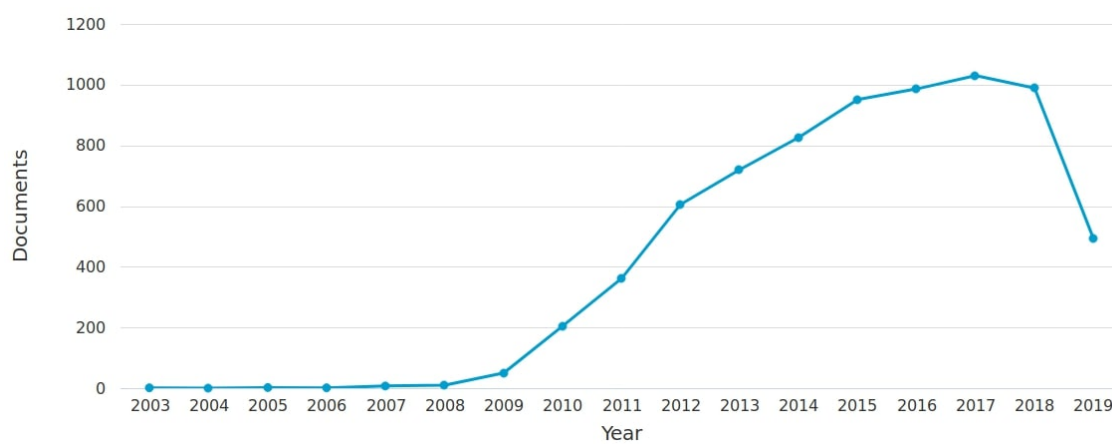
τοπολογικοί μονωτές, οι τοπολογικοί ημιαγωγοί και οι τοπολογικοί υπεραγωγοί. Ένα ακόμα από τα χαρακτηριστικά της τοπολογίας είναι η αντίσταση της απέναντι σε τοπικές παραμορφώσεις, γι αυτό τα υλικά αυτά είναι ιδανικά για διάφορες εφαρμογές.

Αρχικά και για μεγάλο χρονικό διάστημα η ιδέα αυτή δεν είχε μεγάλη σχέση με την επιστήμη των υλικών, επειδή το QHE προκύπτει από το σχηματισμό των επιπέδων Landau κάτω από την επίδραση ισχυρού μαγνητικού πεδίου. Κάτω από τέτοιες συνθήκες δεν μπορούμε να διακρίνουμε λεπτομέρειες στην ενεργειακή δομή του υλικού. Το 1988 όμως ο Haldane [9] πρότεινε ότι συγκεκριμένα υλικά μπορούν να έχουν ενδιαφέρουσες τοπολογικά ενεργειακές δομές οι οποίες χαρακτηρίζονται από μη μηδενικό αριθμό Chern (μονωτές Chern). Τότε έχουμε την εμφάνιση ενός φαινομένου παρόμοιου με το QHE αλλά χωρίς την παρουσία μαγνητικού πεδίου και χωρίς επίπεδα Landau το οποίο ονομάζεται ανώμαλο χβαντικό φαινόμενο Hall (Quantum Anomalous Hall effect- QAHE). Έτσι η τοπολογία στην ενεργειακή δομή απέκτησε νόημα καθώς σχετίστηκε πλέον με τα υλικά. Το QAHE προβλέφθηκε θεωρητικά για υλικά όπως το  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (το οποίο θα αναλύσουμε και στη συνέχεια) και το  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  και στη συνέχεια παρατηρήθηκε και πειραματικά στα υλικά αυτά. Πριν από αυτό όμως, το πραγματικό βήμα προς τα τοπολογικά υλικά έγινε λόγω της ανακάλυψης τοπολογικών μονωτών σε σύστημα στο οποίο διατηρείται η συμμετρία αντιστροφής χρόνου. Ο Kane [10], [11] και ο Bernevig [12] πρότειναν ότι μία νέα τοπολογικά ενδιαφέρουσα ηλεκτρονιακή κατάσταση μπορεί να προκύψει από την συμμετρία αντιστροφής χρόνου η οποία συνδέεται με το χβαντικό σπιν φαινόμενο Hall (Quantum spin Hall effect-QSHE). Το τοπολογικό αναλλοίωτο που χαρακτηρίζει αυτήν την κατάσταση είναι το  $Z_2$  [11], το οποίο θα αναλύσουμε στη συνέχεια. Αντιθέτως με τον μονωτή Chern που ορίζεται μόνο σε έναν διδιάστατο σύστημα, η ιδέα του αναλλοίωτου που προκύπτει από τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου μπορεί να εφαρμοστεί και σε 3D υλικά όπως το  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  και  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  που έχουν έναν μόνο κώνο Dirac στην επιφάνειά τους.

Οι θεωρητικές προβλέψεις και οι υπολογισμοί της ηλεκτρονιακής δομής που έγιναν χρησιμοποιώντας το DFT έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στη μελέτη σχεδόν όλων των τοπολογικών υλικών. [13]

Έτσι, σταδιακά το ενδιαφέρον μεγάλου μέρους της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στα τοπολογικά υλικά- κυρίως στους τοπολογικούς μονωτές (Topological Insulators-TIs)- που αποτελούν μία νέα κατάσταση της χβαντικής ύλης και είναι πολλά υποσχόμενα για εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται οι δημοσιεύσεις για τοπολογικούς μονωτές τα τελευταία χρόνια που ακολουθούν εν γένει ανοδική πορεία.



**Εικόνα 5 :** Δημοσιεύσεις που αφορούν τοπολογικούς μονωτές τη χρονική περίοδο 2003-2019. [14]

# Κεφάλαιο 1

## Το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων

Η εξίσωση Schrödinger, για ένα σύστημα πολλών σωματιδίων, έχει την μορφή:

$$H\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) = E(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) \quad (1.1)$$

όπου  $E$  είναι η ολική ενέργεια του συστήματος,  $\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\})$  η ολική κυματοσυνάρτηση ηλεκτρονίων-ιόντων και  $\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}$  οι θέσεις των ιόντων και των ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Η χαμιλτονιανή πολλών σωματιδίων ενός στερεού μπορεί να γραφτεί ως:

$$H = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_I V_{\text{nucl}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ, I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.2)$$

όπου  $\hbar$  είναι η ανηγμένη σταθερά του Planck,  $M_I$  η μάζα του ιόντος  $I$ ,  $m_e$  η μάζα του ηλεκτρονίου,  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου και  $Z_I$  ο αριθμός πρωτονίων.

Ο όρος  $-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2$  είναι η κινητική ενέργεια των ιόντων, ο όρος  $\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2$  είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και οι όροι  $\frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  και

$\frac{1}{2} \sum_{IJ, I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$  είναι οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων και ιόντων αντίστοιχα. Τέλος, ο όρος  $V_{\text{nucl}}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}$  είναι η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το ηλεκτροστατικό δυναμικό των πυρήνων.

Αρχικά, για την επίλυση συστημάτων με περισσότερα ηλεκτρόνια πρέπει να κάνουμε κάποιες απλοποιήσεις. Η πρώτη απλοποίηση στη χαμιλτονιανή του συστήματος προκύπτει από την μεγάλη διαφορά μάζας μεταξύ ηλεκτρονίων και ιόντων. Η διαφορά αυτή επιτρέπει την προσέγγιση Born-Oppenheimer (αδι-αβατική προσέγγιση) σύμφωνα με την οποία τα ηλεκτρόνια προσαρμόζονται ακαριαία στις αργές κινήσεις των κατά πολύ βαρύτερων ιόντων. Έτσι, τα ιόντα μπορούν να θεωρηθούν ως κλασικά σωματίδια που έχουν σταθερή θέση στο χώρο ( $\mathbf{R}_I$ ). Εξάιρεση στον κανόνα αυτό αποτελούν τα πιο ελαφριά στοιχεία όπως το άτομο του Η, όπου πρέπει να λάβουμε υπόψιν τα ιόντα ως χβαντομηχανικά σωματίδια. Με βάση αυτή τη θεώρηση ο πέμπτος όρος της χαμιλ-



τονιανής είναι μια σταθερά και επειδή συνήθως μελετάται η κατάσταση ισορροπίας, η κινητική ενέργεια των πυρήνων μηδενίζεται και μπορεί να αμεληθεί ο αντίστοιχος πρώτος όρος της χαμιλτονιανής. Έτσι έχουμε:

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_I V_{\text{nucl}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.3)$$

Ακόμα όμως και με αυτήν την απλοποίηση είναι πολύ δύσκολο να βρούμε την κυματοσυνάρτηση  $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ . Αν για παράδειγμα δύο ηλεκτρόνια του ίδιου σπιν αλλάξουν θέσεις τότε η κυματοσυνάρτηση  $\Psi$  πρέπει να αλλάξει πρόσημο (exchange property) και κάθε ηλεκτρόνιο επηρεάζεται από την κίνηση κάθε άλλου ηλεκτρονίου του συστήματος (correlation property) αφού οι εξισώσεις κίνησης των ηλεκτρονίων συζεύγγονται λόγω της άπωσης Coulomb μεταξύ τους. Έτσι δεν μπορεί να γίνει χωρισμός μεταβλητών και οι εξισώσεις (1.3) δεν λύνονται. Είναι όμως δυνατό να περιγράψουμε το σύστημά μας σαν ένα σύνολο κλασικών ιόντων και ανεξάρτητων ή σχεδόν ανεξάρτητων οιονεί σωματιδίων που έχουν τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων. Αυτή είναι και η μονοσωματιδιακή (single particle) εικόνα. Αυτή η προσέγγιση αρκεί για την περιγραφή του συστήματος όταν τα φαινόμενα της ανταλλαγής και συσχέτισης δεν είναι κρίσιμα για την περιγραφή του συστήματος. Σε αυτήν την περίπτωση δεν αγνοούμε την ανταλλαγή και τη συσχέτιση μεταξύ των ηλεκτρονίων αλλά τα λαμβάνουμε υπόψιν κατά μέσο όρο (mean field approximation). Προκειμένου να το πετύχουμε αυτό πρέπει να μεταβούμε από την εικόνα πολλών σωμάτων (many-body) στην ισοδύναμη μονοηλεκτρονιακή εικόνα.

## 1.1 Η προσέγγιση Hartree

Σύμφωνα με αυτήν την προσέγγιση μπορούμε να θεωρήσουμε τα ηλεκτρόνια ως ανεξάρτητα μη αλληλοεπιδρώντα σωματίδια με κυματοσυναρτήσεις  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ . Τότε έχουμε για την ολική κυματοσυνάρτηση:

$$\Psi^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\dots\varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (1.4)$$

όπου  $N$  είναι ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος και οι κυματοσυναρτήσεις  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$  είναι κανονικοποιημένες. Η κυματοσυνάρτηση (1.4) ονομάζεται κυματοσυνάρτηση Hartree και η μέθοδος αυτή ονομάζεται μέθοδος Hartree. Σύμφωνα με αυτήν την προσέγγιση η ολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$\begin{aligned} E^H &= \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle \\ &= \sum_i \langle \varphi_i | \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle \end{aligned} \quad (1.5)$$



Χρησιμοποιώντας την αρχή των μεταβολών και το γεγονός ότι οι κυματοσυναρτήσεις κάθε ηλεκτρονίου  $\varphi_i$  πρέπει να είναι κανονικοποιημένες καταλήγουμε σε ένα πρόβλημα ελαχιστοποίησης της ενέργειας με τον περιορισμό  $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$ . Αυτό το πρόβλημα λύνεται με τη μέθοδο πολλαπλασιαστών Lagrange.

Απόδειξη. Υποθέτουμε ότι έχουμε στατικές καταστάσεις, δηλαδή αν αλλάξουμε λίγο την κυματοσυνάρτηση θα έχουμε μηδενική μεταβολή στην ενέργεια. Έστω η μεταβολή  $|\delta\varphi_i\rangle$  που υπακούσει στον περιορισμό  $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle$ . Αυτό λαμβάνεται υπόψιν από τον περιορισμό:

$$\delta[E^H - \sum_i \epsilon_i (\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1)] = 0 \quad (1.6)$$

Οι μεταβολές στο bra και το ket θεωρούνται ανεξάρτητες μεταξύ τους, αφού οι κυματοσυναρτήσεις είναι μιγαδικές ποσότητες, οπότε η μεταβολή του bra και του ket είναι η μεταβολή πραγματικού και φανταστικού μέρους μιας μιγαδικής μεταβλητής αντίστοιχα, οι οποίες είναι ανεξάρτητες μεταβλητές.

Για μία μεταβολή  $\langle \varphi_i | \rightarrow \langle \varphi_i | + \langle \delta\varphi_i |$  έχουμε:

$$\begin{aligned} \delta E^H &= \langle \varphi_i + \delta\varphi_i | \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) | \varphi_i \rangle + e^2 \sum_{j \neq i} | \langle (\delta\varphi_i + \varphi_i) \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle \\ &+ \sum_{k \neq i} \langle \varphi_k | \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) | \varphi_k \rangle + e^2 \sum_{kj(j \neq k)} \langle \varphi_k \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_k \varphi_j \rangle \\ &- \langle \varphi_i | \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) | \varphi_i \rangle - e^2 \sum_{j \neq i} | \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle \\ &- \sum_{k \neq i} \langle \varphi_k | \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) | \varphi_k \rangle - e^2 \sum_{kj(j \neq k)} \langle \varphi_k \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_k \varphi_j \rangle \\ &= \langle \delta\varphi_i | \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) | \varphi_i \rangle + e^2 \sum_{j \neq i} \langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle \\ &= \langle \delta\varphi_i | [ \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \rangle ] | \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (1.7)$$

Όμως από την εξίσωση (1.6) έχουμε:

$$\begin{aligned}
 & E^{\text{H}}(\varphi_i + \delta\varphi_i) - \varepsilon_i[\langle \delta\varphi_i + \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1] - \sum_{j \neq i} \varepsilon_j (\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle - 1) \\
 & - E^{\text{H}}(\varphi_i) + \varepsilon_i[\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1] + \sum_{j \neq i} \varepsilon_j (\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle - 1) = 0 \rightarrow \\
 & = \delta E^{\text{H}} - \varepsilon_i \langle \delta\varphi_i | \varphi_i \rangle = 0
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

Άρα από την (1.6) και (1.7) έχουμε:

$$\begin{aligned}
 & \langle \delta\varphi_i | \left[ \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j \rangle \right] | \varphi_i \rangle - \varepsilon_i \langle \delta\varphi_i | \varphi_i \rangle = 0 \rightarrow \\
 & \langle \delta\varphi_i | \left[ \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j \rangle \right] | \varphi_i \rangle = \varepsilon_i \langle \delta\varphi_i | \varphi_i \rangle
 \end{aligned} \tag{1.9}$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει για κάθε  $|\delta\varphi_i\rangle$ , συνεπώς:

$$\left[ \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j \rangle \right] | \varphi_i \rangle = \varepsilon_i | \varphi_i \rangle \tag{1.10}$$

□

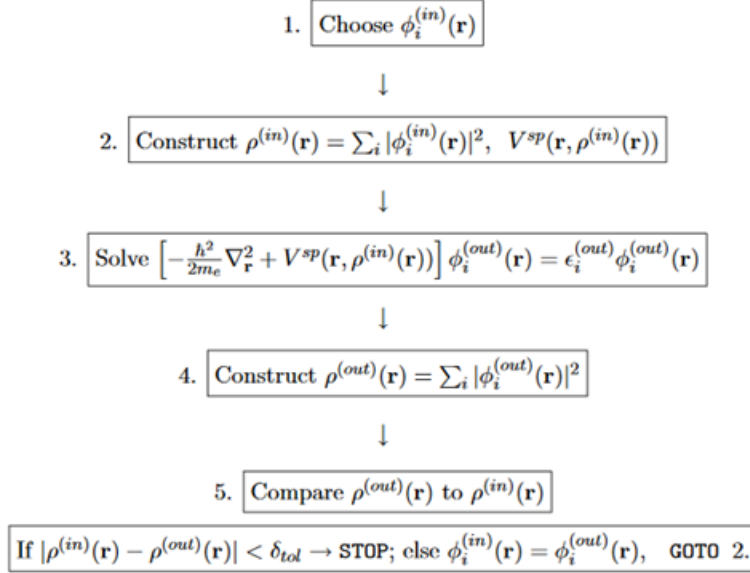
Έτσι προκύπτουν οι μονοσωματιδιακές Hartree εξισώσεις:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\text{nucl}}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \rangle \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \tag{1.11}$$

όπου ορίζουμε ως δυναμικό Hartree  $V^{\text{H}}$  την έκφραση:

$$V^{\text{H}}(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \rangle \tag{1.12}$$

και  $\varepsilon_i$  είναι οι πολλαπλασιαστές Lagrange. Από την εξίσωση (1.11) μπορεί να υπολογιστεί η κυματοσυνάρτηση  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$  εάν γνωρίζουμε όλες τις υπόλοιπες  $\varphi_j(\mathbf{r}_j)$  για  $j \neq i$ . Το αυτοσυνεπές πρόβλημα είναι δυνατόν να λυθεί θεωρώντας ένα αρχικό σύνολο από  $\varphi_i$  με το οποίο υπολογίζονται οι νέες τιμές των  $\varphi_i$  από την επίλυση της εξίσωσης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι τα  $\varphi_i$  να συγκλίνουν ικανοποιητικά. Προκειμένου να προσεγγιστεί καλύτερα η τελική λύση του προβλήματος τόσο οι αρχικές, όσο και οι ενδιάμεσες, και οι τελικές λύσεις για τα  $\varphi_i$  πρέπει να λαμβάνονται ορθογώνιες. Η διαδικασία που ακολουθείται φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



**Εικόνα 1.1 :** Σχηματική αναπαράσταση για την επίλυση του αυτοσυνεπούς προβλήματος των πεπλεγμένων μονοσωματιδιακών εξισώσεων.[25]

Βλέπουμε επίσης ότι το δυναμικό Hartree περιλαμβάνει μόνο τον κλασσικό όρο της άπωσης Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων. Το δυναμικό είναι διαφορετικό για κάθε σωματίδιο. Είναι μία προσέγγιση μέσου πεδίου για την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου η οποία αγνοεί τις συσχετίσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων, κάτι που είναι σημαντική απλοποίηση.

## 1.2 Η Προσέγγιση Hartree-Fock

Η προσέγγιση Hartree-Fock, λαμβάνει υπόψιν την φερμιονική φύση των ηλεκτρονίων, δηλαδή λαμβάνει υπόψιν την αρχή του Pauli. Σύμφωνα με την αρχή αυτή όταν δυο ηλεκτρόνια εναλλάσσουν τους βαθμούς ελευθερίας τους, η ολική κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο. Για λόγους απλότητας θα παραλείψουμε τα σπιν των ηλεκτρονίων και θα κρατήσουμε μόνο το χωρικό μέρος της κυματοσυνάρτησης. Συνδυάζοντας κυματοσυναρτήσεις τύπου Hartree (1.4) προκειμένου να σχηματίσουμε μία αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση, προκύπτει η ορί-

ζουσα Slater:

$$\Psi^{\text{HF}}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) & \varphi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

όπου  $N$  είναι ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων. Η ορίζουσα αυτή έχει την επιθυμητή ιδιότητα καθώς αν ανταλλάξουν θέση δυο ηλεκτρόνια θα αλλάξουν θέση δυο στήλες της ορίζουσας και άρα και το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης. Ο παράγοντας  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  είναι παράγοντας κανονικοποίησης.

Η ολική ενέργεια δίνεται από τη μέση τιμή της χαμιλτονιανής:

$$E = \langle \Psi^{\text{HF}} | H | \Psi^{\text{HF}} \rangle = \sum_i \langle \varphi_j | \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) | \varphi_j \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \varphi_i \rangle \quad (1.14)$$

όπου

$$V_{\text{nucl}}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\mathbf{I}} \frac{Z_{\mathbf{I}} e^2}{|\mathbf{R}_{\mathbf{I}} - \mathbf{r}_i|}$$

Στη συνέχεια όπως και στη μέθοδο Hartree, χρησιμοποιώντας πολλαπλασιαστές Lagrange και την αρχή των μεταβολών, προκύπτουν οι εξισώσεις Hartree-Fock της μορφής:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V^{\text{H}} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \rangle \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

Η εξίσωση διαφέρει από την εξίσωση Hartree μόνο ως προς τον τελευταίο όρο, τον όρο «αντάλλαγής», που προκύπτει από τον ορισμό της πολυσωματιδιακής κυματοσυνάρτησης μέσω της ορίζουσας Slater. Επίσης, αυτός ο όρος μειώνει περαιτέρω την ενέργεια του συστήματος και ο όρος αυτός δεν μπορεί επίσης να γραφεί στην μορφή  $V_i^{\text{X}}(\mathbf{r}_i) \varphi_i(\mathbf{r}_i)$ . Μπορούμε να φέρουμε αυτό τον όρο σε αυτή τη μορφή πολλαπλασιάζοντας και διαιρώντας με τους κατάλληλους παράγοντες. Αρχικά, εκφράζουμε τον όρο Hartree με έναν διαφορετικό τρόπο: Αρχικά ορίζουμε τις single-particle και συνολικές πυκνότητες ως:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.16)$$

και

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

Έτσι το δυναμικό Hartee παίρνει τη μορφή:

$$V_i^H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.18)$$

Τότε η single-particle exchange πυκνότητα είναι:

$$\rho_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} \frac{\varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}')}{\varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r})} \quad (1.19)$$

και η single particle Hartee-Fock εξισώσεις παίρνουν την μορφή:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) + V_i^X(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.20)$$

με δυναμικό ανταλλαγής που δίνεται σε αναλογία με το δυναμικό Hartee από τη σχέση:

$$V_i^H(\mathbf{r}) = -e^2 \int \frac{\rho_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.21)$$

Το δυναμικό Hartee και το δυναμικό ανταλλαγής δίνουν το παρακάτω δυναμικό για την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου:

$$V_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - e^2 \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}') + \rho_i^Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.22)$$

που μπορεί να γραφεί χρησιμοποιώντας την πυκνότητα Hartee-Fock:

$$\rho_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \frac{\varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}')}{\varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r})} \quad (1.23)$$

ως:

$$V_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.24)$$

Ο πρώτος όρος αποτελεί το ολικό απωστικό δυναμικό Coulomb των ηλεκτρονίων που είναι κοινό για όλες τις καταστάσεις  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , ενώ ο δεύτερος όρος είναι το αποτέλεσμα της φερμιονικής ανταλλαγής και είναι διαφορετικός για κάθε κατάσταση  $\varphi_i(\mathbf{r})$ .

### 1.2.1 Παράδειγμα: Jellium Model

Ένα απλό παράδειγμα εφαρμογής της προσέγγισης Hartree-Fock είναι το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων, που κινούνται υπό την επίδραση ενός ομογενούς ιοντικού δυναμικού, δηλαδή η περίπτωση του μοντέλου Jellium, ή αλλιώς μοντέλου ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση αυτή, το ιοντικό δυναμικό μοντελοποιείται ως ένα ομοιόμορφα κατανομημένο θετικό φορτίο και οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις ως επίπεδα κύματα της μορφής:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (1.25)$$

όπου  $\Omega$  είναι ο όγκος του στερεού και  $\mathbf{k}_i$  το κυματόνισμα που χαρακτηρίζει την κατάσταση  $\varphi_i$ . Η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων ισούται με την πυκνότητα φορτίου του θετικού ιόντος. Άρα, ο όρος δυναμικού Hartree, δηλαδή της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων, εξουδετερώνει τον όρο του ιοντικού δυναμικού. Έτσι, η χαμιλτονιανή του συστήματος περιλαμβάνει μόνο τον όρο ανταλλαγής καθώς και την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Τότε η μονοσωματιδιακή εξίσωση Hartree-Fock παίρνει τη μορφή:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - e^2 \int \frac{\rho_{\mathbf{k}}^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.26)$$

Από την επίλυση της εξίσωσης Hartree-Fock για το παραπάνω σύστημα έχουμε:

$$\frac{E^{\text{HF}}}{N} = \left[ \frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{r_s/a_0} \right] \text{Ry} \quad (1.27)$$

όπου  $1\text{Ry}(\text{Rydberg}) = \frac{e^2}{2a_0} \approx 13.6\text{eV}$  [53],  $N$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος,  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  είναι η ακτίνα του Bohr,  $r_s$  είναι η ακτίνα της σφαίρας που αντιστοιχεί στο μέσο όγκο που καταλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο και δίνεται από την σχέση:

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

και  $n$  είναι η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων. Στην σχέση (1.27) ο δεύτερος όρος που αντιστοιχεί στο δυναμικό ανταλλαγής μπορεί να γραφεί συναρτήσει της πυκνότητας  $n$  ως εξής:

$$\frac{E^{\text{X}}}{N} = -\frac{3e^2}{4} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} = -1,477(\alpha_0^3 n)^{1/3} \text{Ry} \quad (1.28)$$

Η ενέργεια ανταλλαγής είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα κατά απόλυτη τιμή. Ο Slater πρότεινε τη γενίκευση της

παραπάνω σχέσης για ένα σύστημα με μεταβαλλόμενη πυκνότητα ηλεκτρονικού φορτίου, δηλαδή με ανομοιόμορφη κατανομή ηλεκτρονίων. Σε αυτή την περίπτωση θα έχουμε:

$$\frac{E^X}{N} = -2 \frac{3e^2}{4} \left( \frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} = -2.954 (\alpha_0^3 n(\mathbf{r}))^{1/3} \text{Ry}$$

Στην τελευταία εξίσωση η πυκνότητα και συνεπώς η ενέργεια έγινε συνάρτηση του  $\mathbf{r}$  και συνεπώς μπορεί να είναι μη ομογενής. Αυτή η εξάρτηση της ενέργειας από την ηλεκτρονική πυκνότητα είναι και η βάση της DFT, την οποία θα αναλύσουμε στην επόμενη ενότητα. [25]

### 1.3 Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας (Density Functional Theory)

Η DFT (Density Functional Theory) θεμελιώθηκε από τους Hohenberg, Kohn και Sham σε δύο δημοσιεύσεις τους το 1964 [26] και 1965 [?]. Η κεντρική ποσότητα στην θεωρία είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα  $n(\mathbf{r})$  της βασικής κατάστασης, σε αντίθεση με την προσέγγιση Hartree-Fock όπου ήταν η κυματοσυνάρτηση του συστήματος. Αποτελεί μια πιο ολοκληρωμένη και ακριβής προσέγγιση στην επίλυση συστημάτων πολλών σωματιδίων και στην περίπτωση αυτή οι υπολογισμοί είναι πιο εύκολοι καθώς η πυκνότητα φορτίου είναι συνάρτηση μιας μόνο μεταβλητής, της θέσης του σωματιδίου και όχι συνάρτηση των θέσεων όλων των ηλεκτρονίων του συστήματος. Στα παρακάτω θα χρησιμοποιήσουμε την πυκνότητα  $n(\mathbf{r})$ .

Ο τελεστής της πυκνότητας εκφράζει την πιθανότητα να βρούμε οποιοδήποτε από τα σωματίδια που συμμετέχουν στην κυματοσυνάρτηση σε μία συγκεκριμένη θέση στο χώρο. Για ένα σωματίδιο για παράδειγμα που βρίσκεται στην κατάσταση  $\varphi(\mathbf{r})$  ο τελεστής πυκνότητας έχει τη σημασία της πιθανότητας ως:

$$|\varphi(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r}) \quad (1.29)$$

η οποία μπορεί να ερμηνευθεί και ως πυκνότητα στο  $\mathbf{r}$ , αφού το ολοκλήρωμα σε όλο το χώρο δίνει τον ολικό αριθμό των σωματιδίων (σε αυτή την περίπτωση είναι ένα):

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (1.30)$$

Ο αντίστοιχος τελεστής ορίζεται τότε ως  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  όπου η δεύτερη μεταβλητή

είναι μία τυχαία θέση. Αυτή η επιλογή του τελεστή πυκνότητας μας δίνει:

$$\begin{aligned}\langle \varphi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \varphi \rangle &= \int \langle \varphi | \mathbf{r}' \rangle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \varphi \rangle d\mathbf{r}' \\ &= \int \varphi^*(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = |\varphi(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (1.31)$$

Αν γενικεύσουμε τη σχέση αυτή για σύστημα  $N$  σωματιδίων τότε ορίζουμε τον τελεστή πυκνότητας ως:

$$N(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.32)$$

όπου τα  $\mathbf{r}_i$ ,  $i=1, \dots, N$  οι μεταβλητές που περιγράφουν τις θέσεις των σωματιδίων. Η μέση τιμή του τελεστή για την many-body κυματοσυνάρτηση δίνει την πυκνότητα του σωματιδίου στη θέση  $\mathbf{r}$ :

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | N(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (1.33)$$

Στην αναπαράσταση θέσης παίρνει τη μορφή:

$$\begin{aligned}n(\mathbf{r}) &= \int \langle \Psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle N(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \Psi \rangle d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N\end{aligned}\quad (1.34)$$

όπου η τελευταία εξίσωση αφορά ένα σύστημα  $N$  ταυτόσημων σωματιδίων. [25]  
Η θεωρία DFT βασίζεται σε δύο θεωρήματα [28]:

**Θεώρημα I:** Για ένα σύστημα αλληλοεπιδρώντων σωματιδίων το εξωτερικό δυναμικό ορίζεται μονοσήμαντα από την πυκνότητα ηλεκτρονίων της θεμελιώδους κατάστασης, εκτός από μία σταθερά.

*Απόδειξη.* Έστω ότι τα δυο εξωτερικά δυναμικά,  $V(\mathbf{r})$  και  $V'(\mathbf{r})$ , δημιουργούν την ίδια πυκνότητα  $n(\mathbf{r})$ . Θα δείξουμε ότι αυτό είναι αδύνατον. Έστω ότι τα  $V(\mathbf{r})$  και  $V'(\mathbf{r})$  είναι διαφορετικά με έναν μη τετριμμένο τρόπο, δηλαδή δεν διαφέρουν μόνο κατά μια σταθερά. Έστω  $E$  και  $\Psi$  η ολική ενέργεια στη θεμελιώδη κατάσταση και κυματοσυνάρτηση του συστήματος με χαμιλτονιανή  $H$  και  $E'$  τα



αντίστοιχα μεγέθη του συστήματος με χαμιλτονιανή  $H'$ , όπου η πρώτη χαμιλτονιανή περιέχει το δυναμικό  $V(\mathbf{r})$  και η δεύτερη το  $V'(\mathbf{r})$ . Τότε έχουμε:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ E' &= \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (1.35)$$

Από την αρχή των μεταβολών προκύπτει:

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H + V' - V' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (1.36)$$

Ομοίως έχουμε:

$$E' < E - \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \quad (1.37)$$

Αν προσθέσουμε κατά μέλη τις παραπάνω ανισότητες έχουμε:

$$(E + E') < (E + E') + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle - \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle$$

Οι δύο τελευταίοι όροι στο δεξί μέλος της ανίσωσης αλληλοαναιρούνται εφόσον έχουμε υποθέσει ότι  $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$ :

$$\int n'(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} - \int n(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} = 0 \quad (1.38)$$

Έχουμε δηλαδή:  $(E + E') < (E + E')$  που είναι άτοπο. Συνεπώς, η αρχική μας υπόθεση ότι τα αρχικά δυναμικά δημιουργούν την ίδια πυκνότητα είναι λανθασμένη και έχουμε μία 1-1 σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας. Επειδή όμως το εξωτερικό δυναμικό προσδιορίζει τις κυματοσυναρτήσεις τότε και αυτές είναι ορισμένες από το συναρτησιοειδές της πυκνότητας κατά μοναδικό τρόπο. Σύμφωνα με το παραπάνω θεώρημα, για να ορίσουμε ένα σύστημα αρκεί να γνωρίζουμε την πυκνότητα ηλεκτρονίων της θεμελιώδους κατάστασης.  $\square$

**Θεώρημα II:** Η έκφραση για την ενέργεια ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας φορτίου εξαρτάται μόνο από τις εσωτερικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος (αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων που έχουν την ίδια έκφραση για όλα τα συστήματα) και είναι ανεξάρτητη από το εξωτερικό δυναμικό. Για το κάθε εξωτερικό δυναμικό η πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος ελαχιστοποιεί το συναρτησιοειδές της ενέργειας. Επομένως το συναρτησιοειδές της ενέργειας επαρκεί για τον προσδιορισμό της πυκνότητας φορτίου στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος.

Αυτή η ένα προς ένα σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας  $n(\mathbf{r})$  μας οδηγεί στον εξής συλλογισμό: Αν χωρίσουμε την χαμιλτονιανή σε τρεις όρους  $H = T + W + V$ , όπου  $T$  η κινητική ενέργεια και  $W$  η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων, τότε μπορούμε να πούμε πως υπάρχει ένα συναρτησοειδές που είναι κοινό για όλα τα υλικά μιας και η κινητική ενέργεια και η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων είναι ίδια για όλα τα υλικά, το μόνο που αλλάζει είναι το δυναμικό. Αυτό το συναρτησοειδές είναι της μορφής:

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | (T + W) | \Psi \rangle \quad (1.39)$$

και η ενέργεια του συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως συναρτησοειδές της πυκνότητας ως εξής:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.40)$$

Οι όροι αυτοί εξαρτώνται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, σύμφωνα με το δεύτερο θεώρημα, συνεπώς σε ένα σύστημα ισχύουν για κάθε εξωτερικό δυναμικό  $V$ . Το εξωτερικό δυναμικό περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων  $V_{\text{ion}}$ , όπου ως ιόν λαμβάνουμε τον πυρήνα μαζί με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά σε αυτόν. Για να οδηγηθούμε στην επίλυση του προβλήματος θα πρέπει σύμφωνα με το πρώτο θεώρημα να προσδιοριστεί η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης η οποία, σύμφωνα με το θεώρημα II, προκύπτει από την ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας του συστήματος. Η δυσκολία επίλυσης ενός προβλήματος έγκειται στον προσδιορισμό του άγνωστου συναρτησοειδούς της πυκνότητας:  $F[n(\mathbf{r})]$ . Οι Kohn και Sham χώρισαν το  $F[n(\mathbf{r})]$  σε τρία μέρη, όπως θα αναλύσουμε παρακάτω.

### 1.3.1 Οι εξισώσεις Kohn-Sham

Οι Kohn και Sham πρότειναν για την εφαρμογή της θεωρίας DFT την αντικατάσταση του αρχικού προβλήματος πολλών σωματιδίων με ένα πρόβλημα ανεξάρτητων σωματιδίων [28]. Η θεώρηση αυτή βασίζεται σε δύο παραδοχές:

**Παραδοχή I:** Η θεμελιώδης κατάσταση ενός συστήματος μπορεί να εκφραστεί ακριβώς από την θεμελιώδη κατάσταση ενός άλλου συστήματος «φανταστικών» μη αλληλοεπιδρώντων σωματιδίων τα οποία θα έχουν την ίδια πυκνότητα ηλεκτρονίων αφού αυτή ορίζει μονοσήμαντα την θεμελιώδη κατάσταση. Χάρη σε αυτήν την προσέγγιση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονοσωματιδιακά τροχιακά και έτσι η ολική κυματοσυνάρτηση θα έχει τη μορφή της ορίζουσας Slater.

**Παραδοχή II:** Η χαμιλτονιανή του συστήματος,  $H_{\text{eff}}$ , περιέχει τον όρο του τοπικού δυναμικού  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  που δρα σε ηλεκτρόνιο με σπίν  $\sigma$  στη θέση  $\mathbf{r}$

και συμπεριλαμβάνει όλες τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων.

$$H_{\text{eff}} = -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (1.41)$$

Αν αγνοήσουμε το σπιν για την επίλυση, με την (1.40) για τον υπολογισμό της ολικής ενέργειας πρέπει να βρεθεί μια έκφραση του συναρτησιοειδούς  $F[n(\mathbf{r})]$ . Το συναρτησιοειδές όπως το όρισαν οι Kohn-Sham είναι:

$$F[n(\mathbf{r})] = T^S[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] \quad (1.42)$$

Στην παραπάνω έκφραση ο πρώτος όρος εκφράζει την κινητική ενέργεια των ανεξάρτητων ηλεκτρονίων η οποία μπορεί να γραφεί ως:

$$T^S[n(\mathbf{r})] = \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.43)$$

ο δεύτερος την αλληλεπίδραση Coulomb, αλλά όχι την αλληλεπίδραση Coulomb ανάμεσα στα ηλεκτρόνια αφού αυτά ως φανταστικά φερμιόνια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Ο τελευταίος όρος που μένει είναι ο όρος «συσχέτισης-ανταλλαγής» ο οποίος εκφράζει τον many-body χαρακτήρα του προβλήματος.

**Αλληλεπίδραση ανταλλαγής:** Οι αλληλεπιδράσεις αυτές απορρέουν από την αρχή του Pauli και υποδεικνύουν την αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης.

**Αλληλεπίδραση συσχέτισης:** Σε ένα σύστημα ηλεκτρονίων κάθε σωματίδιο εκτός από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα γειτονικά του σωματίδια υφίσταται αλλαγή στην ενέργειά του λόγω των αλληλεπιδράσεων που έχουν και όλα τα υπόλοιπα σωματίδια μεταξύ τους. Η αλληλεπίδραση αυτή είναι αρκετά δύσκολο να μοντελοποιηθεί καθώς επηρεάζει τόσο τη δυναμική όσο και την κινητική ενέργεια των σωματιδίων. Γενικά, η κίνηση του κάθε σωματιδίου στο χώρο επηρεάζεται από όλους τους συσχετισμούς μεταξύ των υπόλοιπων σωματιδίων ακόμα και από το δυναμικό του ίδιου του ηλεκτρονίου.

Με την εξίσωση (1.42) έχει εκφραστεί η ενέργεια του πραγματικού συστήματος ως μια επαλληλία ενέργειας ενός συστήματος ανεξάρτητων ηλεκτρονίων (όρος κινητικής ενέργειας και όρος Hartree) και μιας ενέργειας που περιλαμβάνει όλα τα σύνθετα δυναμικά φαινόμενα ανταλλαγής-συσχέτισης του πραγματικού συστήματος αλληλοεπιδρώντων σωματιδίων. Επιπλέον τα φαινόμενα αυτά είναι εκφρασμένα συναρτήσει της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Όπως και στις προηγούμενες μεθόδους για την εύρεση της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης εφαρμόζουμε την αρχή των μεταβολών για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας που δίνεται από την (1.40). Στην περίπτωση του DFT, όμως, η

ελαχιστοποίηση γίνεται συναρτήσσει της έκφρασης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και συνεπώς θα βρούμε την πυκνότητα που αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια και όχι τις κυματοσυναρτήσεις. Θέτοντας τον περιορισμό το ολοκλήρωμα της μεταβολής της πυκνότητας στο χώρο να είναι μηδενικό, δηλαδή  $\int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$ , ώστε να έχουμε διατήρηση του αριθμού των σωματιδίων έχουμε:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} [E[n(\mathbf{r})] - \varepsilon_i \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}] = 0 \quad (1.44)$$

και επιλύοντας καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{\text{eff}}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.45)$$

όπου

$$\begin{aligned} V^{\text{eff}}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) &= V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{dE^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.46)$$

Στην σχέση αυτή ο όρος  $V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$  είναι το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης. Η επίλυση της (1.45) γίνεται αυτοσυνεπώς με δεδομένο ότι:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.47)$$

Οι εξισώσεις (1.45) - (1.47) αποτελούν τις εξισώσεις Kohn-Sham και οι λύσεις  $\varphi_i$  ονομάζονται τροχιακά Kohn-Sham.

Στις μονοσωματιδιακές εξισώσεις κίνησης το ενεργό δυναμικό, που εισάγεται ως ένα συναρτησιοειδές της πυκνότητας, περιλαμβάνει το εξωτερικό δυναμικό του συστήματος των σωματιδίων, την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων και έναν όρο που αντιπροσωπεύει τα φαινόμενα ανταλλαγής και συσχετισμού των σωματιδίων του συστήματος. Αυτός ο όρος είναι κύριας σημασίας, διότι προκειμένου η ενέργεια που υπολογίζεται να είναι αντιπροσωπευτική του φυσικού συστήματος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα πραγματικά σωματίδια, τα ηλεκτρόνια δεν είναι μη αλληλεπιδρώντα όπως υποθέσαμε αρχικά. Η απαγορευτική αρχή του Pauli και ο συσχετισμός όλων των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους θα πρέπει να εισαχθούν ως επιπλέον διαταραχή στην ενέργεια του συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, με το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού. Το συναρτησιοειδές της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης είναι το κλειδί της DFT καθότι εισάγει όλη τη φυσική ενός συσχετισμένου συστήματος ηλεκτρονίων στην προσπάθεια προσομοίωσής του με χρήση αλγορίθμων που να επιλύουν επαναληπτικά τις εξισώσεις Kohn-Sham. Η μορφή

του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής-συσχετισμού δεν μπορεί να προσδιοριστεί επακριβώς, αλλά γίνονται διάφορες προσεγγίσεις των οποίων η επιτυχία κρίνεται από το πόσο καλά ο θεωρητικός υπολογισμός της ενέργειας του συστήματος από τις εξισώσεις Kohn-Sham, συγκλίνει στην πειραματικά-υπολογίσιμη τιμή. Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της DFT η πυκνότητα είναι συνάρτηση μόνο των θέσεων των ηλεκτρονίων. Για να μελετήσουμε συστήματα όπου υπάρχει μη μηδενική πόλωση των spin των ηλεκτρονίων θα πρέπει να συμπεριλάβουμε στην έκφραση για την πυκνότητα και τους βαθμούς ελευθερίας των spin των ηλεκτρονίων. Οπότε η πυκνότητα φορτίου θα συμβολίζεται ως:  $n^\sigma(\mathbf{r})$ , όπου χρησιμοποιούμε το δείκτη  $\sigma$  για να δηλώσουμε τα spin των ηλεκτρονίων. Για την εύρεση των ιδιοσυναρτήσεων και των ιδιοτιμών της ενέργειας απαιτείται η επαναληπτική και αυτοσυνεπής επίλυση των πιο πάνω εξισώσεων. Δηλαδή πρώτα κάνουμε μια εκτίμηση του ενεργού δυναμικού και το εισάγουμε στις μονοσωματιδιακές εξισώσεις κίνησης (1.45) και στη συνέχεια επιλύουμε τις εξισώσεις αυτές και βρίσκουμε τις ιδιοσυναρτήσεις και τις ιδιοτιμές του συστήματος. Από τις ιδιοσυναρτήσεις κατασκευάζουμε την πυκνότητα φορτίου των σωματιδίων (4.31) και υπολογίζουμε το νέο ενεργό δυναμικό ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας από την (1.46). Έπειτα επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία αυτή όσες φορές χρειαστεί ώστε να πετύχουμε την επιθυμητή σύγκλιση στην ενέργεια του συστήματος.

### 1.3.2 Το συναρτησιοειδές συσχέτισης-ανταλλαγής

Το συναρτησιοειδές συσχέτισης-ανταλλαγής εκφράζει την πυκνότητα των καταστάσεων όπως έχουμε ήδη δει. Ακολουθεί η γενική του μορφή:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int (e_x[n(\mathbf{r})] + e_c[n(\mathbf{r})])n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.48)$$

Αν συμπεριλάβουμε και τα spin τότε η σχέση (1.48) παίρνει την ακόλουθη μορφή (Local Spin Density Approximation):

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int (e_x[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] + e_c[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})])n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.49)$$

Τέλος, η σχέση ανάμεσα στο δυναμικό “exchange-correlation” που εμπεριέχεται στο ενεργό δυναμικό, με την ενέργεια “xc” είναι η:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.50)$$

**Local Spin Density Approximation (LSDA):** Η πιο απλή έκφραση για το συναρτησιοειδές της συσχέτισης-ανταλλαγής προκύπτει από τη θεώρηση

ότι η πυκνότητα της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης σε κάθε θέση είναι αυτή ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους (hom) με ίδια πυκνότητα.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int \epsilon_{XC}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \int (\epsilon_x^{\text{hom}}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{\text{hom}}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})])n^\downarrow(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.51) \end{aligned}$$

όπου οι δείκτες x και c αντιστοιχούν στην ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης. Η μέθοδος είναι γνωστή και ως LDA όταν θεωρείται ενιαίο συναρτησιοειδές πυκνότητας ανεξάρτητα από το spin. Πρέπει να σημειωθεί ότι η έκφραση LDA δεν δίνει καλά αποτελέσματα όταν υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των ηλεκτρονίων.

**Generalised Gradient Approximation (GGA):** Μια ακριβέστερη έκφραση για το συναρτησιοειδές που λαμβάνει υπόψη τόσο την τιμή της πυκνότητας σε κάθε θέση όσο και την τιμή παραγώγων της είναι η GGA:

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int \epsilon_{XC}[n^\uparrow, n^\downarrow, |\Delta n^\uparrow|, |\Delta n^\downarrow|, \dots]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \int \epsilon_x^{\text{hom}}[n(\mathbf{r})]F_{XC}[n^\uparrow, n^\downarrow, |\Delta n^\uparrow|, |\Delta n^\downarrow|, \dots]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.52) \end{aligned}$$

όπου  $F_{XC}$  αδιάστατο συναρτησιοειδές και  $\epsilon_x^{\text{hom}}[n(\mathbf{r})]$  η ενέργεια ανταλλαγής μη πολωμένου νέφους ηλεκτρονίων. Η έκφραση GGA δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε περιπτώσεις ισχυρής συσχέτισης που η πυκνότητα δεν είναι ομαλή και συνεπώς πρέπει να ληφθούν υπόψη και η κλίση της κατανομής της. Μια τέτοια περίπτωση μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη d τροχιακών που βρίσκονται αρκετά μακριά από τον πυρήνα.

Το συναρτησιοειδές  $F_{XC}$  γράφεται ως:

$$F_{XC} = F_X + F_C \quad (1.53)$$

και εκφράζει την διόρθωση για την ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού συναρτήσει της διορθωμένης πυκνότητας. [28] Για τα φαινόμενα ανταλλαγής προκύπτει:

$$F_X = \sum_m \alpha_m s_m^2 \quad (1.54)$$

ενώ για τα φαινόμενα συσχετισμού

$$F_C = \frac{\epsilon_C^{\text{LDA}}}{\epsilon_X^{\text{LDA}}} (1 - \alpha_1 s_1^2 + \dots + \alpha_m s_m^{m-1}) \quad (1.55)$$

Η διορθωμένη πυκνότητα δίνεται ως εξής:

$$s_m = \frac{\nabla^m n}{2^m (3\pi^2)^{m/3} n^{1+m/3}} \quad (1.56)$$

Ανάλογα με τους συντελεστές που επιλέγονται για το συναρτηδιοειδές  $F_{xc}$  διαφοροποιείται η μέθοδος GGA. Στην παρούσα μελέτη θα χρησιμοποιηθούν κυρίως οι προσεγγίσεις GGA-PW και GGA-PBE και που χρησιμοποιούν παραγωγούς πρώτης τάξης ( $s = s_1$ ). Η προσέγγιση PW(91) θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για τους πρωτότυπους υπολογισμούς μιας και είναι ακριβέστερη ιδιαίτερα όσον αφορά την ενέργεια συσχέτισης.

# Κεφάλαιο 2

## Υπολογισμοί DFT

Στους υπολογισμούς DFT για την αυτοσυνεπή επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham θα πρέπει αρχικά να προσδιορίσουμε τη βάση των ιδιοσυναρτήσεων στην οποία θα αναπτύξουμε τις κυματοσυναρτήσεις του συστήματος και το εξωτερικό δυναμικό του συστήματος των ηλεκτρονίων. Το εξωτερικό δυναμικό για το σύστημα των ηλεκτρονίων είναι το ιοντικό δυναμικό που περιγράφει την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα ιόντα του πλέγματος. Η βάση των ιδιοσυναρτήσεων θέλουμε να είναι όσο το δυνατό μικρότερη ώστε ο πίνακας της χαμιλτονιανής που θα διαγωνοποιήσουμε να έχει τη μικρότερη δυνατή διάσταση.

### 2.1 Επιλογή Βάσης Τροχιακών

Η επιλογή των επίπεδων κυμάτων ως βάση ιδιοσυναρτήσεων αποτελεί μια βολική επιλογή καθότι τα επίπεδα κύματα υπακούουν στο θεώρημα Bloch και άρα εκφράζουν σωστά την περιοδικότητα του κρυστάλλου, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπουν την άμεση μετάβαση από τον ευθύ στον αντίστροφο χώρο μέσω μετασχηματισμού Fourier.

#### 2.1.1 Θεώρημα Bloch

Οι υπολογισμοί των ενεργειακών ζωνών γίνονται χρησιμοποιώντας περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Η μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή  $H$  τότε μετατίθεται με τον τελεστή μετατόπισης  $T_{\mathbf{R}}$ .[\[43\]](#)

Απόδειξη. Για τον τελεστή μετατόπισης έχουμε:  $T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ . Οπότε:

$$\begin{aligned} [H, T_{\mathbf{R}}]\psi(\mathbf{r}) &= H[T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})] - T_{\mathbf{R}}[H\psi(\mathbf{r})] \\ &= H\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - T_{\mathbf{R}}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\right] \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})\right] \\ &\quad - \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}-\mathbf{R}}^2\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + V(\mathbf{r} - \mathbf{R})\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})\right] \end{aligned} \quad (2.1)$$

Όμως,  $\nabla_{\mathbf{r}}^2\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{r}-\mathbf{R}}^2\Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  και  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  για κρυσταλλικό δυναμικό. Άρα τελικά  $[H, T_{\mathbf{R}}] = 0$  για Χαμιλτονιανή περιοδικού κρυστάλλου.  $\square$



Επομένως, η Χαμιλτονιανή  $H$  κρυστάλλου και ο τελεστής μετάθεσης  $H$ , μπορούν να διαγωνοποιηθούν ταυτόχρονα, οπότε έχουν κοινές ιδιοσυναρτήσεις. Οι ιδιοσυναρτήσεις του  $T_{\mathbf{R}} = e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{p}/\hbar}$  είναι τα επίπεδα κύματα  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  με ιδιοτιμές  $c_{\mathbf{R}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ , όπου  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . Επίσης, όλες οι συναρτήσεις  $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$  είναι ιδιοσυναρτήσεις του  $T_{\mathbf{R}}$  με κοινές ιδιοτιμές  $c_{\mathbf{R}} = e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \underbrace{e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}}_{=1} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ . Η κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.2)$$

Αν ορίσουμε  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$  τότε  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , όπου  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , που αποδεικνύει το θεώρημα Bloch. Επίσης, έχουμε:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

που αποδεικνύει και τη δεύτερη μορφή του θεωρήματος.

Στη βάση των επίπεδων κυμάτων οι κυματοσυναρτήσεις του συστήματος των ηλεκτρονίων θα έχουν τη μορφή:

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle \quad (2.4)$$

Ξέρουμε ότι η Χαμιλτονιανή έχει τη μορφή:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

όπου το ενεργό δυναμικό περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Δρώντας με τον τελεστή της χαμιλτονιανής πάνω στη βάση των επίπεδων κυμάτων  $|\mathbf{q}\rangle$  προκύπτει η εξίσωση πινάκων:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \langle \mathbf{q} | H | \mathbf{q}' \rangle &= \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \langle \mathbf{q} | \nabla^2 | \mathbf{q}' \rangle + \langle \mathbf{q}' | V_{\text{eff}}(\mathbf{q}) | \mathbf{r} \rangle \right) = \\ &= \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{q}|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} + V_{\text{eff}}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \right) \end{aligned}$$

Αν αντικαταστήσουμε:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{\mathbf{m}}$$

$$\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{\mathbf{m}'}$$

όπου  $\mathbf{G}_m$  και  $\mathbf{G}_{m'}$  τα διανύσματα μετατόπισης πάνω στο πλέγμα στον αντίστροφο χώρο, η χαμιλτονιανή εξίσωση ιδιοτιμών παίρνει τη μορφή:

$$\sum_m H_{m,m'} c_{im}(\mathbf{k}) = e_i(\mathbf{k}) c_{im'}(\mathbf{k}) \quad (2.6)$$

με

$$\sum_m H_{m,m'} = \frac{\hbar^2}{m_{2e}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \quad (2.7)$$

όπου ο πίνακας της Χαμιλτονιανής έχει τη μορφή:

$$H_{mm'} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | H | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle \quad (2.8)$$

Αν στην έκφραση για την συνολική ενέργεια του συστήματος όπως προκύπτει από την εξίσωση (2.7) προσθέσουμε την έκφραση για το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού και το δυναμικό του Hartree προκύπτει η έκφραση για τη συνολική ενέργεια του συστήματος στη βάση επίπεδων κυμάτων.

## 2.2 Ενεργειακές ζώνες (Band Structure)

Από την εξίσωση (2.7) οι ιδιοτιμές της ενέργειας συναρτήσει του κυματανύσματος  $\mathbf{k}$  μας δίνουν τις ενεργειακές ζώνες του συστήματος που μελετάμε κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin.

## 2.3 Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States)

Η πυκνότητα των καταστάσεων (DOS) με βάση τα επίπεδα κύματα δίνεται από την εξίσωση:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}, i} f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

όπου  $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$  είναι η κατανομή Fermi-Dirac του ηλεκτρονίου στη θέση  $\mathbf{k}$  με ενέργεια  $\epsilon_i$ . Ακόμα  $n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  είναι η πυκνότητα φορτίου για το ηλεκτρόνιο στη θέση  $i$  στον ευθύ χώρο ως συνάρτηση της θέσης του, ενώ  $n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  είναι η πυκνότητα φορτίου για το  $i$  ηλεκτρόνιο στον αντίστροφο χώρο συναρτήσει του κυματανύσματος  $\mathbf{k}$ . Έχουμε δηλαδή:

$$\begin{aligned} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{mm'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \exp((\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}) \\ n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{mm'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Το μέγεθος της βάσης ιδιοσυναρτήσεων ορίζεται από την ενέργεια αποκοπής ( $E_{\text{cutoff}}$ ). Για τα σημεία στον  $k$ -χώρο για τα οποία υπολογίζουμε τις τιμές της ενέργειας και της πυκνότητας καταστάσεων ισχύει  $\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cutoff}}$ .

## 2.4 Ψευδοδυναμικά

Το ιοντικό δυναμικό είναι το δυναμικό που περιγράφει την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα ιόντα του πλέγματος, έχει εξάρτηση από τις θέσεις των ιόντων στο πλέγμα και συνεισφέρει στη συνολική ενέργεια του συστήματος. Το ιοντικό δυναμικό είναι το δυναμικό που αισθάνονται τα ηλεκτρόνια όταν τοποθετούνται στο στερεό. Αποτελεί δηλαδή ένα εξωτερικό δυναμικό για το σύστημα των ηλεκτρονίων. Προκειμένου να επιλύσουμε τις μονοσωματιδιακές εξισώσεις κίνησης θα πρέπει να προσδιορίσουμε το ιοντικό δυναμικό. Τα ηλεκτρόνια που είναι πολύ κοντά στον πυρήνα δεν επηρεάζονται πολύ από την τοποθέτηση άλλων ηλεκτρονίων ή ιοντικών κέντρων στο πλέγμα. Αυτά τα οποία επηρεάζονται κυρίως είναι τα ηλεκτρόνια σθένους. Έτσι η συνεισφορά του ιοντικού δυναμικού στην ενέργεια του συστήματος θα προέρχεται κυρίως από τα στοιχεία πίνακα της χαμιλτονιανής που περιλαμβάνουν κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους. Είναι σκόπιμο να διαχωρίσουμε τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους από τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων του πυρήνα. Με αυτό τον τρόπο θέλουμε να κατασκευάσουμε ένα πιο ομαλό δυναμικό για τα ηλεκτρόνια σθένους του συστήματος απαλλαγμένο από τη συνεισφορά των ηλεκτρονίων του πυρήνα. Για να κατασκευάσουμε το ιοντικό δυναμικό ξεκινάμε από τις ιδιοσυναρτήσεις λύσεις των μονοσωματιδιακών εξισώσεων Kohn-Sham. Διαχωρίζουμε τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους από τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων του πυρήνα ως εξής:

$$\begin{aligned} H|\psi^{(u)}\rangle &= \varepsilon^{(u)}|\psi^{(u)}\rangle \\ H|\psi^{(c)}\rangle &= \varepsilon^{(c)}|\psi^{(c)}\rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

Ορίζουμε καινούρια βάση μονοσωματιδιακών τροχιακών ηλεκτρονίων σθένους ως εξής:

$$|\psi^{(u)}\rangle = |\varphi^{(u)}\rangle - \sum_c |\psi^{(u)}\rangle \langle \psi^{(c)} | |\varphi^{(u)}\rangle \quad (2.12)$$

και δρούμε σε αυτά με τον τελεστή της χαμιλτονιανής:

$$\begin{aligned} H |\psi^{(u)}\rangle &= H |\varphi^{(u)}\rangle - H \sum_c |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} | \varphi^{(u)}\rangle = \varepsilon^{(u)} |\psi^{(u)}\rangle \rightarrow \\ (H - \sum_c \varepsilon^{(c)} |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} |) |\varphi^{(u)}\rangle &= \varepsilon^{(u)} (1 - \sum_c |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} |) |\varphi^{(u)}\rangle \rightarrow \\ (H + \sum_c (\varepsilon^{(u)} - \varepsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} |) |\varphi^{(u)}\rangle &= \varepsilon^{(u)} |\varphi^{(u)}\rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

Οπότε προκύπτουν οι νέες μονοσωματιδιακές εξισώσεις (2.13) για τα νέα τροχιακά σθένους που κατασκευάσαμε. Τα νέα τροχιακά σθένους δίνουν τις ίδιες ιδιοτιμές της ενέργειας, αλλά προκύπτουν από διαφορετική έκφραση για το ιοντικό δυναμικό:

$$V^{\text{PS}} = V + \sum_c (\varepsilon^{(u)} - \varepsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} | \quad (2.14)$$

το οποίο ονομάζεται ψευδοδυναμικό. Η νέα έκφραση για το δυναμικό έχει το πλεονέκτημα ότι μέσω του προβολικού τελεστή αφαιρεί από τις κυματοσυναρτήσεις σθένους οποιαδήποτε αλληλεπικάλυψη με τα εσώτερα τροχιακά, χωρίς να αλλάζει τις ιδιοτιμές της ενέργειας των μονοσωματιδιακών εξισώσεων κίνησης. Επιπλέον ο πρόσθετος όρος:

$$\sum_c (\varepsilon^{(u)} - \varepsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)} | \quad (2.15)$$

στο ψευδοδυναμικό έχει απωστικό χαρακτήρα και επομένως το ψευδοδυναμικό περιγράφει το ενεργό δυναμικό που νιώθουν τα ηλεκτρόνια αν η μόνη συνεισφορά των ηλεκτρονίων του πυρήνα είναι να απωθούν τα ηλεκτρόνια σθένους από την περιοχή του πυρήνα. Επομένως το ψευδοδυναμικό είναι ένα Coulomb δυναμικό το οποίο στην περιοχή του πυρήνα παρουσιάζει πιο ομαλή συμπεριφορά, ενώ σε μεγάλες αποστάσεις παρουσιάζει την ασυμπτωτική συμπεριφορά του δυναμικού Coulomb. Τελικά κατασκευάσαμε ένα νέο σύνολο από κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρονίων σθένους οι οποίες αισθάνονται ένα ασθενέστερο και πιο ομαλό δυναμικό κοντά στον πυρήνα του ατόμου, αλλά το σωστό ιοντικό δυναμικό σε μεγαλύτερες αποστάσεις. [25]

## 2.5 Ο προσδιορισμός των θέσεων ισορροπίας των ιόντων στο πλέγμα

Ο προσδιορισμός των θέσεων ισορροπίας των ιόντων στο σύστημα που μελετάμε γίνει επαναληπτικά και αποτελεί έναν ξεχωριστό κύκλο αυτοσυνεπούς επίλυσης

των εξισώσεων κίνησης των ιόντων. Το δυναμικό πεδίο που αισθάνονται τα ιόντα προκύπτει από τη συνολική αλληλεπίδραση με τα ηλεκτρόνια του συστήματος. Σύμφωνα με το θεώρημα Hellman-Feynman, η δύναμη που ασκείται σε ένα ιόν στη θέση  $\mathbf{I}$  θα ισούται με:

$$\mathbf{F}_{\mathbf{R}_I} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_I} | \Psi \rangle - \frac{\partial E_{\Pi}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (2.16)$$

όπου  $E_{\Pi}$  η ενέργεια αλληλεπίδρασης των ιόντων μεταξύ τους και  $H$  η χαμιλτονιανή του συστήματος που περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια, το ιοντικό δυναμικό και τα φαινόμενα ανταλλαγής-συσχετισμού για το σύστημα πολλών σωμάτων. Σύμφωνα με το παραπάνω θεώρημα, οι δυνάμεις που ασκούνται πάνω στα ιόντα και καθορίζουν τις θέσεις ισορροπίας τους στο χώρο προκύπτουν από τη μέση τιμή της συνολικής ενέργειας του συστήματος, όπως έχει προκύψει από τους υπολογισμούς DFT για το σύστημα των ηλεκτρονίων αν λάβουμε υπόψη μας και την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων. Τα ιόντα μπορούν να αντιμετωπιστούν ως κλασσικά σωματίδια αφού διαθέτουν μεγάλη μάζα και ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα παίρνει τη μορφή:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (2.17)$$

Στην περίπτωση των ιόντων λύνουμε το μη-γραμμικό πρόβλημα του μηδενισμού των δυνάμεων.

## 2.6 Quantum Espresso Software

Υπάρχουν διάφοροι κώδικες για την εκτέλεση των υπολογισμών DFT. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Quantum ESPRESSO (open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization).

Το Quantum Espresso, το οποίο βασίζεται στην θεωρία DFT, τα επίπεδα κύματα και τα ψευδοδυναμικά παρέχει τη δυνατότητα εκτέλεσης υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής και μοντελοποίησης υλικών. Ο κώδικάς του είναι γραμμένος σε FORTRAN για γρηγορότερους υπολογισμούς και εν μέρει σε C++ για να είναι σπονδυλωτός και εύχρηστος.

**Παραλληλοποίηση:** Η επίλυση συστημάτων μέσω DFT είναι υπολογιστικά απαιτητική. Παράγοντες που καθορίζουν το υπολογιστικό κόστος για την εκτέλεση του αλγορίθμου είναι οι εξής:

- ο αριθμός των επιπέδων κυμάτων που χρησιμοποιούνται για την έκφραση μιας κυματοσυνάρτησης,
- ο αριθμός των διανυσμάτων  $\mathbf{G}$  του αντίστροφου πλέγματος,

- ο αριθμός των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα ή στην υπερκυψελίδα,
- ο αριθμός  $N_e$  των ηλεκτρονιακών καταστάσεων (bands),
- ο αριθμός των προβολών στα μη τοπικά ψευδοδυναμικά,
- ο αριθμός των  $\mathbf{k}$ -points στην μη αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin.

Με βάση τους παραπάνω παράγοντες οι διαδικασίες που απαιτούν μεγάλο χρόνο για να ολοκληρωθούν είναι:

- η εφαρμογή FFT και ο πολλαπλασιασμός πινάκων για τον υπολογισμό της πυκνότητας  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$ , την επαναληπτική διαγωνοποίηση για την αυτοσυνεπή επίλυση, τον υπολογισμό των δυνάμεων και τα γινόμενα  $H\psi$ ,
- η εφαρμογή FFT και υπολογισμούς στον πραγματικό χώρο για τον υπολογισμό του δυναμικού  $V(\mathbf{r}) = V_{xc}[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})]$ ,
- η διαγωνοποίηση πινάκων  $N_e \times N_e$  και ο πολλαπλασιασμός πινάκων για την ορθογωνιοποίηση των καταστάσεων Kohn-Sham.

Αντίστοιχα, οι πίνακες που απαιτούν ιδιαίτερα μεγάλη μνήμη είναι τα τροχιακά Kohn-Sham, η πυκνότητα, το δυναμικό, οι προβολές των ψευδοδυναμικών, και διάφοροι πίνακες ενδιάμεσων πράξεων. Για να μπορέσει ο χρήστης να πάρει τα αποτελέσματά του σε εύλογο χρονικό διάστημα γίνεται παραλληλοποίηση τόσο στο πλέγμα των επίπεδων κυμάτων, όσο και στο πλέγμα των μετασχηματισμών Fourier και στο πλέγμα των  $\mathbf{k}$ -points. Επίσης, παραλληλοποίηση γίνεται και κατά την εκτέλεση πράξεων γραμμικής άλγεβρας αλλά και στην παραγωγή εικόνων από κάποιους κώδικες για post-processing.

**Δυνατότητες:** Διαθέτει σχεδόν όλους του τύπους συναρτησιοειδών ανταλλαγής-συσχέτισης και πολλών ψευδοδυναμικών συμπεριλαμβανομένου και του τύπου Ultrasoft. Έχει επίσης τη δυνατότητα να εκτελέσει υπολογισμούς για spin τροχιακά, μαγνητισμό και φωνόνια. [29]

## Input

Τα αρχεία για την είσοδο (input) διαφοροποιούνται ανάλογα με τους υπολογισμούς που θέλουμε να εκτελέσουμε. Για τους υπολογισμούς στο πρώτο μέρος της εργασίας χρησιμοποιούμε αρχεία εισόδου PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) το οποίο αντιστοιχεί στο εκτελέσιμο αρχείο pw.x του Quantum Espresso. Αυτό το αρχείο επιλύει το αυτοσυνεπές πρόβλημα και εκτελεί

υπολογισμούς χαλάρωσης της δομής. Η δομή ενός τέτοιου αρχείου φαίνεται παρακάτω:

```

&control
  calculation = 'vc-relax'
!   restart_mode = 'restart',
  nstep = 200, etot_conv_thr = 1.d-6, forc_conv_thr = 1.d-4,
  prefix='bi2se3', outdir = 'output'
/
&system
 ibrav = 0,
  nat = 15, ntyp = 2, ecutwfc = 75,
!   nspin = 2, starting_magnetization(1) = 0.1,
!   tot_charge = 0,
  occupations='smearing', smearing='gaussian', degauss=0.015,
!   vdw_corr = 'grimme-d2'
!   , london_c6(1) = 45
/
&electrons
  diagonalization = 'david', mixing_beta = 0.7, conv_thr = 1.d-7
/
&ions
  ion_dynamics = 'bfgs'
/
&cell
  cell_dynamics = 'bfgs', press = 0
!   , cell_dofree = 2Dxy
/
ATOMIC_SPECIES
Bi 208.98 Bi.pw91-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF
Se 78.97 Se.pw91-n-kjpaw_psl.0.2.2.UPF

K_POINTS (automatic)
4 4 1 0 0 0

CELL_PARAMETERS (angstrom)
4.192833876 0.000000000 -0.000000000
-2.096416938 3.631100651 -0.000000000
0.000000000 -0.000000000 30.744114197

ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Bi 0.000000000 0.000000000 0.396444647
Bi -0.000000000 -0.000000000 0.603555321
Bi 0.666666680 0.333333360 0.729807306
Bi 0.666666680 0.333333360 0.936884177
Bi 0.333333350 0.666666720 0.063115800
Bi 0.333333350 0.666666720 0.270192725
Se -0.000000000 -0.000000000 0.219452166
Se -0.000000000 -0.000000000 0.780547787
Se 0.666666680 0.333333360 0.552820449
Se 0.666666680 0.333333360 0.113846828
Se 0.333333350 0.666666720 0.886153243
Se 0.333333350 0.666666720 0.447179583
Se 0.333333350 0.666666720 0.666683791
Se 0.666666607 0.333333327 0.333316209
Se 0.000000000 0.000000000 0.000000000 0 0 0

```

Εικόνα 2.1 : Αρχείο εισόδου για το Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>



όπου στο πεδίο «control» ορίζονται οι μεταβλητές που καθορίζουν το είδος του υπολογισμού ελέγχουν τη ροή του και τα δεδομένα εισόδου και εξόδου, δηλαδή ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων για την επίλυση του προβλήματος (`nstep=200`), το κριτήριο σύγκλισης της ολικής ενέργειας (`etot_conv_thr=1.d-6`) και των δυνάμεων που ασκούνται στα ιόντα (`forc_conv_thr=1.d-4`). Επίσης ορίζεται αν ο υπολογισμός θα είναι ένας απλός αυτοσυνεπής υπολογισμός, χαλάρωση της δομής ή υπολογισμός για τις ενεργειακές ζώνες καταστάσεων (`calculation = 'vc-relax'`). Στη συνέχεια ορίζεται ο τύπος Bravais του πλέγματος, το πλήθος των ατόμων, χαρακτηριστικά που αφορούν το σπιν, το φορτίο και τις μαγνητικές ιδιότητες του συστήματος. Επίσης ορίζεται η μέθοδος με την οποία θα ληφθούν υπόψη οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals (`vdw_corr='grimme-d2',london_c6(1)=45`) και η ενέργεια αποκοπής των επίπεδων κυμάτων (`ecutwfc = 75`). Στο πεδίο `electrons` εισάγονται οι μεταβλητές που ελέγχουν την αυτοσυνεπή λύση των εξισώσεων Kohn-Sham όπως το κριτήριο σύγκλισης των τροχιακών και ο παράγοντας υποχαλάρωσης της επαναληπτικής διαδικασίας. Στη συνέχεια εισάγουμε το όνομα, τη μάζα και το ψευδοδυναμικό που θα χρησιμοποιηθεί για κάθε είδους ατόμου (`Bi 208.98 Bi.pw91-dn0kjpaw-ps1.0.2.2.UPF`, `Se 78.97 Se.pw91-n-kjpaw-ps1.0.2.UPF`). Τέλος, ορίζουμε τα `k-points` που θα χρησιμοποιηθούν για την ολοκλήρωση στη ζώνη Brillouin (`K_POINTS(automatic)`) καθώς και το είδος και τις αρχικές θέσεις των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα (`ATOMIC_POSITIONS(crystal)`).

## Output

Τα `output` αρχεία περιλαμβάνουντα στοιχεία του αρχείου εισόδου και πληροφορίες για τις αριθμητικές μεθόδους που χρησιμοποιεί ο κώδικας για την επίλυση του εκάστοτε προβλήματος. Η δομή ενός τέτοιου αρχείου φαίνεται παρακάτω:

```

Cartesian axes

site n.   atom      positions (alat units)
   1      C   tau( 1) = (  0.0000000  -0.0000002  1.7006156  )
   2      C   tau( 2) = (  0.5000032   0.2886737  1.7006156  )

number of k points= 100 Methfessel-Paxton smearing, width (Ry)= 0.0200

Number of k-points >= 100: set verbosity='high' to print them.

Dense grid: 126283 G-vectors   FFT dimensions: ( 36, 36, 240)

Largest allocated arrays   est. size (Mb)   dimensions
Kohn-Sham Wavefunctions    0.10 Mb   ( 847, 8)
NL pseudopotentials        0.21 Mb   ( 847, 16)
Each V/rho on FFT grid     0.24 Mb   ( 15552)
Each G-vector array        0.05 Mb   ( 6310)
G-vector shells            0.02 Mb   ( 3032)
Largest temporary arrays   est. size (Mb)   dimensions
Auxiliary wavefunctions    0.41 Mb   ( 847, 32)
Each subspace H/S matrix   0.00 Mb   ( 10, 10)
Each <psi_i|beta_j> matrix  0.00 Mb   ( 16, 8)
Arrays for rho mixing      1.90 Mb   ( 15552, 8)

Initial potential from superposition of free atoms

starting charge 7.99992, renormalised to 8.00000

negative rho (up, down): 6.101E-05 0.000E+00
Starting wfc are 8 randomized atomic wfcs
Checking if some PAW data can be deallocated...

total cpu time spent up to now is 4.2 secs

per-process dynamical memory: 18.7 Mb

Self-consistent Calculation

iteration # 1   ecut= 135.00 Ry   beta=0.70
Davidson diagonalization with overlap
ethr = 1.00E-02, avg # of iterations = 5.4

total cpu time spent up to now is 8.6 secs

total energy = -36.84615711 Ry
Harris-Foulkes estimate = -36.93810254 Ry
estimated scf accuracy < 0.15395900 Ry

iteration # 2   ecut= 135.00 Ry   beta=0.70
Davidson diagonalization with overlap
ethr = 1.92E-03, avg # of iterations = 3.8

total cpu time spent up to now is 11.3 secs

total energy = -36.87693219 Ry
Harris-Foulkes estimate = -36.88231269 Ry
estimated scf accuracy < 0.00892629 Ry

```

Εικόνα 2.2 : Αρχείο εξόδου για το MoS<sub>2</sub>

Αυτό το αρχείο περιλαμβάνει επίσης αναλυτικά στοιχεία για κάθε επανάληψη του αυτοσυνεπούς προβλήματος και στο τέλος του υπολογισμού τυπώνονται τα τελικά αποτελέσματα μαζί με πληροφορίες που αφορούν το υπολογιστικό κόστος του υπολογισμού σε μνήμη και σε χρόνο.

## Αποτελέσματα

Το Quantum Espresso διαθέτει επίσης κώδικες για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Με αυτό τον τρόπο παράγονται τα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων (dos.x) και τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών (bands.x). Τα αρχεία αυτά μπορούμε να τα χρησιμοποιήσουμε στα προγράμματα XCrySDen και VESTA.

- XCrySDen(Crystalline and Molecular Structure Visualisation Program): θα το χρησιμοποιήσουμε για την εμφάνιση της δομής των υπό μελέτη υλικών και για τον σχεδιασμό της πρώτης ζώνης Brillouin [32]
- VESTA (Visualizaion for Electronic and Structural Analysis): θα το χρησιμοποιήσουμε για την εμφάνιση της δομής των υπό μελέτη υλικών και για το σχεδιασμό των δεσμών μεταξύ των ατόμων. [33]

## 2.7 Υπερυπολογιστές και το σύστημα ARIS

Το ARIS (Advanced Research Information System) είναι το ισχυρότερο υπερυπολογιστικό σύστημα στην Ελλάδα για επιστημονικές εφαρμογές. Αυτό το σύστημα χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς της παρούσας εργασίας. Οι υπερυπολογιστές είναι υπολογιστικά συστήματα που αξιοποιούνται σε επιστημονικές εφαρμογές οι οποίες απαιτούν την εκτέλεση πολλών εκατομμυρίων μαθηματικών πράξεων ή την επεξεργασία μεγάλου όγκου δεδομένων. Λόγω αυτών των απαιτήσεων τέτοιου είδους προβλήματα είτε θα χρειάζονταν απαγορευτικά μεγάλο χρόνο για να ολοκληρωθούν σε έναν απλό υπολογιστή είτε λόγω περιορισμένων πόρων (π.χ. κεντρική μνήμη, αποθηκευτικός χώρος) δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν καθόλου. Τέτοιοι είναι και οι υπολογισμοί του Quantum Espresso.

### 2.7.1 Αρχιτεκτονική του συστήματος

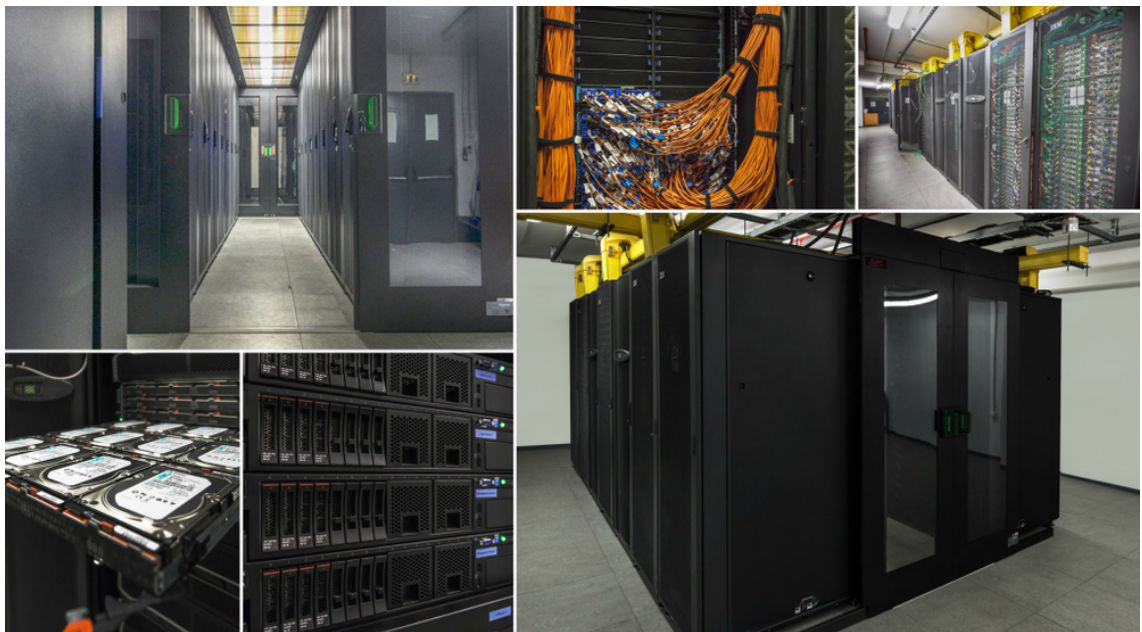
Ο ARIS συνδυάζει 4 διαφορετικές αρχιτεκτονικές διαμοιρασμένες σε αντίστοιχες “νησίδες κόμβων” (ομάδες υπολογιστικών μονάδων οι οποίες έχουν όμοια αρχιτεκτονική, μοιράζονται το ίδιο δίκτυο επικοινωνίας και έχουν πρόσβαση σε κοινό σύστημα αρχείων). Η υποδομή αποτελείται από:

- Μία νησίδα η οποία διαθέτει 426 υπολογιστικούς κόμβους (thin nodes). Κάθε κόμβος διαθέτει δύο επεξεργαστές και κάθε επεξεργαστής περιέχει

10 επεξεργαστικούς πυρήνες προσφέροντας έτσι συνολικά 8.520 πυρήνες (CPU cores). Οι κόμβοι αυτοί είναι κατάλληλοι για εφαρμογές υψηλής παραλληλίας που μπορούν να σπάσουν τα δεδομένα τους σε πολλά μικρά κομμάτια πριν τα επεξεργαστούν.

- Μια νησίδα κόμβων μεγάλης μνήμης (fat nodes) που αποτελείται από 44 κόμβους. Κάθε κόμβος προσφέρει 4 επεξεργαστές, 40 πυρήνες και 512 GB κεντρικής μνήμης ανά κόμβο. Οι κόμβοι αυτοί είναι κατάλληλοι για εφαρμογές που χρειάζονται πολύ μεγάλη κεντρική μνήμη και όχι τόσο για υψηλή κλιμάκωση.
- Μια νησίδα κόμβων επιταχυντών GPU (gpu nodes) που αποτελείται από 44 κόμβους. Κάθε κόμβος περιέχει 2 επεξεργαστές με 10 πυρήνες ανά επεξεργαστή, 64 GB μνήμης και 2 κάρτες γραφικών GPU NVidia K40. Οι κόμβοι αυτοί είναι κατάλληλοι για εφαρμογές που υλοποιούν υπολογιστικές πράξεις που μπορούν να αξιοποιήσουν τις κάρτες γραφικών ως συνεπεξεργαστές για επιτάχυνση των υπολογισμών.
- Μια νησίδα κόμβων επιταχυντών Xeon Phi (phi nodes) που αποτελείται από 18 κόμβους, καθένας εκ των οποίων περιέχει 2 επεξεργαστές με 10 πυρήνες, 64 GB μνήμης και 2 συνεπεξεργαστές Intel Xeon Phi 7120P. Είναι κατάλληλη για παράλληλες εφαρμογές που αξιοποιούν την τεχνολογία συνεπεξεργαστών της Intel Xeon Phi.

Η εκτέλεση ενός υπολογισμού γίνεται με βάση ένα batch file. Το batch file περιέχει τις οδηγίες για την ανάκληση των απαραίτητων πακέτων λογισμικού. Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκαν 20 πυρήνες και μνήμη 56000 MB. Ο χρόνος, προσδιορίζεται εκ των προτέρων, είναι διαφορετικός για τον κάθε υπολογισμό ανάλογα με την πολυπλοκότητά του με μέγιστο όριο τις 48 ώρες. Ανάλογα επίσης με την απαιτούμενη υπολογιστική ισχύ και το χρόνο που έχουμε ζητήσει από το σύστημα, ορίζεται η προτεραιότητα εκτέλεσης των υποβληθέντων υπολογισμών του εκάστοτε χρήστη του συστήματος. [31]



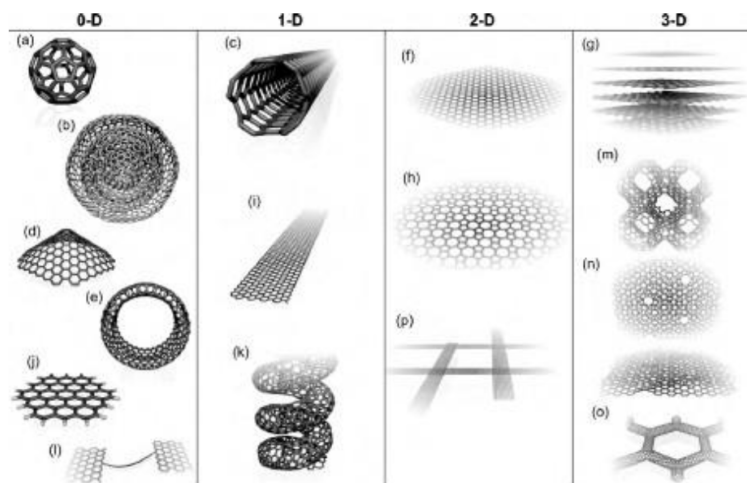
Εικόνα 2.3 : Το σύστημα ARIS

## Κεφάλαιο 3

# Δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες υλικών

### 3.1 Γραφένιο

Τα τελευταία χρόνια μια αληθινή επανάσταση έχει επέλθει στην τεχνολογία με την απομόνωση ενός φύλλου από άτομα άνθρακα, του γραφενίου. Το γραφένιο προέρχεται από το γραφίτη, που είναι μια κρυσταλλική δομή του άνθρακα γνωστή εδώ και χιλιάδες χρόνια. Η πιο απλή εφαρμογή του είναι το μολύβι που όλοι χρησιμοποιούμε ως γραφική ύλη. Ο γραφίτης αποτελείται από διαδοχικές στρώσεις ατόμων του άνθρακα τα οποία, ενώ στο επίπεδο παρουσιάζουν μεγάλη συνοχή, στο χώρο είναι ασθενώς συνδεδεμένα. Έτσι ένα στρώμα από άτομα του άνθρακα μπορεί να αφαιρεθεί από το γραφίτη και να μελετηθεί ως μια αυτόνομη νανοδομή. Η ερευνητική ομάδα των Geim και Novoselov ήταν οι πρώτοι [1] που κατάφεραν με τη βοήθεια με τη βοήθεια μια απλής κολλητικής ταινίας όπως φαίνεται στην εικόνα 3 να απομονώσουν ένα φύλλο γραφενίου από το γραφίτη για αυτό και οι τελευταίοι τιμήθηκαν με το Nobel φυσικής το 2010. Το γραφένιο ήταν ήδη γνωστό από τις αρχές της δεκαετίας του 70', αλλά είχε μελετηθεί μόνο πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα. Άλλα αλλότροπα του άνθρακα ήταν επίσης γνωστά πριν την απομόνωση του γραφενίου, όπως το φουλερένιο που πρωτοκατασκευάστηκε το 1985 από τους Kroto, Curl, και Smalley (Νόμπελ Χημείας 1996) και οι νανοσωλήνες άνθρακα που είχαν μελετηθεί από τις αρχές της δεκαετίας του 90' με πρώτο τον S. Iijima και φαίνονται στην εικόνα 3.1. [16] Αυτό το οποίο διαφοροποιεί τη νανοδομή γραφενίου είναι ότι το πάχος ενός φύλλου γραφενίου είναι όσο η διάμετρος ενός ατόμου άνθρακα ενώ δεν τίθεται κάποιος περιορισμός στις διαστάσεις της επιφάνειάς του. Η δυνατότητα να μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα στρώμα μόνο από άτομα του άνθρακα έχει πυροδοτήσει την τεχνολογική έρευνα των τελευταίων ετών γύρω από τη μελέτη των ιδιοτήτων του γραφενίου, την κατασκευή παράγωγων δομών, και τις εφαρμογές στην τεχνολογία.



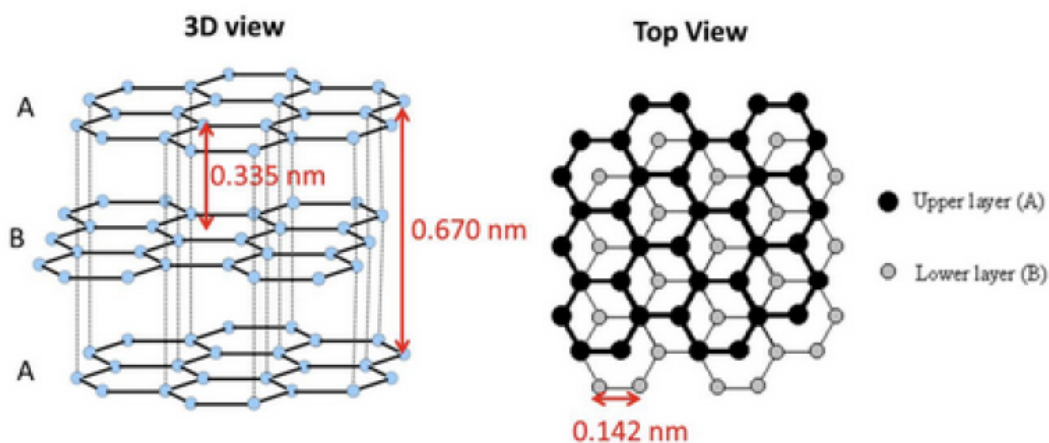
**Εικόνα 3.1 :** Διαφορετικές γεωμετρικές δομές από άτομα άνθρακα. Το φουλερένιο (a) αποτελεί δομή μηδενικής διάστασης, οι νανοσωλήνες (c) και οι νανολωρίδες (i) είναι μονοδιάστατες δομές, το γραφένιο (f) αποτελεί δισδιάστατη δομή, ενώ ο γραφίτης είναι μια τρισδιάστατη δομή (g). [16].

Τα βασικότερα χαρακτηριστικά του γραφενίου είναι η καλή μηχανική σταθερότητα, μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Λόγω του λεγόμενου κώνου του Dirac, που θα δούμε και στη συνέχεια, ο οποίος εμφανίζεται στη δομή των ενεργειακών ζωνών του, το γραφένιο διακρίνεται από υψηλή κινητικότητα φορέων φορτίου σε θερμοκρασία δωματίου. Το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού χάσματος γεγονός που σημαίνει ότι διαρκώς θα άγει. Ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας μπορεί να ανοίξει με εφαρμογή εγκάρσιου ηλεκτρικού πεδίου, με περιορισμό των διαστάσεών του (σχηματισμός νανολωρίδας όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1), είτε μέσω παραμόρφωσής του, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως κανάλι σε transistor [17]. Άλλες πιθανές εφαρμογές του γραφενίου στη μικροηλεκτρονική περιλαμβάνουν χβαντικές κηλίδες, p-n διόδους, τη χρήση του σε NEMs (Nanoelectromechanical systems) λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων του, επαφές λόγω χαμηλής αντίστασης, lab on a chip και μη πτητικές μνήμες [18]. Επίσης, η δυνατότητά του να σχηματίζει χημικούς δεσμούς με συγκεκριμένα μόρια αερίων με σημαντικές μεταβολές στην κινητικότητα των φορέων φορτίου, τα καθιστά κατάλληλο για την κατασκευή αισθητήρων [19]. Ακόμη ένα πολύ ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των φύλλων του γραφενίου είναι η διαπερατότητά τους. Το γραφένιο χωρίς ατέλειες και χωρίς την πρόσδοση εξωτερικής ενέργειας είναι αδιαπέραστο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συγκρατήσει διάφορες ουσίες. Με κατάλληλες, όμως, διαμορφώσεις, όπως εισαγωγή ελαττωμάτων ή διαστρ-



ωμάτωση των φύλλων του, το γραφένιο μπορεί να γίνει επιλεκτικά διαπερατό. Για παράδειγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο διαχωρισμού  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ . Τέλος, οι σημειακές ατέλειες στο φύλλο του γραφενίου διαφοροποιούν σημαντικά τις ιδιότητές του και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ενισχύσουν την χημική δραστηριότητα του γραφενίου, να δημιουργήσουν ατέλειες άλλης μορφής, ή και να ενισχύσουν την χρήση του γραφενίου ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη άλλων δισδιάστατων νανοϋλικών. Από την άλλη πλευρά, σημειακές ατέλειες μπορεί μέσω διάχυσης να μετακινηθούν στα άκρα του φύλλου και να εξαφανιστούν με αποτέλεσμα το υλικό να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση (self-healing) [20]. Η ιδιότητα αυτή θα μπορούσε να είναι πολύ χρήσιμη σε διάφορες εφαρμογές της μηχανικής. Για την παραγωγή προϊόντων βασισμένων στο γραφένιο είναι απαραίτητη η βελτίωση των μεθόδων παραγωγής τόσο ως προς την ποιότητα του υλικού, δηλαδή να μην έχει ατέλειες ή να τις εμφανίζει στο επιθυμητό ποσοστό, όσο και ως προς το κόστος παραγωγής του.

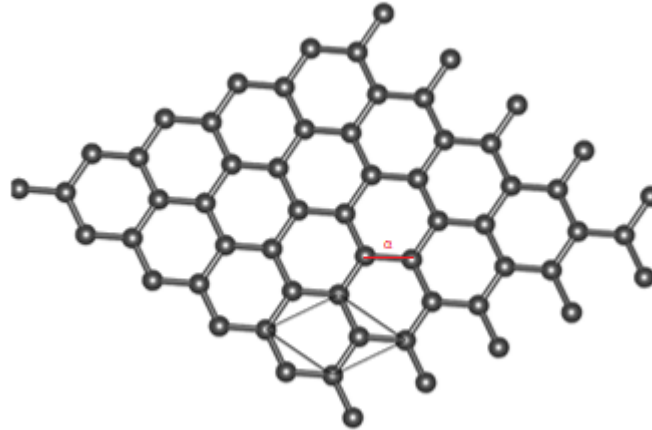
Ο γραφίτης όπως αναφέρθηκε παραπάνω αποτελεί μια κρυσταλλική δομή του άνθρακα. Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής αυτής περιλαμβάνει τέσσερα άτομα άνθρακα τα οποία διατάσσονται όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 3.2 : Η κρυσταλλική δομή του Γραφίτη. [30]



Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο αλλότροπο του άνθρακα που προκύπτει από το γραφίτη αν αποσχίσουμε ένα φύλλο ατόμων άνθρακα. Τα άτομα του άνθρακα στο γραφένιο σχηματίζουν εξαγωνικό πλέγμα όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα και το μήκος του δεσμού μεταξύ τους είναι  $\alpha = 1.411 \text{ \AA}$ .



**Εικόνα 3.3 :** Πλέγμα γραφενίου όπου  $\alpha = 1.411 \text{ \AA}$  είναι το μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Στο σχήμα φαίνονται και τα πλεγματικά διανύσματα  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  και η μοναδιαία κυψελίδα.

Τα θεμελιώδη διανύσματα πλέγματος του γραφενίου είναι:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{\alpha}{2}(3, \sqrt{3}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{\alpha}{2}(3, -\sqrt{3}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

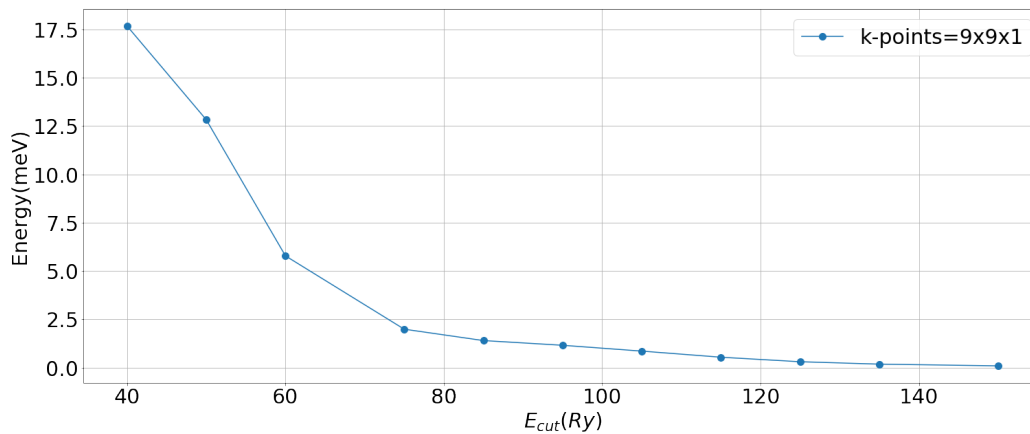
Τα διανύσματα τότε του αντίστροφου πλέγματος  $k_1, k_2$  είναι:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{3\alpha}(1, \sqrt{3}) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{3\alpha}(1, -\sqrt{3}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

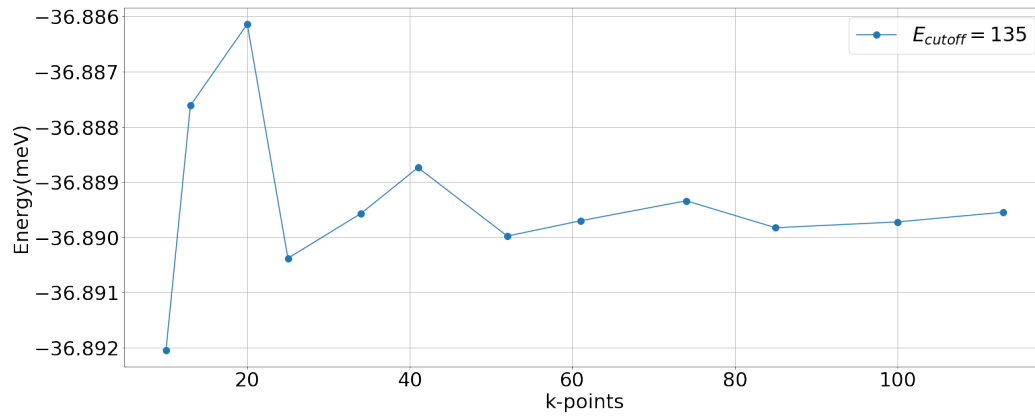
αφού  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$

**Έλεγχος ποιότητας υπολογισμών** Για τον υπολογισμό των διάφορων χαρακτηριστικών των υλικών θέλουμε να έχουμε την μικρότερη δυνατή βάση ιδιοσυναρτήσεων και τον μικρότερο δυνατό αριθμό σημείων στον αντίστροφο χώρο που ικανοποιούν τα κριτήρια σύγκλισης ως προς την ενέργεια

του συστήματος. Για τον υπολογισμό των διάφορων χαρακτηριστικών του γραφενίου πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η δομή. Επομένως πραγματοποιούμε μια σειρά από υπολογισμούς της ενέργειας συνοχής του γραφενίου για διάφορες τιμές της ενέργειας κατωφλίου  $E_{\text{cutoff}}$  και για διάφορους αριθμούς σημείων στην μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin μέχρι να πετύχουμε την επιθυμητή σύγκλιση στην ενέργεια. Οι συνιστώσες στα διανύσματα πλέγματος στον αντίστροφο χώρο είναι αντιστρόφως ανάλογες των διανυσμάτων στον ευθύ χώρο. Λόγω της συμμετρίας των διανυσμάτων του πλέγματος του γραφενίου στο xy επίπεδο ( $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ ) επιλέγουμε τον ίδιο αριθμό σημείων στους  $k_x$  και  $k_y$  άξονες, ενώ στον  $k_z$  διαλέγουμε ένα σημείο. Η ίδια διαδικασία έγινε για κάθε άλλη δομή στη συνέχεια.



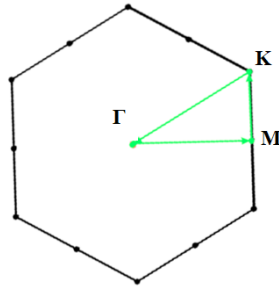
**Εικόνα 3.4 :** Σύγκλιση της ολικής ενέργειας της μοναδιαίας κυψελίδας του γραφενίου ως προς την ενέργεια αποκοπής.



**Εικόνα 3.5 :** Σύγκλιση της ολικής ενέργειας της μοναδιαίας κυψελίδας του γραφενίου ως προς τον αριθμό των σημείων του αντίστροφου χώρου.

### 3.1.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες γραφενίου

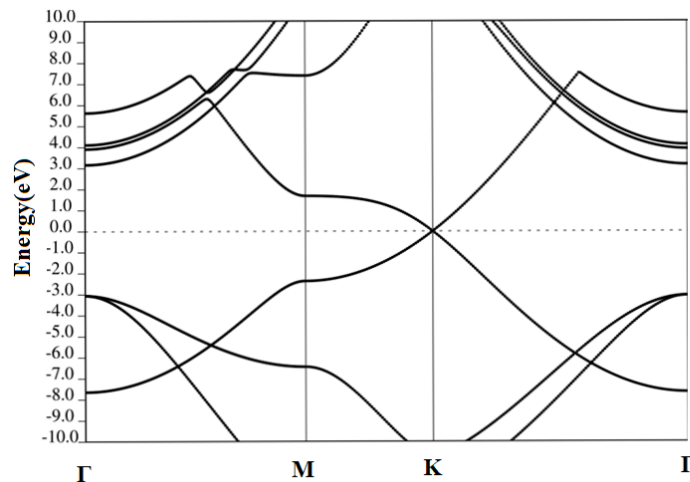
Η μη αναγωγίσιμη ζώνη της πρώτης ζώνης Brillouin του γραφενίου και τα σημεία υψηλής συμμετρίας  $\Gamma$ ,  $M$  και  $K$  φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 3.6 :** Πρώτη ζώνη Brillouin του γραφενίου με τα σημεία υψηλής συμμετρίας που ορίζουν την μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin.

### Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών

Στο διάγραμμα 5.9 απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες του γραφενίου κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνονται στο σχήμα 1.3.



**Εικόνα 3.7 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γραφενίου μαζί με τα σημεία υψηλής συμμετρίας. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi.

Στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών φαίνονται 3 κατειλημμένες ενεργειακές ζώνες που έχουν ενέργεια χαμηλότερη από την ενέργεια Fermi και οι 4 ενεργειακές ζώνες που είναι κενές. Στο σημείο K, η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας ακουμπάνε μεταξύ τους στο επίπεδο Fermi σχηματίζοντας έναν κώνο Dirac. Στον κώνο Dirac η σχέση διασποράς που περιγράφει τις ενέργειες των ηλεκτρονίων γίνεται γραμμική:

$$E = \hbar v_F k$$

όπου  $v_F$  μια σταθερή ποσότητα. Τέτοια σχέση διασποράς περιγράφει τις ενέργειες σχετικιστικών σωματιδίων με μηδενική μάζα και ταχύτητες κοντά στην ταχύτητα του φωτός:

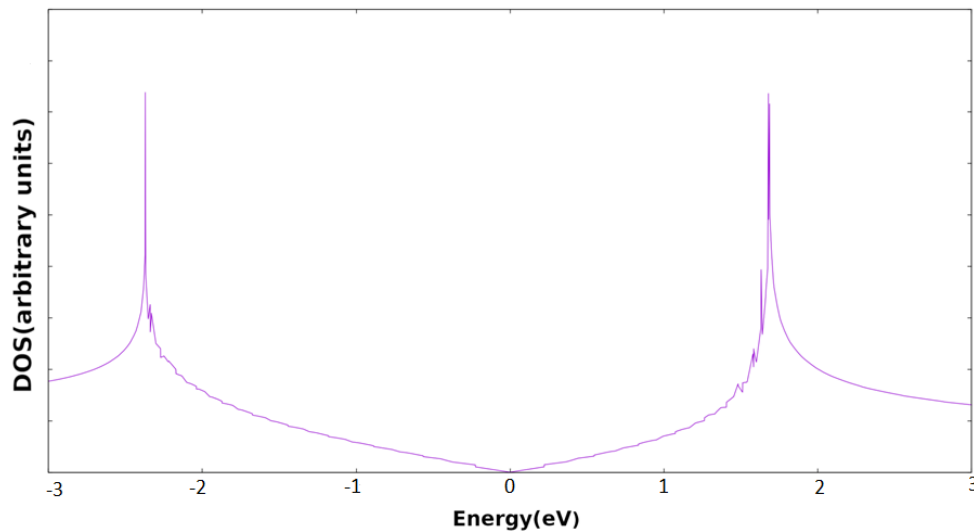
$$E^2 = (pc)^2 + (m \cdot c^2)^2, m = 0, \mathbf{p} = \hbar \cdot \mathbf{k} \rightarrow$$

$$E = (\hbar v_F)k$$

Επομένως στο σημείο αυτό φορείς φορτίου μπορούν να μεταβαίνουν μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, κάτι το οποίο δίνει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα στο γραφένιο. Το μηδενικό ενεργειακό χάσμα στο σημείο K της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin δίνει στο γραφένιο ημιμεταλλικό χαρακτήρα.

### Διάγραμμα Πυκνότητας Ηλεκτρονιακών Καταστάσεων

Το ίδιο μπορούμε να συμπεράνουμε και από το διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων που φαίνεται παρακάτω.



**Εικόνα 3.8 :** Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων του γραφενίου. Το μηδέν της ενέργειας αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi του συστήματος.

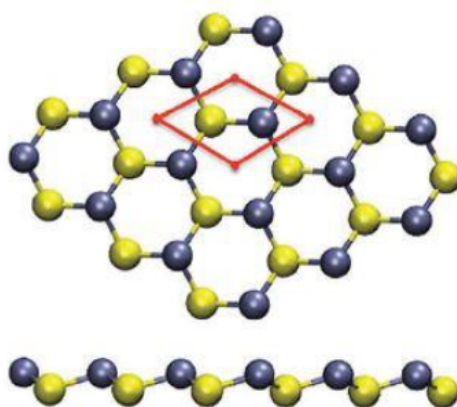
Παρατηρούμε ότι η πυκνότητα καταστάσεων του γραφενίου είναι συμμετρική ως προς το επίπεδο Fermi και μηδενίζεται ακριβώς πάνω σε αυτό. Ωστόσο δεν υπάρχει κάποια περιοχή ενεργειών με μηδενική πυκνότητα καταστάσεων και αυτό καθιστά το γραφένιο ημιαγωγό μηδενικού χάσματος.

### 3.2 Χαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης

Τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMDCs) έχουν χημικό τύπο  $MX_2$ , όπου M είναι κάποιο μέταλλο μετάπτωσης (συνήθως Mo, W) και X κάποιο χαλκογενίδιο (συνήθως S, Se). Το πάχος τους δεν είναι της τάξης του ενός ατόμου, αφού ένα φύλλο διχαλκογενιδίου αποτελείται από τρεις στρώσεις ατόμων με το φύλλο του μετάλλου στο κέντρο και τα δυο φύλλα χαλκογενιδίου στα άκρα. Οι δεσμοί μεταξύ μετάλλου και χαλκογενιδίου είναι κατά κύριο λόγο ομοιοπολικοί, ενώ κάθε φύλλο συνδέεται με το επόμενο με ασθενείς αλληλεπιδράσεις van der Waals. Η χαλαρή σύνδεση μεταξύ των φύλλων των διχαλκογενιδίων επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό τους και για αυτό αρχικά τα διχαλκογενίδια χρησιμοποιήθηκαν σαν λιπαντικά υψηλής απόδοσης. Εκτός από τα

διχαλκογενίδια πάχους τριών ατόμων, έχει επιτευχθεί η απομόνωση και ατομικά λεπτού χαλκογενιδίου το οποίο ανάλογα με τη σύνθεση του διατάσσεται είτε στη μορφή που φαίνεται στην εικόνα 3.9, όπως η δομή h-BN, όπου όλα τα άτομα είναι συνεπίπεδα, είτε σε μορφή που είναι ελαφρά πτυχωτή.

### $\beta$ -Transition Metal Chalcogenides



**Εικόνα 3.9 :** Ατομική διάταξη στο πλέγμα διχαλκογενιδίων μονοατομικού πάχους.

Τα διχαλκογενίδια έχουν μοναδικές χημικές και φυσικές ιδιότητες που δεν συναντώνται σε άλλα δισδιάστατα υλικά. Οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος από μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγούς, μονωτές ακόμα και υπεραγωγούς με άμεσο ή έμμεσο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν επίσης μεγάλο εύρος κινητικότητας ηλεκτρονίων ή οπών ανάλογα με τη σύστασή τους. Συνεπώς, τα υλικά αυτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που αξιοποιούν την ρύθμιση μεταφοράς φορτίων, τον μαγνητισμό, την παρεμβολή ιόντων και μικρών μορίων ανάμεσα στις στρώσεις τους, καθώς και τις οπτικές και καταλυτικές τους ιδιότητες [21]. Ένα ακόμα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των υλικών είναι ότι οι ιδιότητές τους μπορούν να ρυθμιστούν και να προσαρμοστούν στις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής ανάλογα με τον αριθμό των στρώσεών τους. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι τα δισδιάστατα χαλκογενίδια έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες από τα τρισδιάστατα ομόλογα τους κι έτσι σε ένα εύρος από 2 έως 10 στρώσεις μπορούμε να λάβουμε

ενδιάμεσες ιδιότητες που δεν εμφανίζονται ούτε στα μονοατομικά φύλλα ούτε στα αντίστοιχα 3D στερεά. [22]

Σε πρακτικό επίπεδο τα διχαλκογενίδια, και ειδικά το MoS<sub>2</sub> [23], μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή τρανζίστορ πεδίου (FET), φωτοδιόδων, λογικών τελεστών και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Τέλος τα διχαλκογενίδια μπορούν να βρουν εφαρμογές και στο χώρο της βιοϊατρικής [24]. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση και απεικόνιση βιοϋλικών καθώς η δράση τους είναι αποτελεσματική, λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο τους, και στοχευμένη, λόγω της σταθερή δομής τους τόσο στον αέρα όσο και στο νερό, που δεν τους επιτρέπει να αντιδρούν με τα στοιχεία που περιβάλλουν το βιοϋλικό στόχο. Η αύξηση του ενεργειακού χάσματος των TMDCs με τη μείωση των στρώσεων του επιτρέπει την κατασκευή τρανζίστορ πεδίου με την κατάλληλη ευαισθησία για την ανίχνευση του εκάστοτε στόχου. Επίσης, εξαιτίας της ηλεκτρονιακής τους δομής τα TMCs έχουν ισχυρή απορρόφηση κοντά στην υπέρυθη περιοχή κι έτσι τα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν φωτοθερμικό μέσο για την μεταφορά φαρμάκων στον οργανισμό ή για άλλους θεραπευτικούς σκοπούς. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το ότι μπορούν να απελευθερώσουν τα φάρμακα που φέρουν κατευθείαν μέσα στο κύτταρο λόγω του μικρού μεγέθους των διχαλκογενιδίων. Άλλες πιθανές εφαρμογές είναι η καταγραφή της αλληλουχίας του DNA και η καταστροφή καρκινικών κυττάρων. [24]

### 3.2.1 MoS<sub>2</sub>

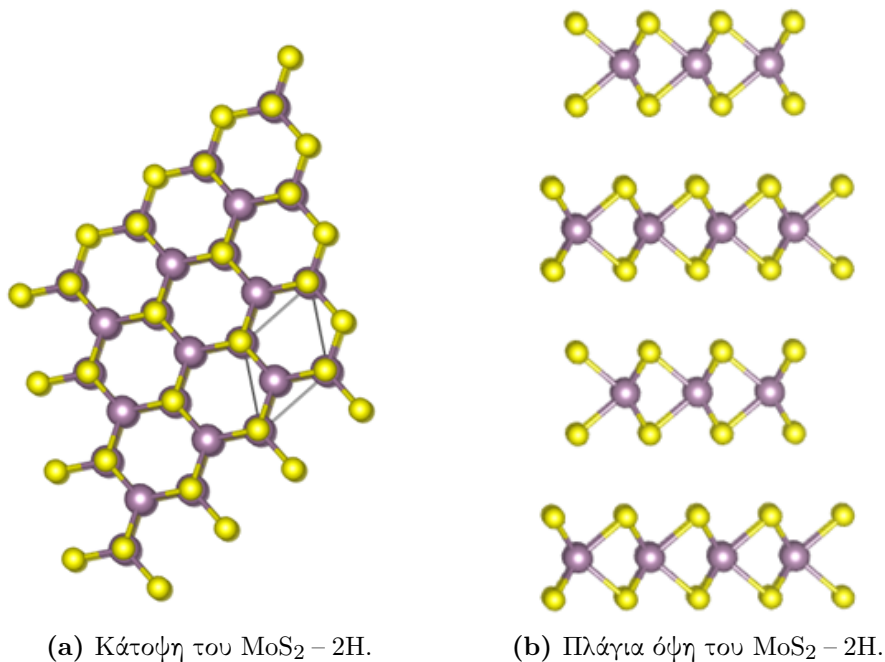
Το MoS<sub>2</sub> όπως αναφέρθηκε παραπάνω ανήκει στην οικογένεια των διδιάστατων διχαλκογενιδίων. Όλες οι μορφές του MoS<sub>2</sub> έχουν “δομή σε στρώσεις” όπου έχουμε ένα φύλλο ατόμων μολυβδαίνιου το οποίο βρίσκεται μεταξύ δυο φύλλων ιόντων θείου. Τα στρώματα που φτιάχνουν φύλλα συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Αυτά τα τρία φύλλα αποτελούν μία μονοστιβάδα του MoS<sub>2</sub>. Το bulk MoS<sub>2</sub> αποτελείται από μονοστιβάδες οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals.

Το κρυσταλλικό MoS<sub>2</sub> απαντάται στη φύση σε δύο φάσεις, την 2H-MoS<sub>2</sub> και την 3R-MoS<sub>2</sub>, όπου τα γράμματα H και R δηλώνουν την εξαγωνική (hexagonal) και ρομβοεδρική (rhombohedral) συμμετρία του κρυστάλλου αντίστοιχα. Οι δύο φάσεις αυτές είναι ημιαγωγοί με έμμεσο ενεργειακό χάσμα 1.2 eV. Τέλος, υπάρχει μια ακόμα μετασταθής φάση που είναι γνωστή ως 1T-MoS<sub>2</sub> η οποία προκύπτει από την ανάμιξη του 2H-MoS<sub>2</sub> με αλκαλικά μέταλλα και μία ακόμα φάση 1T'-MoS<sub>2</sub>. Η πρώτη φάση έχει τετραγωνική συμμετρία και είναι μεταλλική και η δεύτερη είναι μία παραμορφωμένη φάση και είναι και αυτή μεταλλική. [36]



## 2H – MoS<sub>2</sub>

Στις παρακάτω εικόνες μπορούμε να δούμε την κάτοψη και την πλάγια όψη του 2H-MoS<sub>2</sub>.

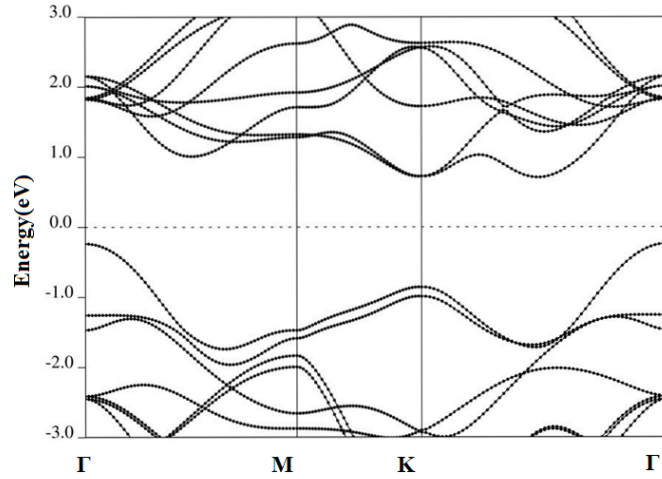


**Εικόνα 3.10 :** Κάτοψη και πλάγια όψη του 2H-MoS<sub>2</sub>, Mo: μωβ, S: κίτρινο. Στην εικόνα (α) παρατηρούμε την εξαγωνική συμμετρία, ενώ στην εικόνα (β) παρατηρούμε τις μονοστιβάδες μεταξύ των φύλλων ατόμων μολυβδαινίου το οποίο βρίσκεται μεταξύ δυο φύλλων ιόντων θείου.

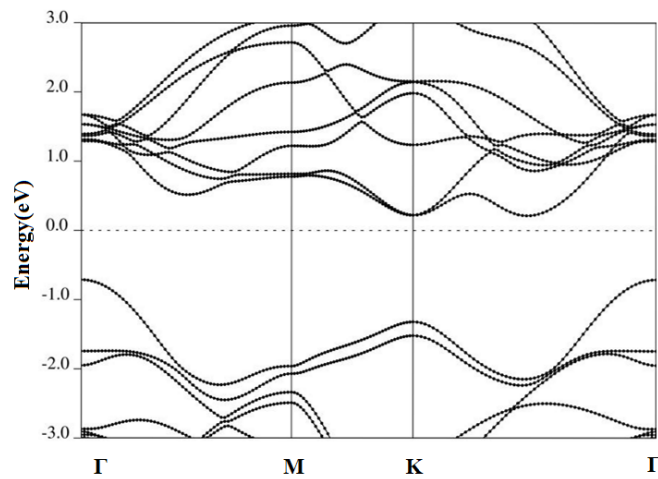
## Υπολογισμοί για το 2H – MoS<sub>2</sub>

### Υπολογισμοί για το bulk

**Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών** Στα παρακάτω διαγράμματα 3.11-3.12 απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες του bulk 2H – MoS<sub>2</sub> κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνονται στο σχήμα 3.13. Στο πρώτο διάγραμμα ο υπολογισμός έγινε χωρίς να λάβουμε υπόψιν τη σύζευξη σπιν-τροχιάς, ενώ στο δεύτερο διάγραμμα έχουμε λάβει υπόψιν τη σύζευξη σπιν-τροχιάς.



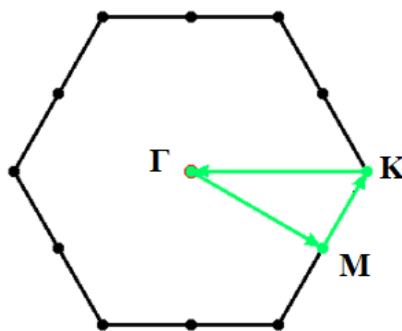
**Εικόνα 3.11 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του bulk 2H – MoS<sub>2</sub> με τα σημεία υψηλής συμμετρίας. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi.



**Εικόνα 3.12 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του bulk 2H – MoS<sub>2</sub> με σύζευξη σπιν-τροχιάς και με τα σημεία υψηλής συμμετρίας. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi.

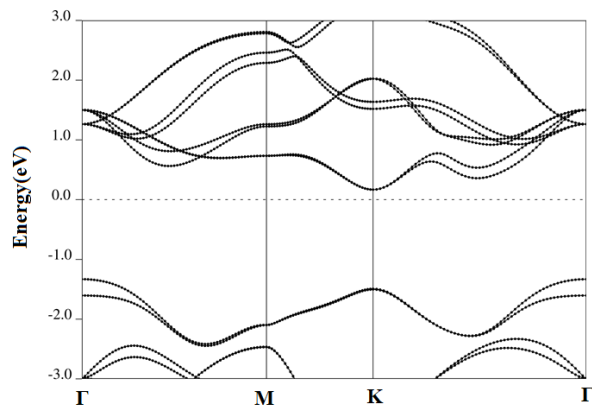
Παρατηρούμε ότι έχουμε ένα έμμεσο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των σημείων K- $\Gamma$  που ισούται περίπου με 1.0 eV, κοντά στην τιμή που γνωρίζουμε θεωρητικά. [36].

**Υπολογισμοί για μια μονοστιβάδα** Η μη αναγωγίσιμη ζώνη της πρώτης ζώνης Brillouin της μονοστιβάδας 2H-MoS<sub>2</sub> και τα σημεία υψηλής συμμετρίας  $\Gamma$ , M και K φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

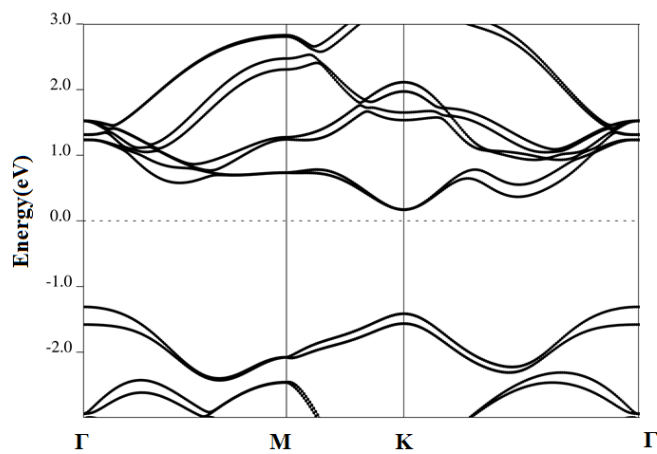


**Εικόνα 3.13 :** Πρώτη ζώνη Brillouin του ενός μόνο στρώματος από το 2H-MoS<sub>2</sub> με τα σημεία υψηλής συμμετρίας.

**Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών** Στα παρακάτω διαγράμματα 3.14-3.15 απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες του μονού στρώματος του 2H-MoS<sub>2</sub> κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνονται στο σχήμα 3.13. Στο πρώτο διάγραμμα ο υπολογισμός έγινε χωρίς να λάβουμε υπόψη τη σύζευξη σπιν-τροχιάς, ενώ στο δεύτερο διάγραμμα έχουμε λάβει υπόψη τη σύζευξη σπιν-τροχιάς.



**Εικόνα 3.14 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της μονοστιβάδας 2H–MoS<sub>2</sub> με τα σημεία υψηλής συμμετρίας. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi.



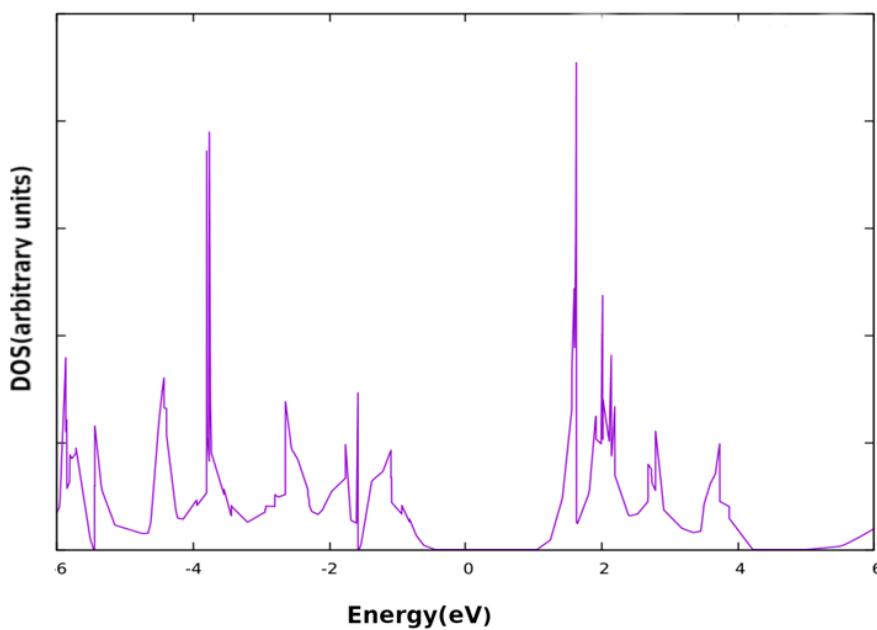
**Εικόνα 3.15 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της μονοστιβάδας 2H–MoS<sub>2</sub> με σύζευξη σπιν-τροχιάς και με τα σημεία υψηλής συμμετρίας. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi.

Στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών παρατηρούμε ότι το έμμεσο χάσμα που

υπάρχει στο bulk MoS<sub>2</sub> γίνεται άμεσο και ισούται περίπου με 1.6 eV. Το ίδιο παρατηρούμε και από την πυκνότητα καταστάσεων που φαίνεται στην εικόνα 3.16. Λόγω αυτής της ιδιότητας το MoS<sub>2</sub> χρησιμοποιείται σε ενεργειακές συσκευές.[34].

Παρατηρούμε ότι τα διαγράμματα μεταξύ των υπολογισμών χωρίς και με σύζευξη σπιν-τροχιάς δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Το ίδιο συμβαίνει και στους υπόλοιπους υπολογισμούς που ακολουθούν. Συνεπώς, στη συνέχεια θα δείχνουμε το διάγραμμα που αντιστοιχεί στον υπολογισμό με τη σύζευξη σπιν-τροχιάς που είναι και ο πιο ακριβής.

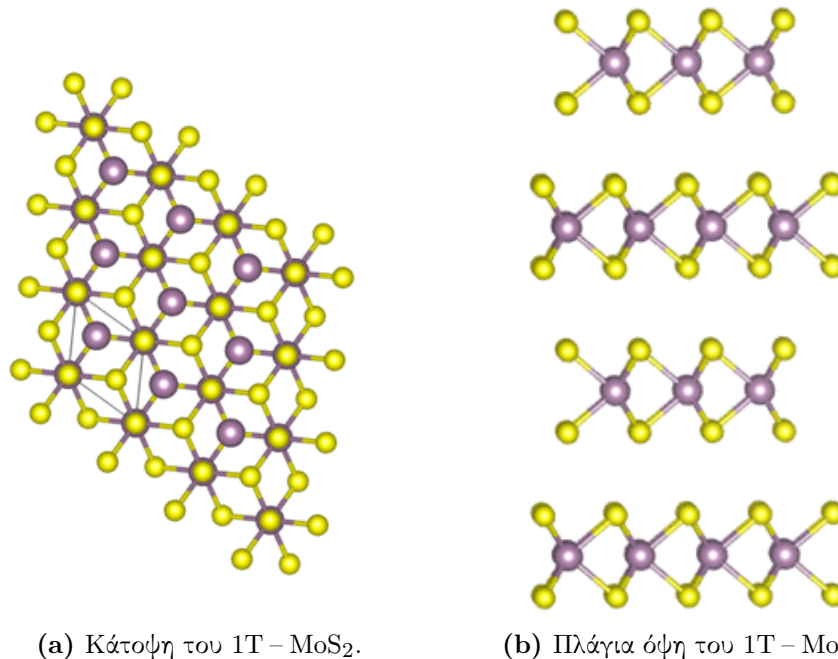
### Διάγραμμα Πυκνότητας Ηλεκτρονικών Καταστάσεων



**Εικόνα 3.16 :** Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων της μονοστιβάδας του 2H – MoS<sub>2</sub>. Το μηδέν της ενέργειας αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi του συστήματος.

### 1T – MoS<sub>2</sub>

Στις παρακάτω εικόνες μπορούμε να δούμε την κάτοψη και την πλάγια όψη του bulk 1T-MoS<sub>2</sub>.



(a) Κάτοψη του 1T-MoS<sub>2</sub>.

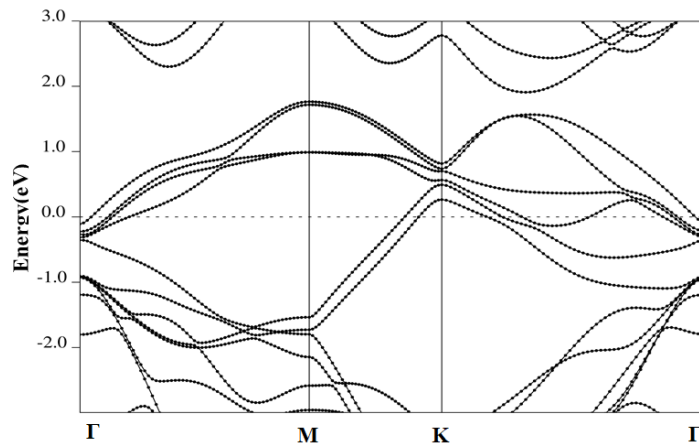
(b) Πλάγια όψη του 1T-MoS<sub>2</sub>.

**Εικόνα 3.17 :** Κάτοψη και πλάγια όψη του 1T-MoS<sub>2</sub>, Mo: μωβ, S: κίτρινο. Στην εικόνα (α) παρατηρούμε την οκταεδρική συμμετρία, ενώ στην εικόνα (β) παρατηρούμε τις μονοστιβάδες μεταξύ των φύλλων ατόμων μολυβδαινίου το οποίο βρίσκεται μεταξύ δυο φύλλων ιόντων θείου.

## Υπολογισμοί για το 1T-MoS<sub>2</sub>

### Υπολογισμοί για το bulk

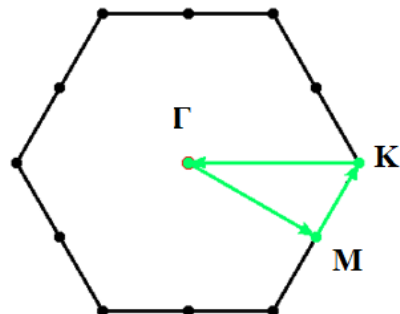
**Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών** Στο παρακάτω διάγραμμα 3.18 απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες του bulk 1T-MoS<sub>2</sub> κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνονται στο σχήμα 3.19.



**Εικόνα 3.18 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του bulk 1T – MoS<sub>2</sub> με σύζευξη σπιν-τροχιάς και με τα σημεία υψηλής συμμετρίας. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi.

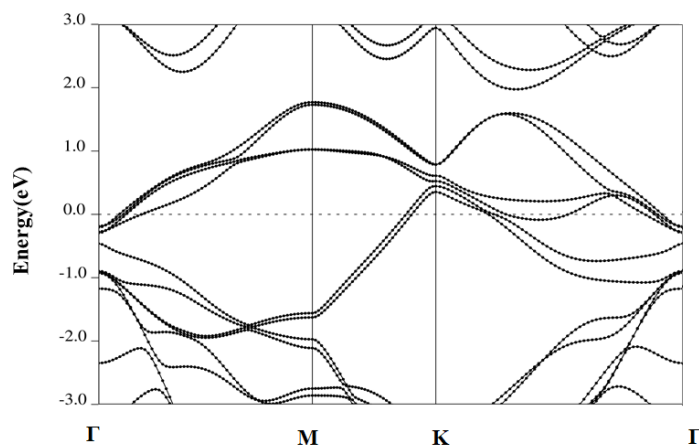
Παρατηρούμε ότι δεν έχουμε ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δηλαδή έχουμε επικάλυψη. Οπότε η φάση είναι μεταλλική.

**Υπολογισμοί για μια μονοστιβάδα** Η μη αναγωγίσιμη ζώνη της πρώτης ζώνης Brillouin της μονοστιβάδας 1T–MoS<sub>2</sub> και τα σημεία υψηλής συμμετρίας Γ,Μ και Κ φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 3.19 :** Πρώτη ζώνη Brillouin της μονοστιβάδας του 1T – MoS<sub>2</sub> με τα σημεία υψηλής συμμετρίας.

**Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών** Στο παρακάτω διάγραμμα **3.20** απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες της μονοστιβάδας του 1T–MoS<sub>2</sub> κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνονται στο σχήμα **3.19**.

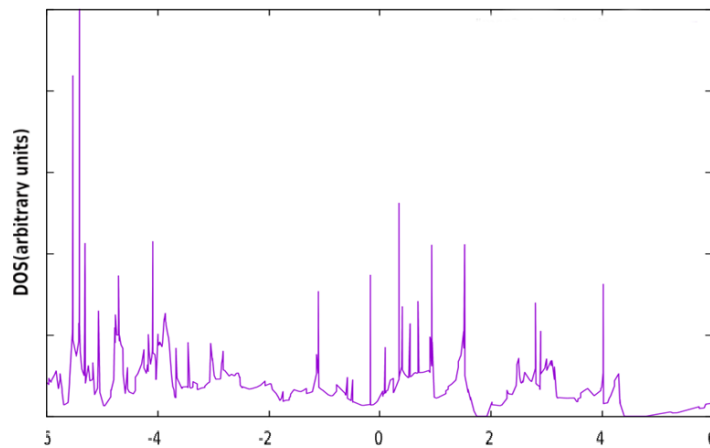


**Εικόνα 3.20 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της μονοστιβάδας 1T – MoS<sub>2</sub> με σύζευξη σπιν-τροχιάς και με τα σημεία υψηλής συμμετρίας. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi.



Από τις παραπάνω εικόνες και από την εικόνα 3.21 παρατηρούμε και πάλι τη μεταλλική φάση.

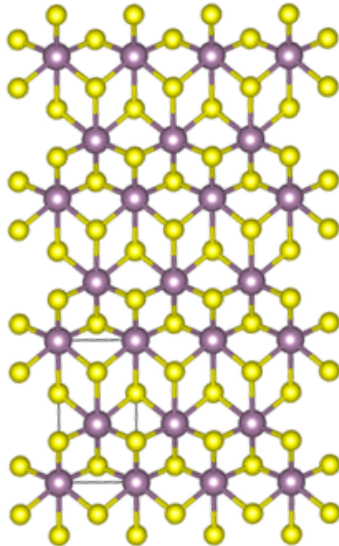
### Διάγραμμα Πυκνότητας Ηλεκτρονιακών Καταστάσεων



**Εικόνα 3.21 :** Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων της μονοστιβάδας του 1T – MoS<sub>2</sub>. Το μηδέν της ενέργειας αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi του συστήματος.

### 1T' – MoS<sub>2</sub>

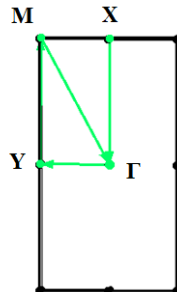
Στις παρακάτω εικόνες μπορούμε να δούμε την κάτοψη μιας μονοστιβάδας του 1T'-MoS<sub>2</sub>.



**Εικόνα 3.22 :** Κάτοψη μιας μονοστιβάδας του  $1T'$  –  $\text{MoS}_2$ , Mo: μωβ, S: κίτρινο. Παρατηρούμε την παραμορφωμένη οκταεδρική δομή.

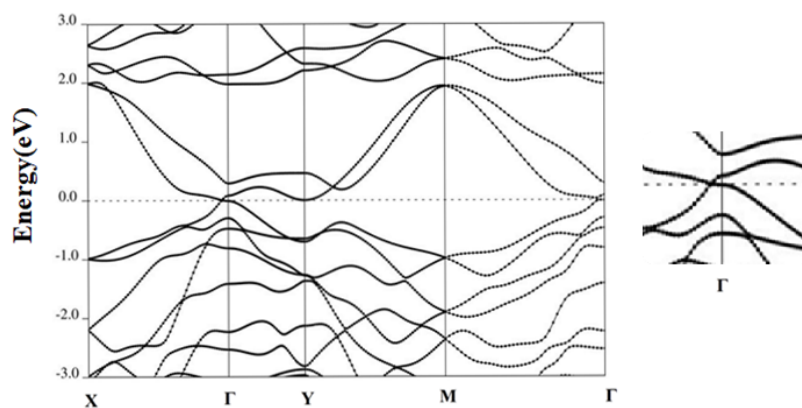
### Υπολογισμοί για τη μονοστιβάδα του $1T'$ – $\text{MoS}_2$

Η μη αναγωγίσιμη ζώνη της πρώτης ζώνης Brillouin της μονοστιβάδας  $1T'$  –  $\text{MoS}_2$  και τα σημεία υψηλής συμμετρίας X, Γ, Υ, M και Γ φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

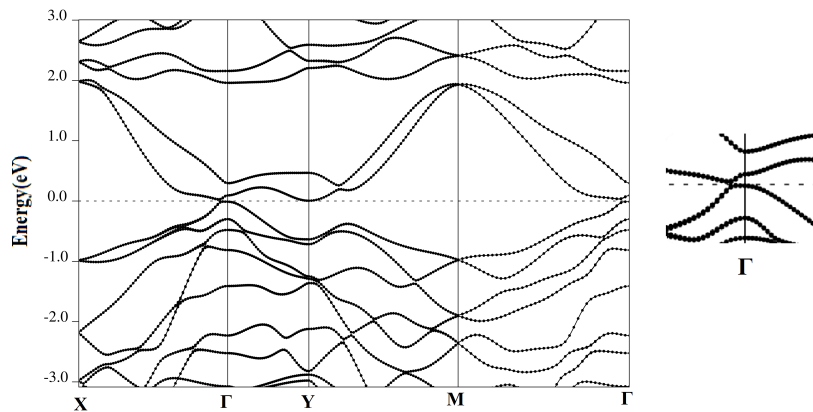


**Εικόνα 3.23 :** Πρώτη ζώνη Brillouin της μονοστιβάδας του  $1T' - MoS_2$  με τα σημεία υψηλής συμμετρίας.

**Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών** Στα παρακάτω διαγράμματα **3.24-3.25** απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες της μονοστιβάδας του  $1T' - MoS_2$  (χωρίς και με σύζευξη σπιν-τροχιάς) κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνονται στο σχήμα **3.23**.



**Εικόνα 3.24 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της μονοστιβάδας  $1T' - MoS_2$  χωρίς σύζευξη σπιν-τροχιάς, με τα σημεία υψηλής συμμετρίας και την περιοχή γύρω από το σημείο  $\Gamma$  “ζουμαρισμένη”. Το μηδέν της ενέργειας έχει ορισθεί ίσο με την ενέργεια Fermi.



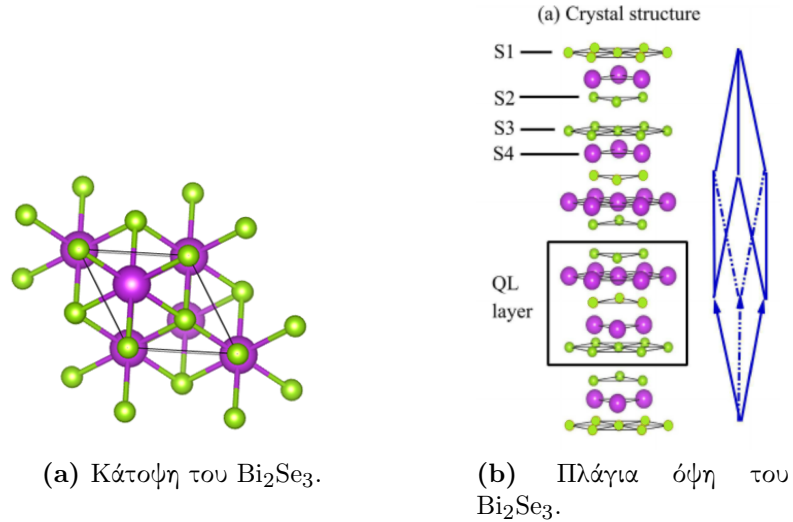
**Εικόνα 3.25 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της μονοστιβάδας  $1T'$ - $\text{MoS}_2$  με σύζευξη σπιν-τροχιάς, με τα σημεία υψηλής συμμετρίας και την περιοχή γύρω από το σημείο  $\Gamma$  “ζουμαρισμένη”. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi.

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρούμε ότι ενώ χωρίς σύζευξη σπιν-τροχιάς δεν έχουμε ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, όταν συμπεριλαμβάνουμε στους υπολογισμούς μας σύζευξη σπιν-τροχιάς τότε παρατηρούμε ότι ανοίγει ένα μικρό χάσμα. Αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό των τοπολογικών μονωτών όπως θα δούμε στη συνέχεια. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

### 3.3 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Το  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  είναι μία ένωση που αποτελείται από Βισμούθιο και Σελήνιο και είναι ημιαγωγός. Οι διαφορετικές στρώσεις συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals.

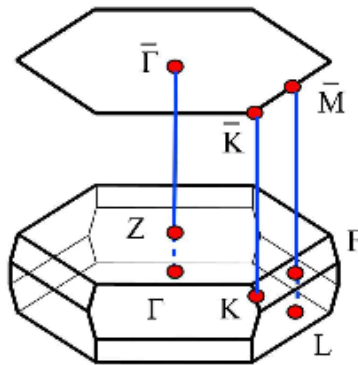
Στις παρακάτω εικόνες μπορούμε να δούμε την κάτοψη και την πλάγια όψη του bulk  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .



**Εικόνα 3.26 :** Κάτοψη και πλάγια όψη του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , Bi: μωβ κίτρινο. Στην εικόνα (α) παρατηρούμε την ρομβοεδρική δομή, ενώ στην εικόνα (β) παρατηρούμε τις μονοστιβάδες μεταξύ των διαφορετικών στρώσεων (QL).

### 3.3.1 Υπολογισμοί για το $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

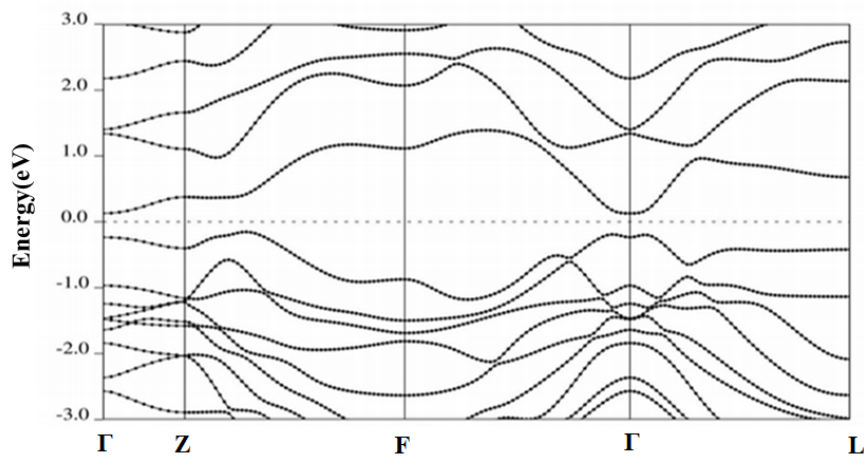
Η μη αναγωγίσιμη ζώνη της πρώτης ζώνης Brillouin του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  και τα σημεία υψηλής συμμετρίας  $\bar{\Gamma}$ , Z, F,  $\Gamma$  και L φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 3.27 :** Πρώτη ζώνη Brillouin του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  με τα σημεία υψηλής συμμετρίας. [35]

### Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών

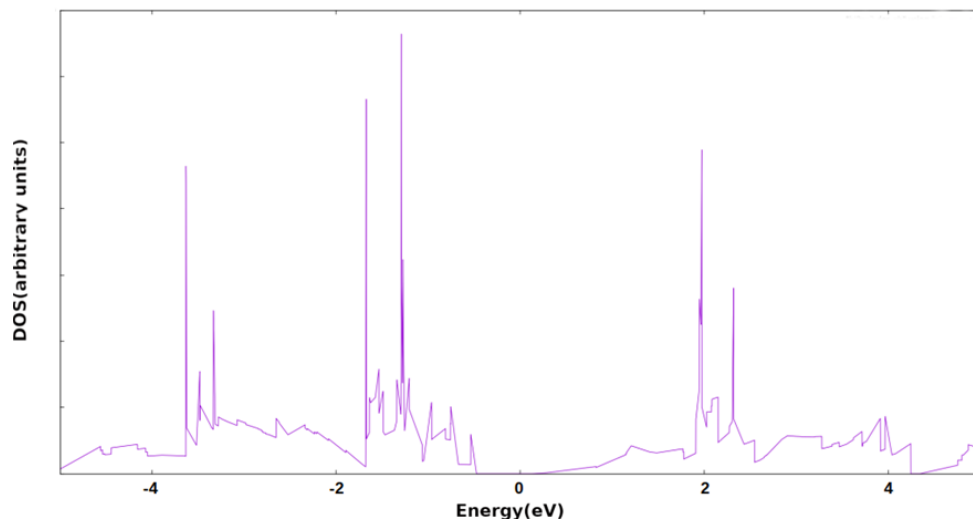
Στο παρακάτω διάγραμμα 3.28 απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες του bulk  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνονται στο σχήμα 3.27.



**Εικόνα 3.28 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του bulk  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  με σύζευξη σπιν-τροχιάς και με τα σημεία υψηλής συμμετρίας. Το μηδέν της ενέργειας έχει ορισθεί ίσο με την ενέργεια Fermi.

Παρατηρούμε ότι έχουμε έναν ημιαγωγό με άμεσο ενεργειακό χάσμα περίπου ίσο με 0.35 eV. Στο  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  το ενεργειακό χάσμα εξαρτάται από τη σύζευξη σπιν-τροχιάς.

### Διάγραμμα Πυκνότητας Ηλεκτρονιακών Καταστάσεων



**Εικόνα 3.29 :** Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων μιας μονοστιβάδας Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Το μηδέν της ενέργειας αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi του συστήματος.

# Κεφάλαιο 4

## Συναρτήσεις Wannier

### 4.1 Εισαγωγή

Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις στα συστήματα με περιοδικότητα, δηλαδή στα κρυσταλλικά στερεά, αναπαρίστανται, συνήθως στην προσέγγιση ανεξάρτητων σωματιδίων, από ένα σύνολο μονοσωματιδιακών τροχιακών που είναι οι συναρτήσεις Bloch  $\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \rangle$ , που χαρακτηρίζονται από μία κρυσταλλική ορμή  $\mathbf{k}$  η οποία ανήκει μέσα στην πρώτη ζώνη Brillouin και έναν δείκτη  $n$  που χαρακτηρίζει τις ενεργειακές ζώνες. Σύμφωνα με το θεώρημα Bloch οι συναρτήσεις αυτές παίρνουν την μορφή:

$$\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

όπου

$$u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (4.2)$$

είναι το περιοδικό μέρος της κυματοσυνάρτησης. Οι συναρτήσεις Bloch, οι οποίες είναι περιοδικά διαμορφωμένα επίπεδα κύματα, είναι απεντοπισμένες στον πραγματικό χώρο. Παρόλο που η επιλογή αυτή είναι η πιο διαδεδομένη στους υπολογισμούς της ηλεκτρονιακής δομής, υπάρχουν και άλλες αναπαραστάσεις που είναι εφικτές. Συγκεκριμένα, στην Wannier αναπαράσταση έχουμε έναν μοναδιακό μετασχηματισμό από τις συναρτήσεις Bloch σε ένα σύνολο εντοπισμένων συναρτήσεων Wannier οι οποίες χαρακτηρίζονται από το πλεγματοεικό διάνυσμα  $\mathbf{R}$  και έναν δείκτη  $n$ . Σε αντίθεση όμως με τις συναρτήσεις Bloch, οι Wannier συναρτήσεις δεν είναι ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής. Συνεπώς δεν έχουμε εντοπισμό στην ενέργεια, αλλά έχουμε στον χώρο.

#### 4.1.1 Απομονωμένες Ενεργειακές Ζώνες

Αρχικά, για την επόμενη ανάλυση επιλέγουμε μία ζώνη που είναι απομονωμένη, δηλαδή υπάρχει ενεργειακό κενό μεταξύ αυτής και των υπόλοιπων ζωνών σε όλα τα σημεία  $\mathbf{k}$ .

Οπότε αν χρησιμοποιήσουμε και τον δείκτη  $n$  έχουμε  $\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  και  $u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Αφού οι συναρτήσεις Bloch σε διαφορετικά  $\mathbf{k}$  έχουν διαφορετικές συναρτήσεις «φακέλους»  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , μπορούμε να κατασκευάσουμε εντοπισμένα κυματοπακέτα συνδυάζοντας κυματοσυναρτήσεις Bloch που έχουν διαφορετικά  $\mathbf{k}$ . Προκειμένου να πάρουμε ένα πολύ εντοπισμένο κυματοπακέτο



στον πραγματικό χώρο θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε πολλά  $\mathbf{k}$  στον αντίστροφο χώρο, τα οποία βρίσκονται στην πρώτη ζώνη Brillouin. Άρα μπορούμε να κατασκευάσουμε συναρτήσεις:

$$w_0(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

όπου  $V$  είναι ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας στον πραγματικό χώρο. Η εξίσωση (4.3) μπορεί να ερμηνευτεί ως η συνάρτηση Wannier της μοναδιαίας κυψελίδας.

Μπορούμε επιπλέον να προσθέσουμε και έναν παράγοντα φάσης  $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$  στην εξίσωση (4.3) όπου  $\mathbf{R}$  είναι το διάνυσμα πλέγματος στον πραγματικό χώρο, ώστε να μεταφέρουμε τη συνάρτηση Wannier κατά  $\mathbf{R}$  και να δημιουργήσουμε έτσι και άλλες συναρτήσεις Wannier  $w_1, w_2$  κλπ. Άμα ακόμα χρησιμοποιήσουμε τον συμβολισμό του Dirac και τον συμβολισμό  $\mathbf{R}n$  (που αναφέρεται στην συνάρτηση Wannier  $w_{n\mathbf{R}}$  στην κυψελίδα  $\mathbf{R}$  για τη ζώνη  $n$ ) έχουμε:

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

Στα παραπάνω έχουμε θεωρήσει ότι οι συναρτήσεις Bloch είναι κανονικοποιημένες στο 1 στην μοναδιαία κυψελίδα  $\int_V d\mathbf{r} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = 1$ , παρόλο που αυτές επεκτείνονται σε όλον τον κρύσταλλο και αποτελούν ένα ορθογώνιο σύνολο. Επίσης ορίζουμε το  $\langle f|g \rangle$  σαν το ολοκλήρωμα  $f^*g$  σε όλο το χώρο. Έτσι το  $\langle \psi_{n\mathbf{k}}|\psi_{n\mathbf{k}} \rangle$  δεν ισούται με το 1, αλλά αποκλίνει από το 1 σύμφωνα με τη σχέση:

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}}|\psi_{m\mathbf{k}'} \rangle = \frac{(2\pi)^3}{V} \delta_{nm} \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (4.5)$$

Ο ίδιος υπολογισμός για τις συναρτήσεις Wannier οδηγεί στο:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}n|\mathbf{R}'m \rangle &= \left( \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \langle \Psi_{n\mathbf{k}}| e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k} \right) \left( \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} |\Psi_{m\mathbf{k}} \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} d\mathbf{k} \right) \\ &= \left( \frac{V}{(2\pi)^3} \right)^2 \int_{\text{BZ}} \langle \Psi_{n\mathbf{k}}|\Psi_{m\mathbf{k}} \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} d\mathbf{k} \\ &= \left( \frac{V}{(2\pi)^3} \right)^2 \frac{(2\pi)^3}{V} \delta_{nm} \int_{\text{BZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} d\mathbf{k} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \delta_{nm} \cdot \frac{(2\pi)^3}{V} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^3 = \delta_{nm} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^3 \end{aligned} \quad (4.6)$$

Επίσης δύο συναρτήσεις Wannier  $|\mathbf{R}n\rangle$  και  $|\mathbf{R}'n\rangle$  μετασχηματίζονται η μία στην άλλη με μετατόπιση κατά το διάνυσμα  $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ . Η εξίσωση (4.4) είναι

έναν μετασχηματισμό Fourier και ο αντίστροφος μετασχηματισμός δίνει τις συναρτήσεις  $\psi_{\mathbf{k}}$ :

$$|\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}\mathbf{n}\rangle \quad (4.7)$$

Πολλές φορές είναι πιο εύκολο να δουλεύουμε με μία διακριτή ομοιόμορφη κατανομή σημείων  $\mathbf{k}$ , παρά με τον συνεχή αντίστροφο χώρο. Αν έχουμε δηλαδή  $N$  μοναδιαίες κυψελίδες, ή ισοδύναμα  $N$  σημεία στην ζώνη Brillouin, μπορούμε να ορίσουμε τον μετασχηματισμό Fourier ως εξής:

$$|\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}\mathbf{n}\rangle \quad (4.8)$$

και τον αντίστροφο μετασχηματισμό ως:

$$|\mathbf{R}\mathbf{n}\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle \quad (4.9)$$

με  $\langle\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{m}\mathbf{k}'}\rangle = N\delta_{\mathbf{n}\mathbf{m}}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ . Οι μετασχηματισμοί στις εξισώσεις (4.4)-(4.7) είναι μοναδιαίοι μετασχηματισμοί μεταξύ των καταστάσεων Bloch και Wannier. Επομένως και οι δύο βάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή των ζωνών παρόλο που οι συναρτήσεις Wannier δεν είναι ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής.[43]

## Ελευθερία μετασχηματισμού βαθμίδας

Στον ορισμό των  $\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$  υπάρχει μία ελευθερία μετασχηματισμού βαθμίδας, δηλαδή μπορούμε να αντικαταστήσουμε το  $|\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle$  με το:

$$|\tilde{\psi}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle = e^{i\varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})} |\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle \quad (4.10)$$

ή ισοδύναμα:

$$|\tilde{u}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle = e^{i\varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle \quad (4.11)$$

χωρίς να αλλάξει η φυσική του συστήματος. Η συνάρτηση  $\varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$  μπορεί να είναι οποιαδήποτε πραγματική συνάρτηση που είναι περιοδική στον αντίστροφο χώρο. Ανάλογα με την επιλογή του μετασχηματισμού βαθμίδας, οι συναρτήσεις Wannier που προκύπτουν έχουν διαφορετικές ιδιότητες και συγκεκριμένα διαφορετικό σχήμα και διαφορετικό εντοπισμό. Η κατασκευή των εντοπισμένων συναρτήσεων Wannier  $w_{\mathbf{n}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  απαιτεί να έχουμε έναν ομαλό μετασχηματισμό βαθμίδας, δηλαδή οι καταστάσεις Bloch που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των συναρτήσεων Wannier να είναι ομαλές (η  $\nabla_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle$  να είναι καλά

ορισμένη σε όλα τα  $\mathbf{k}$ ).<sup>[44]</sup> Αυτό είναι κάτι χαρακτηριστικό στους μετασχηματισμούς Fourier: Όσο πιο ομαλό είναι ένα αντικείμενο του αντίστροφου χώρου, τόσο πιο εντοπισμένο είναι το αντικείμενο που προκύπτει στον πραγματικό χώρο και αντίστροφα. Δεν υπάρχει κάποιος μετασχηματισμός βαθμίδας που επιβάλλεται από την εξίσωση Schrödinger στις καταστάσεις Bloch, επομένως οι συναρτήσεις Wannier είναι μη μοναδικές.<sup>[43]</sup>

### 4.1.2 Πολλαπλές ζώνες

Σε αυτή την περίπτωση θεωρούμε μία περιοχή  $J$  ζωνών που είναι διαχωρισμένη από τις υπόλοιπες ζώνες. Σε αυτή την περίπτωση είναι πιθανό να έχουμε εκφυλισμό ή σημεία όπου τέμνονται 2 ή περισσότερες ζώνες. Αν θεωρήσουμε ένα μετασχηματισμό βαθμίδας:

$$|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m=1}^J U_{mn}^{(\mathbf{k})} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (4.12)$$

όπου  $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$  είναι ένας μοναδιακός πίνακας διάστασης  $J$  που είναι περιοδικός στο χώρο  $\mathbf{k}$  (η εξίσωση (4.10) εφαρμόζεται στην περίπτωση που ο πίνακας  $U$  είναι διαγώνιος), τότε ο τελεστής προβολής σε αυτό το band manifold στο κυματοδιάνυσμα  $\mathbf{k}$  είναι αναλλοίωτος:

$$P_{\mathbf{k}} = \sum_{n=1}^J |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{n\mathbf{k}}| = \sum_{n=1}^J |\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle \langle \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}| \quad (4.13)$$

παρόλο που οι  $\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}$  δεν είναι πλέον ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής και το  $n$  δεν είναι πλέον ο συνηθισμένος δείκτης μιας ζώνης. Σκοπός είναι να κατασκευάσουμε συναρτήσεις Wannier από τις μετασχηματισμένες Bloch συναρτήσεις όπως κάναμε και στην περίπτωση απομονωμένης ζώνης στην εξίσωση (4.4). Προκειμένου όμως να γίνει αυτό θα πρέπει να εξασφαλίσουμε και πάλι το κριτήριο της ομαλότητας του μετασχηματισμού βαθμίδας της εξίσωσης (4.12). Σε αυτήν την περίπτωση αν εισάγουμε τις συνηθισμένες συναρτήσεις Bloch που είναι ιδιοκαταστάσεις της  $H$  στην εξίσωση (4.4), δεν είναι δυνατόν να κατασκευάσουμε εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier. Αυτό συμβαίνει όταν υπάρχουν εκφυλισμοί μεταξύ των ζωνών σε κάποια σημεία της ζώνης Brillouin. Τότε, πρέπει υποχρεωτικά να εφαρμόσουμε έναν μετασχηματισμό βαθμίδας όπως παρουσιάζεται στην εξίσωση (4.12), σε αντίθεση με την περίπτωση απομονωμένων ζωνών που κάτι τέτοιο ήταν προαιρετικό. Συνοπτικά η διαδικασία που ακολουθούμε είναι η εξής: Ξεκινάμε από ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής  $\psi_{n\mathbf{k}}$  που δεν είναι ομαλές στο χώρο των ορμών, εφαρμόζουμε

μετασχηματισμό βαθμίδας και παίρνουμε συναρτήσεις  $\tilde{\psi}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$ , όπου η  $\nabla_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle$  είναι καλά ορισμένη σε όλα τα  $\mathbf{k}$ . Στη συνέχεια χρησιμοποιούμε τις συναρτήσεις αυτές στην εξίσωση (4.4) στη θέση των  $\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$  και προκύπτουν εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier. Έχουμε δηλαδή:

$$|\mathbf{R}\mathbf{n}\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{m=1}^J U_{m\mathbf{n}}^{(\mathbf{k})} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (4.14)$$

Οι συναρτήσεις Wannier είναι μία ακριβής tight binding αναπαράσταση, στην οποία αντί να υπολογίσουμε απλά τα  $E_{\mathbf{n}\mathbf{R}}$ , πρέπει να κατασκευάσουμε έναν  $J \times J$  πίνακα  $H_{m\mathbf{n}}(\mathbf{R}) = \langle w_{m\mathbf{0}} | H | w_{\mathbf{n}\mathbf{R}} \rangle$ . Αυτός ο πίνακας μέσα από έναν μετασχηματισμό Fourier θα μας δώσει τον πίνακα  $H_{m\mathbf{n}}(\mathbf{k})$ :

$$H_{m\mathbf{n}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} H_{m\mathbf{n}}(\mathbf{R}) \quad (4.15)$$

για τον οποίο ισχύει:

$$H_{m\mathbf{n}}(\mathbf{k}) = \langle \tilde{\psi}_{\mathbf{n}\mathbf{k}} | H | \tilde{\psi}_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \rangle \quad (4.16)$$

Οι ιδιοτιμές  $E_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$  είναι οι ιδιοτιμές που προκύπτουν από την εξίσωση:

$$\det[H(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{n}\mathbf{k}}] = 0 \quad (4.17)$$

### 4.1.3 Μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier

Το ερωτήμα που προκύπτει σε αυτό το σημείο, είναι το πώς επιλέγουμε μοναδικούς μετασχηματισμούς  $U_{m\mathbf{n}}^{(\mathbf{k})}$  ώστε το αποτέλεσμα να είναι οι συναρτήσεις Wannier. Στην περίπτωση των μέγιστα εντοπισμένων συναρτήσεων Wannier, ο εντοπισμός επιβάλλεται από το κριτήριο του εντοπισμού, το οποίο χρησιμοποιείται στην επιλογή του  $U_{m\mathbf{n}}^{(\mathbf{k})}$ .

**Συναρτησιακό Εντοπισμού** Ορίζουμε το συναρτησιακό

$$\Omega = \sum_{\mathbf{n}} [\langle \mathbf{0}\mathbf{n} | r^2 | \mathbf{0}\mathbf{n} \rangle - \langle \mathbf{0}\mathbf{n} | r | \mathbf{0}\mathbf{n} \rangle^2] = \sum_{\mathbf{n}} [\langle r^2 \rangle_{\mathbf{n}} - \bar{r}_{\mathbf{n}}^2] \quad (4.18)$$

σαν ένα μέτρο της διασποράς των συναρτήσεων Wannier. Σκοπός είναι για ένα σύνολο τροχιακών Bloch  $|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle$  να βρούμε το  $U_{m\mathbf{n}}^{(\mathbf{k})}$  που ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό εντοπισμού. Για να γίνει όμως αυτό πρέπει να εκφράσουμε το  $\Omega$  χρησιμοποιώντας Bloch συναρτήσεις. [45]

**Αναπαράσταση στον ευθύ χώρο** Το συναρτησιακό εντοπισμού που ορίστηκε στην εξίσωση (4.18) επιτρέπει το διαχωρισμό του σε ένα αναλλοίωτο και σε ένα μη αναλλοίωτο κάτω από έναν μετασχηματισμό βαθμίδας μέρος, αν προσθέσουμε και αφαιρέσουμε τον όρο:

$$\sum_n \sum_{\mathbf{R}_m \neq \mathbf{0}_n} |\langle \mathbf{R}_m | \mathbf{r} | \mathbf{0}_n \rangle|^2$$

Δηλαδή έχουμε:

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega} \quad (4.19)$$

όπου

$$\Omega_I = \sum_n [ \langle \mathbf{0}_n | \mathbf{r}^2 | \mathbf{0}_n \rangle - \sum_{\mathbf{R}_m} |\langle \mathbf{R}_m | \mathbf{r} | \mathbf{0}_n \rangle|^2 ] \quad (4.20)$$

και

$$\tilde{\Omega} = \sum_n \sum_{\mathbf{R}_m \neq \mathbf{0}_n} |\langle \mathbf{R}_m | \mathbf{r} | \mathbf{0}_n \rangle|^2 \quad (4.21)$$

Οι ποσότητες αυτές είναι θετικές και επίσης το  $\Omega_I$  είναι αναλλοίωτο κάτω από έναν μετασχηματισμό βαθμίδας, δηλαδή αναλλοίωτο κάτω από τυχαίο μοναδιακό μετασχηματισμό των τροχιακών Bloch. Ο όρος  $\tilde{\Omega}$  δεν είναι αναλλοίωτος όρος κάτω από έναν μετασχηματισμό βαθμίδας και μπορεί να γραφτεί ως ένας διαγώνιος όρος  $\tilde{\Omega}_D$  και ένας μη διαγώνιος  $\tilde{\Omega}_{OD}$ :

$$\tilde{\Omega} = \tilde{\Omega}_D + \tilde{\Omega}_{OD} \quad (4.22)$$

όπου

$$\tilde{\Omega}_D = \sum_n \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} |\langle \mathbf{R}_n | \mathbf{r} | \mathbf{0}_n \rangle|^2 \quad (4.23)$$

και

$$\tilde{\Omega}_{OD} = \sum_{n \neq m} \sum_{\mathbf{R}} |\langle \mathbf{R}_m | \mathbf{r} | \mathbf{0}_n \rangle|^2 \quad (4.24)$$

Επομένως, η διαδικασία της εύρεσης ελαχίστου περιορίζεται στην ελαχιστοποίηση του όρου  $\tilde{\Omega}$ .

**Αναπαράσταση στον αντίστροφο χώρο** Έχουμε ότι:

$$\langle \Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \rangle = \sqrt{N} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \rangle e^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rightarrow |0_n \rangle = \sum_n \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{BZ} |\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k} \quad (4.25)$$

για ένα manifold απο  $n$  ζώνες. Τότε:

$$\mathbf{r} |0n\rangle = \mathbf{r} \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{\text{BZ}} \sum_n |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} = \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{\text{BZ}} \mathbf{r} \sum_n |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \quad (4.26)$$

Η παράγωγος τότε ως προς το  $\mathbf{k}$  είναι:

$$\nabla_{\mathbf{k}} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = i\mathbf{r} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (4.27)$$

Αν λύσουμε ως προς  $\mathbf{r} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  τότε παίρνουμε:

$$\mathbf{r} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \frac{\nabla_{\mathbf{k}} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle}{i} = -i \nabla_{\mathbf{k}} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle + i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (4.28)$$

οπότε η εξίσωση (4.26) γίνεται:

$$\begin{aligned} \mathbf{r} |0n\rangle &= \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{\text{BZ}} \mathbf{r} \sum_n |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \\ &= \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \left( \int_{\text{BZ}} i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} \sum_n |u_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \right) - \int_{\text{BZ}} i \nabla_{\mathbf{k}} \sum_n |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Ο δεύτερος όρος παριστάνει μία ασυνέχεια οπότε είναι μηδέν αφού η  $\Psi_{n\mathbf{k}}$  είναι συνεχής παντού. Άρα:

$$\mathbf{r} |0n\rangle = \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{\text{BZ}} \mathbf{r} \sum_n |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} = \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \left( \int_{\text{BZ}} i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} \sum_n |u_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \right) \quad (4.30)$$

Το ίδιο επαναλαμβάνουμε για το  $r^2$  και έχουμε:

$$r^2 |0n\rangle = r^2 \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{\text{BZ}} \sum_n |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} = \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{\text{BZ}} r^2 \sum_n |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \quad (4.31)$$

Επίσης:

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{k}}^2 |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle &= \nabla_{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle \\ &= \nabla_{\mathbf{k}} \cdot (i\mathbf{r} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle) \\ &= \nabla_{\mathbf{k}} \cdot (i\mathbf{r} |u_{n\mathbf{k}}\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle) \\ &= i\mathbf{r} (i\mathbf{r} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle) + i\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}}^2 |u_{n\mathbf{k}}\rangle \\ &= 2i\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}}^2 |u_{n\mathbf{k}}\rangle - r^2 |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle \end{aligned} \quad (4.32)$$

Αν λύσουμε ως προς  $r^2 |\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle$  παίρνουμε:

$$r^2 |\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle = 2i\mathbf{r}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}}^2 |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle - \nabla^2 |\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle \quad (4.33)$$

Τότε η εξίσωση (4.31) γίνεται:

$$\begin{aligned} r^2 |\mathbf{0}\mathbf{n}\rangle &= \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{\text{BZ}} r^2 \sum_{\mathbf{n}} |\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \\ &= \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \left( \int_{\text{BZ}} 2i\mathbf{r}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{n}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \right. \\ &\quad \left. + \int_{\text{BZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}}^2 \sum_{\mathbf{n}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} - \nabla_{\mathbf{k}}^2 \int_{\text{BZ}} |\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \right) \end{aligned} \quad (4.34)$$

Ο τελευταίος όρος μηδενίζεται όπως και πριν οπότε παίρνουμε:

$$r^2 |\mathbf{0}\mathbf{n}\rangle = \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \left( \int_{\text{BZ}} 2i\mathbf{r}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{n}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} + \int_{\text{BZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}}^2 \sum_{\mathbf{n}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \right) \quad (4.35)$$

Μπορούμε να πάρουμε και την ίδια έκφραση για το  $r^2 |\mathbf{0}\mathbf{n}\rangle$  από την εξίσωση (4.30):

$$\begin{aligned} r^2 |\mathbf{0}\mathbf{n}\rangle &= \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} |\mathbf{0}\mathbf{n}\rangle \\ &= \mathbf{r} \cdot \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{\text{BZ}} i\mathbf{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{n}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \\ &= \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{\text{BZ}} i\mathbf{r}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{n}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \\ &= \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \left( 2 \int_{\text{BZ}} i\mathbf{r}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{n}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} + \int_{\text{BZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \sum_{\mathbf{n}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \right) \end{aligned} \quad (4.36)$$

και

$$\begin{aligned} i\mathbf{r}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle &= 2i\mathbf{r}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}}^2 |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle \rightarrow \\ i\mathbf{r}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle &= -e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}}^2 |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle \end{aligned} \quad (4.37)$$

Άρα η εξίσωση (4.36) γίνεται:

$$\begin{aligned}
 r^2 |0n\rangle &= \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \left( 2 \int_{\text{BZ}} i \mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}} \sum_n |u_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} + \int_{\text{BZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}}^2 \sum_n |u_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \right) \\
 &= \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \left( \int_{\text{BZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}}^2 \sum_n |u_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} - 2 \int_{\text{BZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}}^2 \sum_n |u_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \right) \\
 &= -\sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \int_{\text{BZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{k}}^2 \sum_n |u_{n\mathbf{k}}\rangle d\mathbf{k} \quad (4.38)
 \end{aligned}$$

Για να κατασκευάσουμε τα  $\langle \mathbf{R}n | \mathbf{r} | 0m \rangle$  και  $\langle \mathbf{R}n | r^2 | 0m \rangle$  πρέπει να πολλαπλασιάσουμε τις παραπάνω εκφράσεις με το  $\langle \mathbf{R}n |$ . Έτσι προκύπτει:

$$\langle \mathbf{R}n | \mathbf{r} | 0m \rangle = i \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}} \rangle \quad (4.39)$$

και

$$\langle \mathbf{R}n | r^2 | 0m \rangle = -\frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}}^2 | u_{m\mathbf{k}} \rangle \quad (4.40)$$

Αφού  $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = |u_{n\mathbf{k}}\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  είναι ομαλή συνάρτηση, τότε το  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  είναι επίσης ομαλή συνάρτηση, οπότε οι  $\nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle$  και  $\nabla_{\mathbf{k}}^2 |u_{n\mathbf{k}}\rangle$  ορίζονται για όλα τα  $\mathbf{k}$ .

Προκειμένου να υπολογίσουμε την παράγωγο στην ζώνη Brillouin πρέπει να ορίσουμε ένα ομοιόμορφο πλέγμα σημείων, όπου τα τροχιακά Bloch θα ορίζονται σε αυτά τα σημεία (Monkhorst-Pack mesh). Για κάθε σημείο ορίζουμε τα αστέρια, ώστε το πρώτο αστέρι να περιλαμβάνει τα σημεία που είναι οι πρώτοι γείτονες, το δεύτερο να περιλαμβάνει τους δεύτερους γείτονες κλπ. Αν η παρακάτω εξίσωση:

$$\sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b}_{\alpha} \mathbf{b}_{\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad (4.41)$$

ικανοποιείται για κάποιον αριθμό αστεριών, όπου  $\mathbf{b}_{\alpha}$  είναι το διάνυσμα που συνδέει το σημείο με ένα σημείο  $\alpha$  και  $w_{\mathbf{b}}$  είναι μια συνάρτηση βάρους και σταθερά κανονικοποίησης, τότε η παραγωγός μιας ομαλής συνάρτησης  $f(\mathbf{k})$  μπορεί να προσεγγιστεί ως η διαφορά της τιμής μίας συνάρτησης που μεταβάλλεται από ένα σημείο  $\mathbf{k}$  σε ένα άλλο σημείο  $\mathbf{k} + \mathbf{b}$ . Έτσι έχουμε

$$\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \approx \sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} (f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})) \quad (4.42)$$

Παίρνουμε επίσης:



$$\begin{aligned}
 |\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})|^2 &= \left| \sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} (f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})) \right|^2 \\
 &= \left| \sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} (f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})) \cdot \sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} (f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})) \right| \\
 &= \left| \sum_{\mathbf{b}} \left( \sum_{\alpha} w_{\mathbf{b}}^2 b_{\alpha}^2 (f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k}))^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} w_{\mathbf{b}}^2 b_{\alpha} b_{\beta} (f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k}))^2 \right) \right|
 \end{aligned} \tag{4.43}$$

Από την εξίσωση (4.41) ο δεύτερος όρος είναι 0, ενώ ο πρώτος γίνεται:

$$|\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})|^2 = \left| \sum_{\mathbf{b}} \left( \sum_{\alpha} w_{\mathbf{b}}^2 b_{\alpha}^2 (f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k}))^2 \right) \right| = \sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} (f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k}))^2 \tag{4.44}$$

Τότε από την εξίσωση (4.20) ο δεύτερος όρος του  $\Omega_{\mathbf{I}}$  γράφεται ως εξής:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{R}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}m \rangle &= \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle u_{n\mathbf{k}} | w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} (|u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle - |u_{m\mathbf{k}}\rangle) \rangle \\
 &= \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} (\langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle - 1)
 \end{aligned} \tag{4.45}$$

όπου για  $\mathbf{R} = 0$  έχουμε

$$\langle \mathbf{0}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}m \rangle = \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} (\langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle - 1) \tag{4.46}$$

Το υπόλοιπο  $\Omega_{\mathbf{I}}$  είναι:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{R}n | r^2 | \mathbf{0}m \rangle &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle u_{n\mathbf{k}} | w_{\mathbf{b}} (2 \cdot \text{Re}(|u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle - |u_{m\mathbf{k}}\rangle))^2 \rangle \\
 &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} w_{\mathbf{b}} \text{Re}(2 \langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle - 2) \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} w_{\mathbf{b}} (2 - 2 \cdot \text{Re} \langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle)
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

όπου για  $\mathbf{R} = 0$  έχουμε:

$$\langle \mathbf{0}n | r^2 | \mathbf{0}m \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} (2 - 2 \cdot \text{Re} \langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle) \tag{4.48}$$

Το  $\langle u_{n\mathbf{k}}|u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle$  μεταξύ των τροχιακών Bloch σε γειτονικά σημεία του πλέγματος μπορεί να οριστεί ως: Το υπόλοιπο  $\Omega_I$  είναι:

$$M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} \langle u_{n\mathbf{k}}|u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle \quad (4.49)$$

αλλά ισχύει επίσης ότι: Το υπόλοιπο  $\Omega_I$  είναι:

$$\langle u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}}|u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle = 1 = \langle u_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (4.50)$$

Αν αναπτύξουμε το  $M$  σε σειρά Taylor τότε έχουμε:

$$M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} = 1 + ixb + \frac{1}{2}yb^2 + O(b^3) \quad (4.51)$$

για κάποια  $x,y \in \mathbb{R}$ . Αφού όμως  $\langle u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}}|u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle = 1$  τότε:

$$M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} - 1 = ixb + O(b^2) \quad (4.52)$$

και

$$\begin{aligned} \ln M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} &= \ln(1 + ixb + O(b^2)) \approx 1 + ixb + O(b^2) \rightarrow \\ \text{Im}(\ln M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})}) &\approx xb + O(b^2) \end{aligned} \quad (4.53)$$

για μικρό  $\mathbf{b}$ . Όμως το  $b$  είναι η απόσταση μεταξύ των σημείων Monkhorst-Pack mesh που είναι μία προσέγγιση του συνεχούς μέσου και γι αυτό είναι μικρό. Προκύπτει :

$$2 - 2 \cdot \text{Re}(M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})}) = 2 - 2 \cdot (1 + \frac{1}{2}yb^2 + O(b^3)) = -yb^2 + O(b^3) \quad (4.54)$$

έτσι έχουμε:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{0}_n|\mathbf{r}|\mathbf{0}_m\rangle &= \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \mathbf{b} (\langle u_{n\mathbf{k}}|u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle - 1) \\ &= \langle \mathbf{0}_n|\mathbf{r}|\mathbf{0}_m\rangle = \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \mathbf{b} (M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} - 1) \\ &= \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \mathbf{b} (ixb) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \mathbf{b} (xb) \approx -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{b}} w_b \mathbf{b} \cdot \text{Im}(\ln(M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})})) \end{aligned} \quad (4.55)$$

και

$$\langle \mathbf{0}_n | r^2 | \mathbf{0}_m \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} (2 - 2 \cdot \text{Re}(M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}})) \approx \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} (-y b^2) \quad (4.56)$$

αλλά

$$\begin{aligned} |M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}}| &= (1 + \frac{1}{2} y b^2 + O(b^3))^2 + (x b + O(b^3))^2 \\ &= 1 + y b^2 + \frac{1}{4} y^2 b^4 + (x b)^2 + O(b^3) \\ &= 1 + y b^2 + (x b)^2 + O(b^3) \end{aligned} \quad (4.57)$$

Αν λύσουμε ως προς  $-y b^2$  έχουμε:

$$-y b^2 = 1 - |M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}}| + x^2 b^2 + O(b^3) \approx 1 - |M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}}| + (\text{Im}(\ln(M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}})))^2 \quad (4.58)$$

Τότε το συναρτησιακό εντοπισμού μπορεί να εκφραστεί σε όρους του  $M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}}$ .

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{I}} &= \sum_n [\langle \mathbf{0}_n | r^2 | \mathbf{0}_n \rangle - \sum_{\mathbf{R}_m} |\langle \mathbf{R}_m | r | \mathbf{0}_n \rangle|^2] \\ &= \sum_n \frac{1}{N} \left( \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} (1 - |M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}}| + (\text{Im}(\ln(M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}})))^2) + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} \cdot \text{Im}(\ln(M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}})) \right) \end{aligned} \quad (4.59)$$

και

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_{\text{D}} &= \sum_n \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} |\langle \mathbf{R}_n | r | \mathbf{0}_n \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \sum_n (-\text{Im}(\ln(M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}})) - \mathbf{b} \cdot (\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} \cdot \text{Im}(\ln(M_{nn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}}))))^2 \end{aligned} \quad (4.60)$$

και

$$\tilde{\Omega}_{\text{OD}} = \sum_{n \neq m} \sum_{\mathbf{R}} |\langle \mathbf{R}_m | r | \mathbf{0}_n \rangle|^2 = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \sum_{m \neq n} |M_{mn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}}|^2 \quad (4.61)$$

Η ελαχιστοποίηση των  $\Omega$  που έχουν πλέον εκφραστεί συναρτήσει των τροχιακών Bloch επιτυγχάνεται μέσω του κώδικα Wannier90 που θα χρησιμοποιηθεί και στους υπολογισμούς που θα ακολουθήσουν.

## 4.2 Υβριδικές Συναρτήσεις Wannier (Hybrid Wannier Functions)

Πολλές φορές αντί για τις συναρτήσεις Wannier χρησιμοποιείται μια άλλη βάση, αυτή των Hybrid Wannier Functions (HWF), που στην μία κατεύθυνση είναι συναρτήσεις Wannier ενώ στις άλλες είναι συναρτήσεις Bloch, δηλαδή:

$$|n; l_x, k_y, k_z\rangle = \frac{a_x}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a_x}}^{\frac{\pi}{a_x}} e^{ik_x l_x a_x} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle dk_x \quad (4.62)$$

όπου  $l_x \in \mathbb{Z}$  και  $a_x$  είναι η παράμετρος πλέγματος κατά τη διεύθυνση  $x$  στην οποία είναι εντοπισμένη η κυματοσυνάρτηση που προκύπτει. Μπορούμε να θεωρήσουμε τις HWF ως συναρτήσεις Wannier στην μία κατεύθυνση που έχουν κάνει *couple* με τις παραμέτρους  $k_y, k_z$ . Συνεπώς η προηγούμενη ανάλυση ισχύει και στην περίπτωση που θέλουμε να έχουμε μέγιστα εντοπισμένες HWF.

## 4.3 Wannier90

Το Wannier90 [54] είναι ένα λογισμικό ανοικτού κώδικα που παράγει μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier και τις χρησιμοποιεί για να υπολογίσει ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών με υψηλή απόδοση και ακρίβεια. Το Wannier90 “επικοινωνεί” και με άλλους κώδικες που χρησιμοποιούνται για υπολογισμούς της ηλεκτρονιακής δομής όπως το Quantum ESPRESSO (που χρησιμοποιείται στην εργασία αυτή), το VASP, το Abinit, το Siesta κλπ., οι οποίοι χρησιμοποιούν τα αρχεία εξόδου του Wannier90 για περαιτέρω ανάλυση και υπολογισμούς.

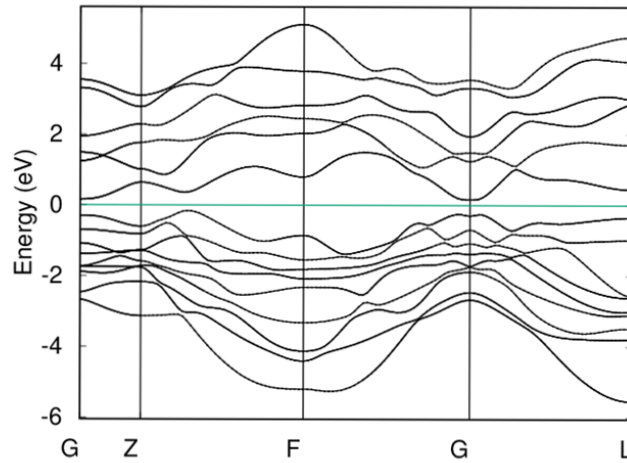
Με το Wannier90 μπορούμε να υπολογίσουμε τις μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier και ιδιότητες των υλικών όπως την Πυκνότητα Ηλεκτρονιακών Καταστάσεων (DOS), τις Ενεργειακές Ζώνες (Band Structure), την φάση Berry και καμπυλότητα Berry, την ηλεκτρική αγωγιμότητα κ.α. Χαρακτηριστικά άρθρα για τις ιδιότητες που υπολογίζονται με το Wannier90 είναι τα παρακάτω: [55], [56], [57], [58]

## 4.4 Έλεγχος της λειτουργίας του Wannier90

Τώρα θα ελέγξουμε με βάση τους ολοκληρωμένους υπολογισμούς του προηγούμενου κεφαλαίου, τη λειτουργία του κώδικα Wannier90.

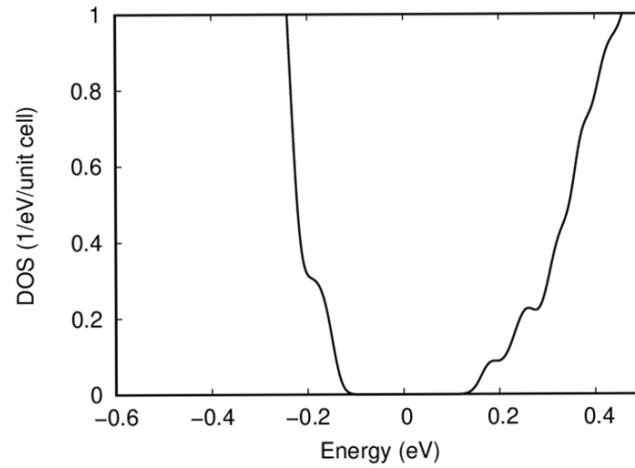
### 4.4.1 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Οι ενεργειακές ζώνες που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις συναρτήσεις Wannier για το  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Εικόνα 4.1 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  με τα σημεία υψηλής συμμετρίας, χρησιμοποιώντας το Wannier Tools. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi.

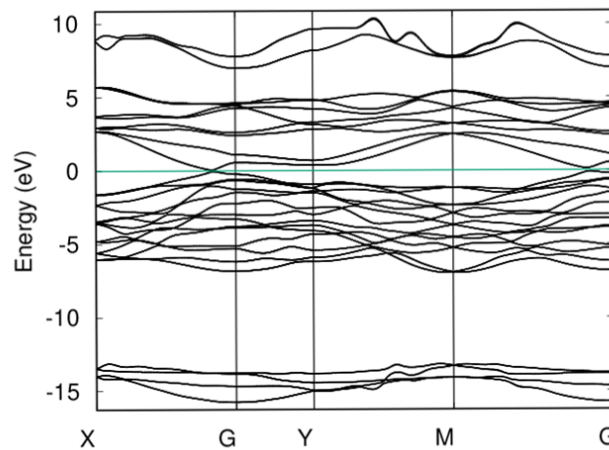
Από το διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι το  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  είναι ημιαγωγός όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο από τον ολοκληρωμένο υπολογισμό. Αυτό μπορεί να ελεγχθεί και από το διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



**Εικόνα 4.2 :** Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , χρησιμοποιώντας το Wannier Tools. Το μηδέν της ενέργειας αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi του συστήματος.

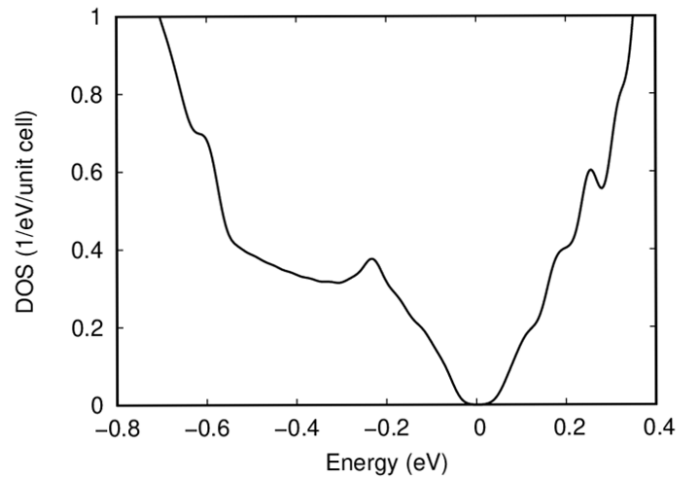
#### 4.4.2 $\text{MoS}_2$

Οι ενεργειακές ζώνες που υπολογίστηκαν από το tight binding μοντέλο για το  $\text{MoS}_2$  φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Εικόνα 4.3 :** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του  $\text{MoS}_2 - 1\text{T}'$  με τα σημεία υψηλής συμμετρίας, χρησιμοποιώντας το Wannier Tools. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi.

Από το διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι το  $\text{MoS}_2 - 1\text{T}'$  είναι ημιαγωγός όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο από τον ολοκληρωμένο υπολογισμό. Αυτό μπορεί να ελεγχθεί και από το διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



**Εικόνα 4.4 :** Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων του  $\text{MoS}_2 - 1\text{T}'$ , χρησιμοποιώντας το Wannier Tools. Το μηδέν της ενέργειας αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi του συστήματος.

Συνεπώς, παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα που δίνει το Wannier90 είναι σωστά και συμφωνούν ποιοτικά με τους ολοκληρωμένους υπολογισμούς.

# Κεφάλαιο 5

## Τοπολογικές ιδιότητες υλικών

Τοπολογία είναι ο κλάδος των μαθηματικών που μελετάει τις ιδιότητες γεωμετρικών σχημάτων που διατηρούνται κάτω από ομαλές παραμορφώσεις και χωρίζει αυτά τα αντικείμενα σε ξεχωριστές τοπολογικές κλάσεις. Η τοπολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη κρυσταλλικών στερεών όπως για παράδειγμα οι μονωτές όπου οι κατελλημένες ενεργειακές ζώνες χωρίζονται από τις μη κατελλημένες με ένα ενεργειακό κενό σχηματίζοντας ένα καλά καθορισμένο manifold στο χώρο Hilbert. Αυτό το manifold έχει συγκεκριμένες ιδιότητες οι οποίες οδηγούν στην τοπολογική ταξινόμηση των μονωτών. Μιλώντας για την τοπολογία με μαθηματικούς όρους αναφερόμαστε σε smoothly connectable manifolds οπότε στην περίπτωση μας αναφερόμαστε σε μία αδιαβατική μεταβολή ενός manifold με ενεργειακό χάσμα σε ένα άλλο. Αυτό σημαίνει ότι αν δύο Χαμιλτονιανές που αντιστοιχούν σε σύστημα με ενεργειακό χάσμα ανήκουν στην ίδια τοπολογική κλάση τότε μπορούν να μετασχηματιστούν αδιαβατικά η μία στην άλλη χωρίς να κλείσει το ενεργειακό χάσμα.

Η τοπολογική ταξινόμηση των μονωτών συχνά εξαρτάται και από κάποια συμμετρία της Χαμιλτονιανής. Δύο συστήματα δηλαδή θεωρούνται τοπολογικά ισοδύναμα αν οι Χαμιλτονιανές τους μπορούν να συνδεθούν αδιαβατικά μέσω ενός “μονοπατιού” όπου το ενεργειακό χάσμα να παραμένει ανοικτό και να διατηρείται η συμμετρία. Χαρακτηριστικό παραδείγματα ενός τοπολογικού διαχωρισμού που σέβεται τη συμμετρία του συστήματος είναι οι TR (time-reversal) συμμετρικοί μονωτές. [44]

Οι χβαντικοί αριθμοί που περιγράφουν την τοπολογία δεν αντιστοιχούν υποχρεωτικά σε ιδιοτιμές κάποιου ερμιτιανού τελεστή. Αντ’ αυτού, ορίζονται διαφορετικού είδους χβαντικοί αριθμοί με τέτοιο τρόπο ώστε ένας αριθμός να αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη κλάση.

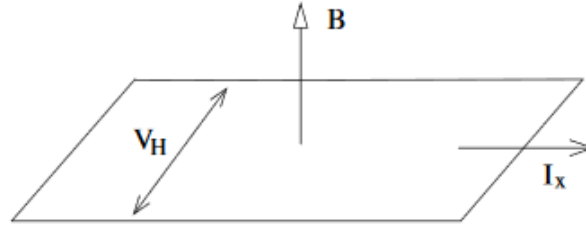
### 5.1 Φαινόμενα Hall

#### 5.1.1 Κλασσικό φαινόμενο Hall

Το κλασσικό φαινόμενο Hall ανακαλύφθηκε το 1879 από τον Edwin Hall. Είναι μία συνέπεια της κίνησης φορτισμένων σωματιδίων μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Έστω ότι έχουμε ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}$  με κατεύθυνση στον  $z$  άξονα. Η κίνηση των ηλεκτρονίων περιορίζεται στο επίπεδο  $x-y$  και ένα σταθερό ρεύμα  $I$  εφαρμόζεται στην διεύθυνση  $x$ . Αυτή η κατάσταση επάγει μία



διαφορά δυναμικού  $V_H$  στην διεύθυνση  $y$ , όπως φαίνεται στη παρακάτω εικόνα. Αυτό είναι και το κλασσικό φαινόμενο Hall.



**Εικόνα 5.1 :** Το κλασσικό φαινόμενο Hall. [41]

### Μοντέλο του Drude

Σύμφωνα με το μοντέλο του Drude η κίνηση των ηλεκτρονίων θα περιγραφόταν από την εξίσωση:

$$\mathbf{v} + e\tau/m\mathbf{v} \times \mathbf{B} = -e\tau/m\mathbf{E} \quad (5.1)$$

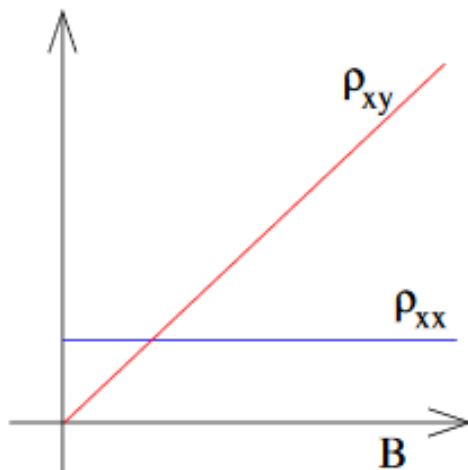
Οπότε ο τανυστής της αγωγιμότητας, ο οποίος ορίζεται από τη σχέση:  $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$  είναι:

$$\sigma = \frac{\sigma_{DC}}{1 + \omega_B^2 \tau^2} \begin{bmatrix} 1 & -\omega_B \tau \\ \omega_B \tau & 1 \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

όπου  $\sigma_{DC} = ne^2\tau/m$  και  $\omega_B = eB/m$ . Οπότε, ο τανυστής της αντίστασης θα είναι:

$$\rho = \frac{1}{\sigma_{DC}} \begin{bmatrix} 1 & \omega_B \tau \\ -\omega_B \tau & 1 \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

Έχουμε επομένως δύο αντιστάσεις:  $\rho_{xx} = m/ne^2\tau$  και  $\rho_{xy} = B/ne$ . Αν σχεδιάσουμε τις δύο αυτές αντιστάσεις συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου τότε σύμφωνα με την κλασσική αυτή προσέγγιση θα πρέπει να πάρουμε το διάγραμμα της παρακάτω εικόνας.



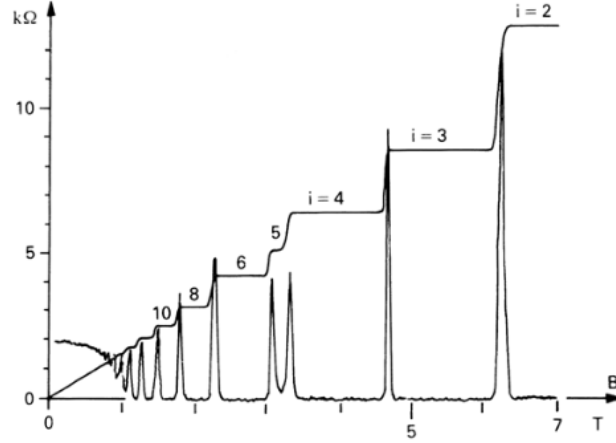
Εικόνα 5.2 : Αντιστάσεις στο κλασσικό φαινόμενο Hall. [41]

### 5.1.2 Κβαντικό Φαινόμενο Hall

Παραπάνω αναλύσαμε κλασσικά το φαινόμενο Hall. Όμως, οι πειματικές καμπύλες παρατηρούμε ότι εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά από την αναμενόμενη κλασσική για μεγάλα μαγνητικά πεδία, καθώς τα κβαντικά φαινόμενα παίζουν πλέον ρόλο. Σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζονται δύο διαφορετικά φαινόμενα Hall: το ακέραιο και κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall. Και τα δύο ανακαλύφθηκαν πρώτα πειραματικά και έπειτα εξηγήθηκαν θεωρητικά.

#### Το ακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall

Τα πρώτα πειράματα για το κβαντικό φαινόμενο Hall έγιναν το 1980 από τον von Klitzing [42]. Οι αντιστάσεις φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 5.3 :** Ακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall: Αντιστάσεις  $\rho_{xy}$  που βρίσκονται σε πλατώ και  $\rho_{xx}$  που εμφανίζονται όταν οι αντιστάσεις  $\rho_{xy}$  πηγαίνουν σε άλλο πλατώ. [41]

Και οι δύο αντιστάσεις  $\rho_{xy}$  και  $\rho_{xx}$  παρουσιάζουν ενδιαφέρουσα συμπεριφορά. Η αντίσταση  $\rho_{xy}$  βρίσκεται σε ένα πλατώ για ένα εύρος του μαγνητικού πεδίου πριν μεταπηδήσει στο επόμενο πλατώ. Σε αυτά τα πλατώ η αντίσταση παίρνει τιμές:

$$\rho_{xy} = \frac{2\pi\hbar}{e^2} \frac{1}{\nu}, \nu \in \mathbb{Z} \quad (5.4)$$

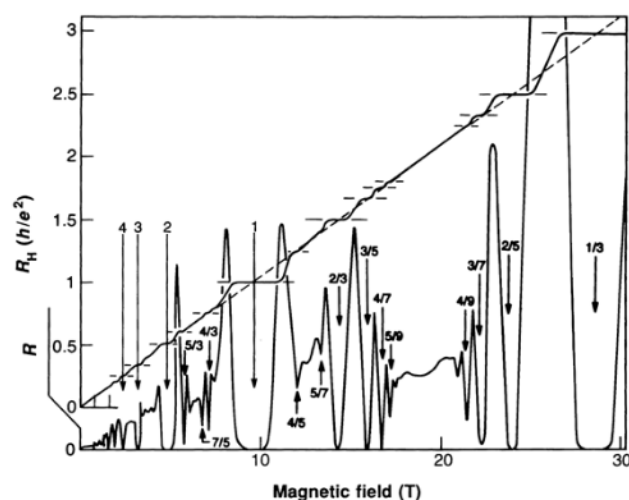
Το  $\nu$  είναι ένας ακέραιος που έχει μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια. Επίσης, η αντίσταση  $\rho_{xx}$  εμφανίζει ενδιαφέρουσα συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, όταν η  $\rho_{xy}$  βρίσκεται σε ένα πλατώ, η  $\rho_{xx}$  ισούται με 0. Η τιμή της είναι μη μηδενική μόνο όταν η  $\rho_{xy}$  πηγαίνει σε επόμενο πλατώ. Χαρακτηριστικό του ακέραιου κβαντικού φαινομένου Hall είναι ότι με την εμφάνιση αταξίας στο σύστημα τα πλατώ γίνονται όλο και πιο εμφανή, ενώ όταν μειώνεται η αταξία τα πλατώ τείνουν να εξαφανιστούν. Τέλος, στην περίπτωση του ακέραιου κβαντικού φαινομένου Hall η αγωγιμότητα Hall είναι κβαντισμένη και συνδέεται με το αριθμό Chern με τον τύπο:

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{2\pi\hbar} C \quad (5.5)$$

όπου το  $C$  είναι ένα ολοκλήρωμα της καμπυλότητας Berry σε έναν τόρο που ορίζεται από τις ροές του μαγνητικού πεδίου. Η σχέση αυτή μεταξύ της αγωγιμότητας Hall και του αριθμού Chern συνήθως αναφέρεται ως το TKNN (Thouless, Kohomoto, Nightingale και den Nijs) αναλλοίωτο.

## Το κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall

Το κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall ανακαλύφθηκε από τους Tsui και Stormer το 1982. Οι αντιστάσεις σε αυτήν την περίπτωση φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 5.4 :** Αντιστάσεις  $\rho_{xy}$  στο κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall. [41]

Σε κάθε πλατώ η αντίσταση έχει πάλι την ίδια μορφή με την εξίσωση (5.4) αλλά το  $\nu$  είναι ρητός αριθμός. Επίσης δεν εμφανίζονται όλα τα κλάσματα. Τα πιο συνηθισμένα είναι αυτά όπου  $\nu=1/3$ ,  $1/5$  και  $2/5$ . Η πλειοψηφία των παρονομαστών είναι περιττοί αριθμοί, αλλά υπάρχουν και εξαιρέσεις. Εδώ σε αντίθεση με το ακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall καθώς η αταξία του συστήματος μειώνεται όλο και περισσότερα πλατώ εμφανίζονται και στο όριο ενός καθαρού συστήματος θα έχουμε άπειρα πλατώ, δηλαδή θα έχουμε την εικόνα 5.1 για το  $\rho_{xy}$  που αντιστοιχεί στο κλασσικό φαινόμενο Hall.

Σε αυτήν την περίπτωση το τοπολογικό αναλλοίωτο είναι ο τοπολογικός εκφυλισμός της θεμελιώδους κατάστασης.

## Ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall

Η παραπάνω ανάλυση έγινε για σωματίδια που κινούνται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο. Τότε η αγωγιμότητα Hall συνδέεται με μία τοπολογική ποσότητα, τον αριθμό Chern. Αν όμως τα σωματίδια κινούνται σε ένα πλέγμα τότε αυτή η

σχέση ερμηνεύεται με έναν διαφορετικό τρόπο και έχουμε το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall. Σε αυτή την περίπτωση ο τόρος είναι η ζώνη Brillouin και τότε η φάση, η σύνδεση και η καμπυλότητα Berry ορίζονται χρησιμοποιώντας τα περιοδικά μέρη των συναρτήσεων Bloch στη ζώνη Brillouin, όπως θα αναλύσουμε στα επόμενα. Τότε ορίζεται ένας αριθμός  $C$  ολοκληρώνοντας στον τόρο της ζώνης Brillouin ο οποίος αναφέρεται ως TKNN αναλλοίωτο. Τότε ο αριθμός Chern σχετίζεται με την αγωγιμότητα Hall με τον τύπο:

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\alpha} C_{\alpha} \quad (5.6)$$

όπου το άθροισμα είναι πάνω σε όλες τις γεμάτες ζώνες και  $C_{\alpha}$  είναι ο αριθμός Chern της κάθε ζώνης. Αυτή είναι και η φόρμουλα TKNN σύμφωνα με την οποία η αγωγιμότητα στο φαινόμενο hall είναι ένα τοπολογικό αναλλοίωτο του συστήματος. Αυτό είναι σημαντικό καθώς εξηγεί την στιβαρότητα του ακέραιου φαινομένου Hall. Ένας ακέραιος αριθμός όπως ο αριθμός Chern δεν μπορεί να αλλάξει συνεχώς. Συνεπώς αν κάνουμε μία συνεχή παραμόρφωση στο σύστημα η αγωγιμότητα Hall δεν αλλάζει. [41]

## Το κβαντικό spin φαινόμενο Hall

Όλα τα είδη κβαντικών φαινομένων Hall που συζητήθηκαν έως τώρα εμφανίζονται σε συστήματα που σπάνε τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου και την ομοτιμία. Στο ακέραιο και κλασματικό φαινόμενο Hall η συμμετρία αντιστροφής χρόνου σπάει από το μαγνητικό πεδίο, ενώ στο ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall από τα μιγαδικά πλάτη μεταπήδησης μεταξύ δεύτερων πληρέστερων γειτόνων [41]. Το κβαντικό spin φαινόμενο Hall, όμως εντάσσεται στο πλαίσιο των καταστάσεων στις οποίες πρέπει να διατηρηθούν κάποιες συμμετρίες του συστήματος για να εμφανιστεί παρά να σπάσουν. Οι καταστάσεις που διατηρούν τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου έχουν μηδενικό αριθμό Chern. Επομένως, η κατηγοριοποίηση των κβαντικών spin Hall καταστάσεων πρέπει να τροποποιηθεί. Ο τρόπος που προτάθηκε είναι μέσω της spin Hall αγωγιμότητας:

$$\sigma_{\text{spin}} = \frac{\hbar}{2e} (\sigma_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow}) \quad (5.7)$$

Οι μονωτές που διατηρούν τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου γίνεται να κατηγοριοποιηθούν σε τοπολογικούς μονωτές με  $\mathbb{Z}_2$  αναλλοίωτο,  $\nu$ , το οποίο μπορεί να πάρει μόνο δύο τιμές  $\nu=0$ ,  $\nu=1$ .

## 5.2 Φάση Berry και καμπυλότητα Berry

### 5.2.1 Μαθηματικός Φορμαλισμός

#### Διακριτός

Έστω ότι θέλουμε να περιγράψουμε την εξέλιξη ενός διανύσματος  $|u\rangle$  σε  $N$  διακριτά βήματα σε μία κλειστή μεταβολή, χρησιμοποιώντας δηλαδή τα διανύσματα  $|u_0\rangle$  και  $|u_{N-1}\rangle$  και το γεγονός ότι τα διανύσματα  $|u_N\rangle$  και  $|u_0\rangle$  είναι τα ίδια. Η φάση Berry ορίζεται τότε ως:

$$\varphi = -\text{Im}(\ln[\langle u_0|u_1\rangle \langle u_1|u_2\rangle \dots \langle u_{N-1}|u_0\rangle]) \quad (5.8)$$

Όπως γίνεται και στους μιγαδικούς αριθμούς  $z = |z|e^{i\varphi}$ , η έκφραση  $\text{Im} \ln z = \varphi$  απλά επιλέγει τη μιγαδική φάση και αγνοεί το μέγεθος του διανύσματος. Γι' αυτό η φάση Berry  $\varphi$  ισούται με μείον την μιγαδική φάση του εσωτερικού γινομένου μεταξύ των διανυσμάτων στα γειτονικά σημεία της κλειστής διαδρομής. Παρατηρούμε μέσω του ορισμού αυτού ότι η φάση Berry είναι ανεξάρτητη της επιλογής στη φάση των επιμέρους  $|u_j\rangle$ . Για παράδειγμα αν ορίσουμε καινούριες  $N$  καταστάσεις ως  $|\tilde{u}_j\rangle = e^{-i\beta_j} |u_j\rangle$  (δηλαδή αν κάνουμε έναν μετασχηματισμό βαθμίδας) τότε η φάση Berry δεν αλλάζει αφού κάθε διάνυσμα εμφανίζεται μία φορά ως ket και μία ως bra, επομένως εμφανίζονται φάσεις  $e^{\pm i\beta_j}$  οι οποίες αλληλοακυρώνονται. Αυτό βέβαια ισχύει αν χρησιμοποιήσουμε τον ορισμό (5.8) Αν χρησιμοποιήσουμε τον ισοδύναμο ορισμό

$$\varphi = -\sum_{j=0}^{N-1} \text{Im} \ln \langle u_j|u_{j+1}\rangle \quad (5.9)$$

τότε μπορούμε να πούμε ότι η φάση Berry είναι αναλλοίωτη κάτω από έναν μετασχηματισμό βαθμίδας modulo  $2\pi$ .

#### Συνεχής

Σε αυτό το φορμαλισμό, μπορούμε να παραμετροποιήσουμε την διαδρομή με μία πραγματική μεταβλητή τέτοια ώστε το  $|u_\lambda\rangle$  να διασχίζει τη διαδρομή καθώς το  $\lambda$  μεταβάλλεται από 0 σε 1 με  $u_{\lambda=0} \equiv u_{\lambda=1}$ . Επίσης υποθέτουμε ότι  $|u_\lambda\rangle$  είναι ομαλή και διαφορίσιμη συνάρτηση του  $\lambda$ . Επίσης έχουμε:

$$\begin{aligned} \ln \langle u_n|u_{\lambda+d\lambda}\rangle &= \ln \langle u_\lambda| \left( |u_\lambda\rangle + d\lambda \frac{d|u_\lambda\rangle}{d\lambda} + \dots \right) \\ &= \ln(1 + d\lambda \langle u_\lambda|\partial_\lambda u_\lambda\rangle + \dots) = d\lambda \langle u_\lambda|\partial_\lambda u_\lambda\rangle + \dots \end{aligned} \quad (5.10)$$

Οπότε στο συνεχές όριο έχουμε:

$$\varphi = -\text{Im} \oint \langle u_\lambda | \partial_\lambda u_\lambda \rangle d\lambda \quad (5.11)$$

όπου το  $\langle u_\lambda | \partial_\lambda u_\lambda \rangle$  είναι μιγαδικό αφού:

$$2\text{Re} \langle u_\lambda | \partial_\lambda u_\lambda \rangle = \langle u_\lambda | \partial_\lambda u_\lambda \rangle + \langle \partial_\lambda u_\lambda | u_\lambda \rangle = \partial_\lambda \langle u_\lambda | u_\lambda \rangle = 0$$

Άρα η εξίσωση (5.11) μπορεί να γραφτεί ως [48]:

$$\varphi = \oint \langle u_\lambda | i \partial_\lambda u_\lambda \rangle d\lambda \quad (5.12)$$

Επίσης ορίζουμε ως σύνδεση Berry ή δυναμικό Berry τον όρο:

$$A(\lambda) = \langle u_\lambda | i \partial_\lambda u_\lambda \rangle d\lambda = -\text{Im} \langle u_\lambda | \partial_\lambda u_\lambda \rangle \quad (5.13)$$

και η φάση Berry είναι τότε:

$$\varphi = \oint A(\lambda) d\lambda \quad (5.14)$$

Κάτω από μετασχηματισμούς βαθμίδας όπως π.χ.  $|\tilde{u}_\lambda\rangle = e^{-i\beta_\lambda} |u_\lambda\rangle$ , όπου  $\beta(\lambda)$  είναι μία συνεχής πραγματική συνάρτηση του  $\lambda$  έχουμε:

$$\tilde{A}(\lambda) = \langle \tilde{u}_\lambda | i \partial_\lambda \tilde{u}_\lambda \rangle = \langle u_\lambda | e^{i\beta(\lambda)} i \partial_\lambda e^{-i\beta(\lambda)} | \tilde{u}_\lambda \rangle = \langle u_\lambda | i \partial_\lambda | u_\lambda \rangle + \beta'(\lambda) \quad (5.15)$$

Άρα το δυναμικό Berry δεν είναι αναλλοίωτο κάτω από έναν μετασχηματισμό βαθμίδας. Για την φάση Berry έχουμε:  $|\tilde{u}_{\lambda=1}\rangle = |\tilde{u}_{\lambda=0}\rangle$  όπως κάναμε και με τα  $|u_\lambda\rangle$ . Γι' αυτό παίρνουμε:

$$\beta_{\lambda=1} = \beta_{\lambda=0} + 2\pi m$$

για κάποιον ακέραιο  $m$ . Τότε:

$$\int_0^1 \beta'(\lambda) d\lambda = \beta_{\lambda=1} - \beta_{\lambda=0} = 2\pi m \quad (5.16)$$

οπότε προκύπτει ότι

$$\tilde{\varphi} = \varphi + 2\pi m$$

Συνεπώς η φάση Berry  $\varphi$  είναι αναλλοίωτη κάτω από έναν μετασχηματισμό βαθμίδας modulo  $2\pi$ .

### 5.3 Καμπυλότητα Berry

Αν έχουμε έναν διδιάστατο χώρο παραμέτρων και έχουμε κυματοσυναρτήσεις  $|u\rangle$  που είναι συναρτήσεις των  $\mathbf{l} = (\lambda_x, \lambda_y)$ , τότε το δυναμικό Berry γενικεύεται ως:

$$A_\mu = \langle u | i \partial_\mu u \rangle \quad (5.17)$$

όπου  $\partial_\mu = \partial / \partial \lambda_\mu$  και η φάση Berry γράφεται ως:

$$\varphi = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \quad (5.18)$$

Η καμπυλότητα Berry  $\Omega(\mathbf{l})$  ορίζεται ως η φάση Berry ανά μονάδα επιφάνειας στον χώρο  $(\lambda_x, \lambda_y)$ . Σε ένα συνεχές πλαίσιο έχουμε:

$$\Omega(\mathbf{l}) = \nabla \times \mathbf{A} = \partial_x A_y - \partial_y A_x = -2\text{Im} \langle \partial_x u | \partial_y u \rangle \quad (5.19)$$

όπου η τελευταία εξίσωση προκύπτει από το ότι ακυρώνονται οι όροι  $\langle u | \partial_x \partial_y u \rangle$  και από το ότι  $\langle \partial_y u | \partial_x u \rangle^* = \langle \partial_x u | \partial_y u \rangle$ . Αφού το  $\Omega$  ορίστηκε ως curl μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το θεώρημα του Stokes

$$\varphi = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_S \Omega(\mathbf{l}) dS \quad (5.20)$$

όπου  $C$  είναι η καμπύλη που περιβάλλει την περιοχή εμβαδού  $S$ . Μία σημαντική ιδιότητα της καμπυλότητας Berry είναι ότι είναι αναλλοίωτη κάτω από μετασχηματισμούς βαθμίδας. Για παράδειγμα κάτω από έναν 2D μετασχηματισμό βαθμίδας  $|\tilde{u}\rangle_{\mathbf{l}} = e^{-i\beta(\mathbf{l})} |u\rangle_{\mathbf{l}}$ , η εξίσωση (71) γενικεύεται σε  $\tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{A} + \nabla\beta$  και επειδή  $\nabla \times \nabla\beta = 0$ , η καμπυλότητα Berry  $\Omega$  μένει αναλλοίωτη. Τα παραπάνω μπορούν να γενικευτούν και για περισσότερες διαστάσεις όπου συνοπτικά έχουμε:

$$\Omega_{\mu,\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu = -2\text{Im} \langle \partial_\mu u | \partial_\nu u \rangle \quad (5.21)$$

,

$$\varphi = \oint_C \mathbf{A} d\mathbf{l} = \int_S \Omega_{\mu\nu} ds_\mu \wedge ds_\nu \quad (5.22)$$

όπου  $ds_\mu \wedge ds_\nu$  το στοιχείο εμβαδού της επιφάνειας  $S$ .

#### 5.3.1 Αδιαβατικές Μεταβολές

Ας θεωρήσουμε μία Χαμιλτονιανή  $H(\lambda)$  για ένα κβαντικό σύστημα όπου η παράμετρος  $\lambda(t)$  είναι μία συνάρτηση του  $t$  που μεταβάλλεται αργά. Για ένα δεδομένο  $\lambda$  οι ιδιοκαταστάσεις της  $H$  είναι:

$$H(\lambda) |n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |n(\lambda)\rangle \quad (5.23)$$



όπου  $n=1, \dots$  είναι οι κβαντικοί αριθμοί των ιδιοκαταστάσεων. Στην αρχή το σύστημα βρίσκεται στην ιδιοκατάσταση  $n$  τη χρονική στιγμή  $t=0$ . Αν το  $\lambda$  δεν εξαρτάται από το  $t$  τότε η κυματοσυνάρτηση που θα προέκυπτε μετά από χρόνο  $\Delta t$  θα ήταν:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_n \Delta t / \hbar} |n\rangle \quad (5.24)$$

Επομένως μετά από πεπερασμένο χρόνο  $t$  ο παράγοντας φάσης θα είναι:

$$\prod e^{-iE_n \Delta t / \hbar} = e^{-i \sum E_n \Delta t / \hbar} \quad (5.25)$$

Στο συνεχές όριο το άθροισμα γίνεται ολοκλήρωμα, οπότε ο παράγοντας της φάσης παίρνει τη μορφή:

$$\gamma(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt' \quad (5.26)$$

και η εξέλιξη του συστήματος θα είναι:

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\gamma(t)} |n(t)\rangle \quad (5.27)$$

Αυτό έχει ως συνέπεια να υποθέσουμε ότι:

$$|\psi(t)\rangle = c(t) e^{i\gamma(t)} |n(t)\rangle \quad (5.28)$$

όπου  $|n(t)\rangle \rightarrow |n(\lambda(t))\rangle$  είναι η ιδιοκατάσταση της χρονοανεξάρτητης χαμιλτονιανής που υπολογίζεται για  $\lambda = \lambda(t)$ . Ο παράγοντας  $c(t)$  επιτρέπει να συμπεριλάβουμε και κάποια επιπλέον εξέλιξη πέραν αυτής που περιλαμβάνεται στο  $\gamma(t)$ . Αν αντικαταστήσουμε την εξίσωση (5.28) στην χρονοεξαρτημένη Χαμιλτονιανή:

$$[i\hbar \partial_t - H(t)] |\psi(t)\rangle = 0 \quad (5.29)$$

παίρνουμε

$$0 = \dot{c}(t) |n(t)\rangle + c(t) \partial_t |n(t)\rangle \quad (5.30)$$

και αν δράσουμε με  $\langle n(t)|$  από αριστερά παίρνουμε:

$$\dot{c}(t) = ic(t) A_n(t) \quad (5.31)$$

όπου

$$A_n(t) = \langle n(t) | i \partial_t | n(t) \rangle \quad (5.32)$$

Αυτή η ποσότητα είναι η σύνδεση Berry στο χρόνο και η λύση της εξίσωσης (5.31) είναι η:

$$c(t) = e^{i\varphi(t)} \quad (5.33)$$

με

$$\varphi(t) = \int_0^t A_n(t') dt' \quad (5.34)$$

που είναι η φάση Berry. Αυτή η φάση μπορεί να εκφραστεί και συναρτήσει του  $\lambda$ . Από τον κανόνα αλυσίδας έχουμε  $\partial_t |n(t)\rangle = \lambda \partial_\lambda |n(\lambda)\rangle$ . Οπότε έχουμε  $A_n = \dot{\lambda} A_n$  όπου  $A_n(\lambda) \equiv \langle n(\lambda) | i\partial_\lambda |n(\lambda)\rangle$  είναι το δυναμικό Berry. Αν αντικαταστήσουμε τα παραπάνω στην εξίσωση (5.34) και χρησιμοποιήσουμε το  $d\lambda = \dot{\lambda} dt$  τότε βρίσκουμε:

$$\varphi(t) = \int_{\lambda(0)}^{\lambda(t)} A_n(\lambda) d\lambda \quad (5.35)$$

Παρατηρούμε επομένως ότι η φάση Berry δεν εξαρτάται από το χρόνο αλλά εξαρτάται μόνο από την διαδρομή στην οποία έγινε η μεταβολή του  $\lambda$  στον χώρο των παραμέτρων.

Το αποτέλεσμα επομένως είναι ότι σε μία αδιαβατική μεταβολή η κυματοσυνάρτηση εξελίσσεται ως:

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\varphi(\lambda(t))} e^{i\gamma(t)} |n(t)\rangle \quad (5.36)$$

## 5.4 Φάση Berry και καμπυλότητα Berry στην ζώνη Brillouin

### 5.4.1 Απομονωμένες ζώνες

Μέχρι τώρα ορίσαμε τις φάσεις Berry και τις συνδέσεις Berry για κάποιες κυματοσυναρτήσεις  $|u_\lambda\rangle$  σε έναν χώρο  $\mathbf{I} = (\lambda_1, \lambda_2, \dots)$ . Τώρα θα εξειδικεύσουμε τον ορισμό αυτό για την περίπτωση όπου αυτές οι παράμετροι είναι οι συνιστώσες  $k_j$  των κυματοδιανυσμάτων και οι κυματοσυναρτήσεις είναι οι καταστάσεις Bloch  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  μιας ζώνης  $n$  στην πρώτη ζώνη Brillouin. Υποθέτουμε επίσης καταρχάς ότι η ζώνη είναι απομονωμένη για να μην υπάρχουν εκφυλισμοί οι οποίοι χαλάνε τους ορισμούς της σύνδεσης και της καμπυλότητας Berry επειδή οι κυματοσυναρτήσεις τότε δεν είναι αναλυτικές στα  $\mathbf{k}$ . Το ερώτημα που προκύπτει στο σημείο αυτό είναι αν θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε στους ορισμούς της φάσης και καμπυλότητας Berry τις συναρτήσεις Bloch  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  ή τις περιοδικές  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ . Η διαφορά είναι ότι χρησιμοποιώντας τις συναρτήσεις  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  τα εσωτερικά γινόμενα μεταξύ διανύσματος σε διαφορετικά

$\mathbf{k}$  να είναι καλά ορισμένα. Αυτό όμως δεν συμβαίνει αν χρησιμοποιούσαμε τις  $|\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle$ . Επομένως, χρησιμοποιώντας το συνεχή φορμαλισμό στην περίπτωση των Bloch συναρτήσεων στην ζώνη Brillouin έχουμε:

$$\varphi_{\mathbf{n}} = \oint \mathbf{A}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} \quad (5.37)$$

όπου η σύνδεση Berry είναι:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{n}\mu}(\mathbf{k}) = \langle u_{\mathbf{n}\mathbf{k}} | i\partial_{\mu} u_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \rangle \quad (5.38)$$

όπου  $\partial_{\mu} = \frac{\partial}{\partial k_{\mu}}$  ή ισοδύναμα:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) = \langle u_{\mathbf{n}\mathbf{k}} | i\nabla_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \rangle \quad (5.39)$$

Τότε η καμπυλότητα Berry είναι:

$$\Omega_{\mathbf{n},\mu\nu}(\mathbf{k}) = \partial_{\mu} A_{\mathbf{n}\nu}(\mathbf{k}) - \partial_{\nu} A_{\mathbf{n}\mu}(\mathbf{k}) = -2\text{Im} \langle \partial_{\mu} u_{\mathbf{n}\mathbf{k}} | \partial_{\nu} u_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \rangle \quad (5.40)$$

Όπως και προηγούμενως έχουμε μία ελευθερία μετασχηματισμού βαθμίδας που μας επιτρέπει να μετασχηματίσουμε τις συναρτήσεις Bloch ως εξής:

$$|\tilde{u}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle = e^{-i\beta(\mathbf{k})} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle \quad (5.41)$$

όπου  $\beta(\mathbf{k})$  είναι μία πραγματική συνάρτηση του  $\mathbf{k}$ . Τότε η σύνδεση Berry είναι:

$$\tilde{\mathbf{A}}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) = \mathbf{A}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) + \nabla_{\mathbf{k}}\beta(\mathbf{k}) \quad (5.42)$$

και δεν είναι αναλλοίωτη κάτω από μετασχηματισμού βαθμίδας, ενώ η καμπυλότητα Berry είναι αναλλοίωτη και η φάση Berry είναι αναλλοίωτη κάτω από έναν μετασχηματισμό βαθμίδας modulo  $2\pi$ . Σε αυτό το σημείο μπορούμε να διακρίνουμε μία σημαντική σύνδεση μεταξύ των συναρτήσεων Wannier και του φορμαλισμού της φάσης Berry. Αρχικά από την εξίσωση (4.39) έχουμε:

$$\langle w_{\mathbf{n}\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{\mathbf{n}\mathbf{R}} \rangle = \mathbf{A}_{\mathbf{n}\mathbf{R}} \quad (5.43)$$

όπου πλέον μπορούμε να αναγνωρίσουμε ότι το δεύτερο μέρος της εξίσωσης είναι ο μετασχηματισμός Fourier της σύνδεσης Berry  $\mathbf{A}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$  που έχουμε ορίσει στην εξίσωση (5.39) για τον οποίο έχουμε:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{n}\mathbf{R}} = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{A}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) d^3k \xleftrightarrow{\text{FT}} \mathbf{A}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{A}_{\mathbf{n}\mathbf{R}} \quad (5.44)$$

Μια ακόμα σημαντική ποσότητα είναι το κέντρο του φορτίου μιας συνάρτησης Wannier που ορίζεται από τον διαγώνιο τελεστή θέσης δηλαδή από την εξίσωση (4.39) και για  $\mathbf{R} = 0$  έχουμε:

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \langle w_{n0} | \mathbf{r} | w_{n0} \rangle = \mathbf{A}_{n0} \quad (5.45)$$

δηλαδή είναι η μέση τιμή της σύνδεσης Berry στην ζώνη Brillouin όπως φαίνεται από την εξίσωση (5.44):

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) d^3k = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \langle u_{n\mathbf{k}} | i \nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle d^3k \quad (5.46)$$

το οποίο σε 1D γίνεται:

$$\bar{x}_n = \frac{\alpha}{(2\pi)} \int_0^{2\pi/\alpha} \langle u_{n\mathbf{k}} | i \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle dk = \alpha \frac{\varphi_n}{2\pi} \quad (5.47)$$

Αυτό σημαίνει ότι το κέντρο του φορτίου της συνάρτησης Wannier (Wannier Charge Center, WCC) είναι η φάση Berry που σχετίζεται με την ζώνη  $n$ . Στην περίπτωση που εργαζόμαστε με HWF έχουμε:

$$\bar{x}_n(k_y, k_z) = \langle n; 0, k_y, k_z | \hat{r} | n; 0, k_y, k_z \rangle = \frac{\alpha_x}{(2\pi)} \int_{-\frac{\pi}{\alpha_x}}^{\frac{\pi}{\alpha_x}} A(k_x, k_y, k_z) dk_x \quad (5.48)$$

Επομένως σε αυτή την περίπτωση έχουμε ένα Hybrid Wannier charge center ενός 1D συστήματος που κάνει couple με τις παραμέτρους  $(k_x, k_y)$ .

### 5.4.2 Πολλαπλές ζώνες

Σε αυτή την περίπτωση αρχικά υποθέτουμε ότι έχουμε διαλέξει, μέσω του μηχανισμού που έχει αναλυθεί παραπάνω, τα περιοδικά μέρη των συναρτήσεων Bloch  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  που είναι ομαλές συναρτήσεις του  $\mathbf{k}$  και συνδέονται με τις πραγματικές συναρτήσεις Bloch μέσω ενός μοναδιακού μετασχηματισμού. Τότε το δυναμικό και η καμπυλότητα Berry ορίζονται ως εξής:

$$A_{mn,\mu}(\mathbf{k}) = \langle u_{m\mathbf{k}} | i \partial_{\mu} u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (5.49)$$

και

$$\Omega_{mn,\mu\nu}(\mathbf{k}) = \partial_{\mu} A_{mn,\nu}(\mathbf{k}) - \partial_{\nu} A_{mn,\mu}(\mathbf{k}) = i \langle \partial_{\mu} u_{m\mathbf{k}} | \partial_{\nu} u_{n\mathbf{k}} \rangle - i \langle \partial_{\nu} u_{m\mathbf{k}} | \partial_{\mu} u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (5.50)$$

Επίσης είναι χρήσιμο να ορίσουμε τα ίχνη των πινάκων:

$$\text{Tr}[A_{\mu}(\mathbf{k})] = \sum_n A_{nn,\mu}(\mathbf{k}) \quad (5.51)$$

και

$$\text{Tr}[\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{k})] = \sum_n \Omega_{nn,\mu\nu}(\mathbf{k}) \quad (5.52)$$

όπου το άθροισμα είναι πάνω σε μία περιοχή  $J$  ζωνών του manifold. Αυτά τα ίχνη συμπεριφέρονται όμοια με τις ποσότητες Berry που ορίσαμε στην περίπτωση των απομονωμένων ζωνών. Για μία κλειστή διαδρομή  $C$  στο χώρο των  $\mathbf{k}$  μπορούμε να ορίσουμε την ολική φάση Berry ως εξής:

$$\varphi_{\text{tot}} = \oint_C \text{Tr}[\mathbf{A}(\mathbf{k})]d\mathbf{k} = \int_S \text{Tr}[\Omega(\mathbf{k})]d\mathbf{S} \quad (5.53)$$

Σε αυτή την περίπτωση επίσης μετασχηματίζεται η σύνδεση και καμπυλότητα Berry κάτω από τον μετασχηματισμό βαθμίδας που χρησιμοποιούμε για να πάρουμε τις ομαλές κυματοσυναρτήσεις, οπότε έχουμε αντίστοιχα:

$$\tilde{A}_{\mu,mn} = (U^\dagger A_\mu U)_{mn} + (U^\dagger i\partial_\mu U)_{mn} \quad (5.54)$$

και

$$\tilde{\Omega}_{mn,\mu\nu} = \Omega_{mn,\mu\nu} - i[A_\mu, A_\nu]_{mn} \quad (5.55)$$

Σε 2D ζώνες Brillouin ή σε 2D cut της 3D ζώνης Brillouin μπορούμε να ορίσουμε έναν αριθμό που ονομάζεται Chern number όπου για την περίπτωση μιας απομονωμένης ζώνης ισούται με:

$$C_\gamma = \frac{1}{2\pi} \int_{\text{BZ}} d^2\mathbf{k} F_\gamma(\mathbf{k}) \quad (5.56)$$

όπου

$$\mathbf{F} = \nabla_{\mathbf{k}} \wedge \mathbf{A}(\mathbf{k})$$

και  $\gamma$  είναι η συνιστώσα που είναι κάθετη στη 2D επιφάνεια.

## 5.5 $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτο

Έστω ότι έχουμε μία 1D bulk-gapped Χαμιλτονιανή  $H(x)$  η οποία παραμετροποιείται από μία κυκλική παράμετρο  $t$  ( $H[t+T] = H[t]$ ) και για την οποία ισχύει ότι:

$$H[-t] = \vartheta H[t] \vartheta^{-1} \quad (5.57)$$

όπου  $\vartheta$  είναι ο τελεστής αντιστροφής χρόνου. Η παραπάνω περιγραφή είναι ισοδύναμη με μία αδιαβατική κυκλική μεταβολή όπου το  $t$  μπορεί να είναι ο χρόνος ή κάποια άλλη παράμετρος. Η εξίσωση (5.57) είναι η συνθήκη που εξασφαλίζει ότι η Χαμιλτονιανή  $H(x)$  είναι T-invariant στα σημεία  $t=0$  και  $t=T/2$ ,

ενώ η συμμετρία  $\theta$  σπάει στις ενδιαμεσες τιμές της παραμέτρου. Αν επίσης περιοριστούμε στο να έχουμε μοναδιαία περίοδο, τότε οι ιδιοκαταστάσεις μπορεί να περιγραφούν από τα περιοδικά μέρη  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  των καταστάσεων Bloch. Στα  $t=0$  και  $t=T/2$  η Χαμιλτονιανή είναι αναλλοίωτη κάτω από την αντιστροφή χρόνου και οι ιδιοκαταστάσεις σχηματίζουν ζεύγη Kramer που είναι εκφυλισμένα στα σημεία  $k=0$  και  $k=\pi$ .

Αφού το σύστημα είναι περιοδικό στα  $\mathbf{k}$  και στο  $t$  οι συναρτήσεις  $u_{n\mathbf{k}}$  είναι ορισμένες σε έναν τόρο. Επίσης, το σύστημα πρέπει να είναι αναλλοίωτο κάτω από μετασχηματισμούς βαθμίδας της μορφής:

$$|\tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_m U_{mn} |u_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (5.58)$$

όπου το  $U(\mathbf{k},t)$  εκφράζει την ελευθερία μετασχηματισμού βαθμίδας που υπάρχει στο σύστημα. Χρησιμοποιούμε έναν μετασχηματισμό βαθμίδας που είναι συνεχής στον μισό τόρο  $t \in [0, T/2]$  και ο οποίος ακολουθεί την  $T$  συμμετρία στα  $t=0$  και  $t=T/2$ . Έτσι έχουμε:

$$\begin{aligned} |u_{\alpha,-\mathbf{k}}^I\rangle &= -e^{i\chi_{\alpha,\mathbf{k}}\theta} |u_{\alpha,\mathbf{k}}^II\rangle \\ |u_{\alpha,-\mathbf{k}}^II\rangle &= e^{i\chi_{\alpha,-\mathbf{k}}\theta} |u_{\alpha,\mathbf{k}}^I\rangle \end{aligned} \quad (5.59)$$

όπου οι κατειλημμένες καταστάσεις  $n=1,\dots,N$  συμβολίζονται χρησιμοποιώντας τα ζεύγη  $\alpha=1,\dots,N/2$  και τα στοιχεία I και II του κάθε ζεύγους. Τότε η σύνδεση Berry

$$A(\mathbf{k}) = i \sum_n \langle u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle$$

χωρίζεται σε δύο μέρη:

$$A(\mathbf{k}) = A^I(\mathbf{k}) + A^{II}(\mathbf{k}) \quad (5.60)$$

όπου:

$$A^S(\mathbf{k}) = i \sum_n \langle u_{\alpha\mathbf{k}}^S | \partial_{\mathbf{k}} | u_{\alpha\mathbf{k}}^S \rangle \quad (5.61)$$

και  $S=I,II$ . Αν διαλέξουμε ένα μετασχηματισμό βαθμίδας που ικανοποιεί τους περιορισμούς στα σημεία  $t=0$  και  $T/2$  και που είναι ομαλός στα ενδιάμεσα σημεία  $t$ , τότε οι “μερικές πολώσεις”:

$$P_{\rho}^S = \frac{1}{2\pi} \oint d\mathbf{k} A^S(\mathbf{k}) \quad (5.62)$$

ορίζονται έτσι ώστε το άθροισμά τους να ισούται με την ολική πόλωση:

$$P_\rho = \frac{1}{2\pi} \oint dk A(k) = P_\rho^I + P_\rho^{II} \quad (5.63)$$

Η ολική πόλωση ορίζεται μόνο modulo ενός ακεραίου κάτω από έναν γενικό  $U(N)$  μετασχηματισμό βαθμίδας, ενώ οι μερικές πολώσεις δεν είναι αναλλοίωτες κάτω από μετασχηματισμούς βαθμίδας. Μία ποσότητα που είναι αναλλοίωτη κάτω από μετασχηματισμούς βαθμίδας είναι η αλλαγή στην ολική πόλωση κατά τη διάρκεια μιας κυκλικής αδιαβατικής μεταβολής της Χαμιλτονιανής:

$$P_\rho(T) - P_\rho(0) = C \quad (5.64)$$

όπου  $C$  είναι ο πρώτος Chern number, δηλαδή ένα τοπολογικό αναλλοίωτο που είναι ακέραιος αριθμός που είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετακινούνται στο σύστημα σε ένα κύκλο μιας μεταβολής. Για μία μεταβολή που είναι αναλλοίωτη κατά την αντιστροφή χρόνου, το  $C$  πρέπει να ισούται με 0.

Για να περιγράψουμε το  $\mathbb{Z}_2$  αναλλοίωτο ενός  $T$ -συμμετρικού συστήματος πρέπει να ορίσουμε ομοίως την πόλωση αντιστροφής χρόνου:

$$P_\vartheta = P_\rho^I - P_\rho^{II} \quad (5.65)$$

Τότε το τοπολογικό αναλλοίωτο  $\mathbb{Z}_2$  ορίζεται ως:

$$\Delta = P_\vartheta(T/2) - P_\vartheta(0) \text{ mod } 2 \quad (5.66)$$

### 5.5.1 Μοντελοποίηση σε όρους των Wannier Charge Centers (WCC)

Θέλουμε να γράψουμε την

$$\Delta = P_\vartheta(T/2) - P_\vartheta(0) \text{ mod } 2$$

χρησιμοποιώντας τα WCC. Από τον ορισμό των συναρτήσεων Wannier για 1D.

$$|Rn\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk e^{-ik(R-x)} |u_{nk}\rangle \quad (5.67)$$

Τα WCC  $\bar{x}_n$  ορίζεται ως  $\bar{x}_n = \langle 0n | \hat{x} | 0n \rangle$ , ή όπως έχουμε δείξει:

$$\bar{x}_n = \frac{i}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \langle u_{nk} | \partial_k | u_{nk} \rangle$$

Αν δεν έχουμε μία απομονωμένη ζώνη, τότε το κάθε WCC δεν είναι αναλλοίωτη ποσότητα κάτω από έναν μετασχηματισμό βαθμίδας, όμως το άθροισμά τους στην μοναδιαία κυψελίδα είναι αναλλοίωτο. Στην περίπτωση μας θα χρησιμοποιήσουμε τον μετασχηματισμό βαθμίδας που ορίσαμε στην εξίσωση (5.5) και

θα κατασκευάσουμε τις συναρτήσεις Wannier  $\langle R\alpha, S \rangle$  εισάγοντας το  $|\mu_{\alpha k}^S\rangle$  στον ορισμό 5.67. Σε αυτόν τον μετασχηματισμό βαθμίδας ισχύει:

$$\bar{x}_{\alpha}^I = \bar{x}_{\alpha}^{II} \text{ mod } 1 \quad (5.68)$$

όπως προκύπτει από τις εξισώσεις 5.5, 5.67 και την εξίσωση συνέχειας έχουμε:

$$\chi_{\alpha, -\pi} = \chi_{\alpha, \pi} + 2\pi m \quad (5.69)$$

όπου  $m$  είναι ένας ακέραιος. Αφού επίσης έχουμε απαιτήσει ο μετασχηματισμός βαθμίδας να είναι συνεχής για  $t \in [0, T/2]$  μπορούμε να παρακολουθήσουμε την εξέλιξη των WCC στο ημικύκλιο. Αν επίσης λάβουμε υπόψιν ότι:

$$\sum_{\alpha} \bar{x}_{\alpha}^S = \frac{1}{2\pi} \oint_{\text{BZ}} A^S$$

για  $S=I, II$  η εξίσωση 5.66 παίρνει την μορφή:

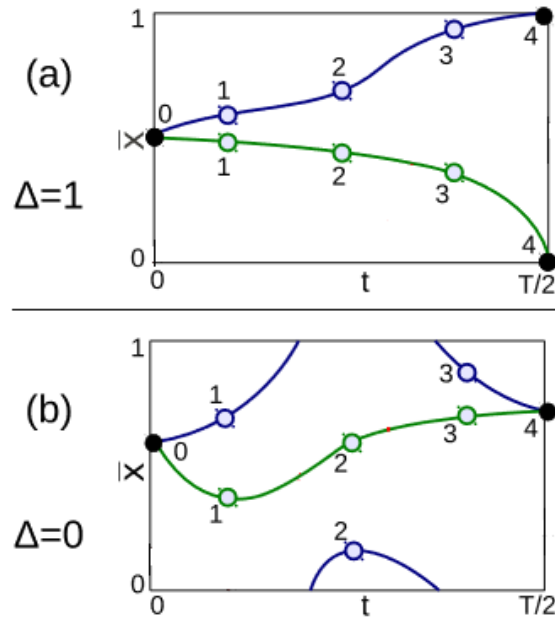
$$\Delta = \sum_{\alpha} [\bar{x}_{\alpha}^I(T/2) - \bar{x}_{\alpha}^{II}(T/2)] - \sum_{\alpha} [\bar{x}_{\alpha}^I(0) - \bar{x}_{\alpha}^{II}(0)] \quad (5.70)$$

Αφού υπόθετουμε ότι ο μετασχηματισμός βαθμίδας είναι ομαλός, η εξέλιξη των WCC θα είναι επίσης ομαλή. Επίσης το  $\Delta$  είναι mod-2 ποσότητα και είναι το αναλλοίωτο  $\mathbb{Z}_2$ . Αν ο μετασχηματισμός βαθμίδας όμως σπάει την  $T$  συμμετρία ή δεν είναι συνεχής στον μισό κύκλο, τότε η ποσότητα  $\Delta$  δεν αποτελεί τοπολογικό αναλλοίωτο. Μία ασυνέχεια στον μετασχηματισμό βαθμίδας στο μισό κύκλο μπορεί να αλλάξει το  $\Delta$  κατά 1, οπότε η ιδιότητα mod 2 χάνεται. Το σπάσιμο της συμμετρίας  $T$  από την επιλογή του μετασχηματισμού βαθμίδας σημαίνει ότι δεν υπάρχει εκφυλισμός μεταξύ των WCC στα  $t=0$  και  $t=T/2$ . Τότε το  $\Delta$  μπορεί να πάρει και μη ακέραιες τιμές. Αυτό σημαίνει ότι προκειμένου να υπολογίσουμε το  $\mathbb{Z}_2$  πρέπει να διαλέξουμε ένα μετασχηματισμό βαθμίδας που ικανοποιεί την  $T$ -invariance και είναι συνεχές στον μισό τόρο. Ο μετασχηματισμός βαθμίδας όμως που διαλέγουμε στα 1D maximally localized WFs σε κάθε  $t$  έχει τις ιδιότητες αυτές, αν οι WF είναι ομαλές συναρτήσεις των  $t$ . Από τη στιγμή που ορίζουμε μία τέτοια επιλογή μετασχηματισμού βαθμίδας, είναι μετά εύκολο να υπολογίσουμε το τοπολογικό αναλλοίωτο  $\mathbb{Z}_2$ . Από την εξίσωση (5.67) συμπεραίνουμε ότι το  $\mathbb{Z}_2$  μπορεί να υπολογιστεί εξετάζοντας αν τα WCC αλλάζουν μεταξύ τους στα σημεία  $t=0$  και  $t=T/2$ .

### 5.5.2 Εξετάζοντας τις θέσεις των WCC

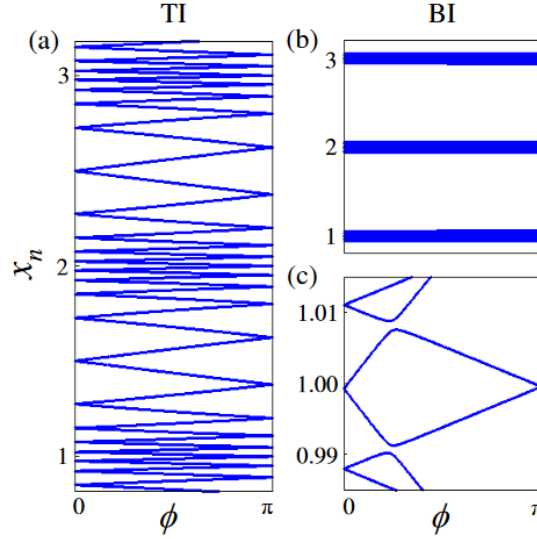
Ας θεωρήσουμε ότι έχουμε δύο κατελλημένες ζώνες όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.





**Εικόνα 5.5 :** Εξέλιξη των WCC vs.  $t$  κατά τη διάρκεια μιας αδιαβατικής μεταβολής [47]

Η μπλε και πράσινη γραμμή δείχνουν την εξέλιξη των δύο WCC από το  $t_0$  μέχρι το  $t_4(=T/2)$ . Παρατηρούμε ότι τα WCC αλλάζουν ζεύγη (δηλαδή δύο ζώνες που ανήκουν στα ίδια ζεύγη Kramer στο  $t=0$  δεν ενώνονται πάλι στο  $t=T/2$ ). Τότε έχουμε  $\Delta=1$ . Αν όμως τα WCC ενώνονται στο  $t=T/2$  βλέπουμε ότι  $\Delta=0$ . Αν έχουμε πρόσβαση στη συνεχή εξέλιξη των WCC συναρτήσει του  $t$  τότε αυτή η μέθοδος λειτουργεί για οποιονδήποτε αριθμό κατειληγμένων ζωνών. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 5.6 :** Εξέλιξη των centers των 1D Wannier functions  $x_n$ . (a) Στο TI (τοπολογικός μονωτής) τα centers αλλάζουν ζεύγη (b) Στο BI (συννηθισμένος μονωτής) τα κέντρα είναι σταθερά. (c) Αν ζουμάρουμε στο BI παρατηρούμε ότι τα κέντρα μετακινούνται, αλλά δεν αλλάζουν ζεύγη. [46]

Οι ζώνες είτε αλλάζουν ζεύγη από το  $t=0$  ως το  $t=T/2$  ( $\varphi=0$  ως  $\varphi=\pi$  στο συμβολισμό τους) είτε όχι.

### 5.5.3 Εφαρμογή σε 2D και 3D T-αναλλοίωτους μονωτές

Η διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως για 1D σύστημα είναι το ανάλογο για έναν 2D T-αναλλοίωτο μονωτή. Σε αυτήν την περίπτωση η Χαμιλτονιανή υπακούει στον περιορισμό:

$$H(-\mathbf{k}) = \vartheta^{-1}H(\mathbf{k})\vartheta. \quad (5.71)$$

Έστω  $\mathbf{k} = \sum_i k_i \mathbf{b}_i / 2\pi$  όπου  $\mathbf{b}_1$  και  $\mathbf{b}_2$  είναι τα θεμελιώδη πλεγματικά διανύσματα του αντίστροφου χώρου. Τότε τα  $k_1$  και  $k_2$  παίζουν το ρόλο των  $k$  και  $t$  αντίστοιχα. Όπως η  $H(k,t)$  χαρακτηρίζει την T συμμετρία της  $H(x)$  στα σημεία  $t=0$  και  $T/2$ , έτσι η  $H(k_1, k_2)$ , που μπορεί να θεωρηθεί ως μια Χαμιλτονιανή  $H(x_1)$  ενός φανταστικού 1D συστήματος για έναν δεδομένο  $k_2$  είναι T-αναλλοίωτη στα  $k_2=0$  και  $\pi$ . Οι συναρτήσεις Wannier αυτού του 1D συστήματος είναι οι hybrid Wannier συναρτήσεις. Το τοπολογικό αναλλοίωτο

$Z_2$  του 2D συστήματος μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέθοδο που αναλύσαμε προηγουμένως.

Η τοπολογική φάση ενός 3D T-συμμετρικού μονωτή περιγράφεται από έναν ισχυρό τοπολογικό δείκτη  $\nu_0$  και τρεις ασθενείς δείκτες  $\nu_1, \nu_2$  και  $\nu_3$ . Έστω  $\mathbf{k} = \sum_i k_i \mathbf{b}_i / 2\pi$ . Τότε έχουμε οκτώ T-αναλλοίωτα σημεία  $\Gamma_{(n_1, n_2, n_3)}$  όπου  $n_i = 0$  ή 1 δηλώνει τα  $k_i = 0$  και  $\pi$  αντίστοιχα. Αυτά τα οκτώ σημεία μπορούμε να τα σκεφτούμε ως κορυφές ενός παραλληλεπίπεδου στον αντίστροφο χώρο του οποίου οι έξι επιφάνειές του είναι οι  $n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 0, n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1$ . Σε κάθε μία από τις έξι επιφάνειες η Χαμιλτονιανή  $H(\mathbf{k})$ , είναι συνάρτηση δύο μεταβλητών  $k$  και μπορεί να θεωρηθεί σαν Χαμιλτονιανή ενός φανταστικού 2D T-αναλλοίωτου συστήματος στο οποίο ισχύει η ανάλυση που κάναμε στην προηγούμενη παράγραφο. Οι τρεις ασθενείς δείκτες ορίζονται ως τα  $Z_2$  αναλλοίωτα στις τρεις επιφάνειες  $n_1, n_2$  και  $n_3$ . Αυτοί οι δείκτες εξαρτώνται από την επιλογή των διανυσμάτων του αντίστροφου χώρου. Ο ισχυρός δείκτης  $\nu_0$  είναι το άθροισμα (mod 2) των  $Z_2$  αναλλοίωτων των  $n_j = 0$  και  $n_j = 1$  επιφανειών για οποιοδήποτε από τα  $j$ . Είναι και αυτός μία  $Z_2$  ποσότητα η οποία όμως είναι ανεξάρτητη της επιλογής των διανυσμάτων του αντίστροφου χώρου.

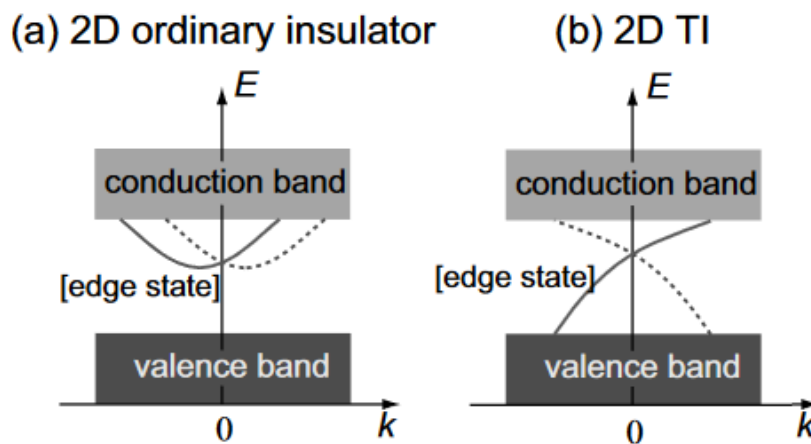
Επομένως, η τοπολογική ταξινόμηση για ένα 3D σύστημα δίνεται από τους δείκτες  $\nu_0; (\nu_1 \nu_2 \nu_3)$  και μπορεί να υπολογιστεί με βάση την παραπάνω ανάλυση για κάθε μία από τις έξι επιφάνειες στην 3D ζώνη Brillouin. Συνήθως οι συμμετρίες του συστήματος, όπως η περιστροφή του συστήματος γύρω από έναν άξονα, παίζουν ρόλο στον υπολογισμό του  $Z_2$ .

## 5.6 Επιφανειακές καταστάσεις

Τι θα συμβεί στην επιφάνεια δύο υλικών με διαφορετική τοπολογία; Η απάντηση είναι εντυπωσιακή. Θα έχουμε τη δημιουργία αγώγιμων χειραλικών καταστάσεων, δηλαδή θα έχουμε ροή φορτίου μόνο κατα μία κατεύθυνση. Αυτό συμβαίνει γιατί όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, αν δύο Χαμιλτονιανές που αντιστοιχούν σε σύστημα με ενεργειακό χάσμα ανήκουν σε διαφορετικές τοπολογικές κλάσεις, τότε για να μετασχηματιστούν η μία στην άλλη πρέπει να κλείσει το ενεργειακό χάσμα. Πιο αναλυτικά:

Οι τοπολογικοί μονωτές είναι μη μαγνητικοί μονωτές στο bulk, οι οποίοι όμως έχουν επιφανειακές καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Στους τοπολογικούς μονωτές υποθέτουμε συμμετρία αντιστροφής χρόνου. Οι επιφανειακές καταστάσεις τότε αποτελούνται από ζεύγη καταστάσεων τα οποία έχουν αντίθετα spin, διαδίδονται προς αντίθετες κατευθύνσεις και είναι εκφυλισμένες από το θεώρημα του Kramer. Όπως έχουμε πει, οποιοσδήποτε μη μαγνητικός μονωτής μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο κατηγορίες, είτε θα είναι

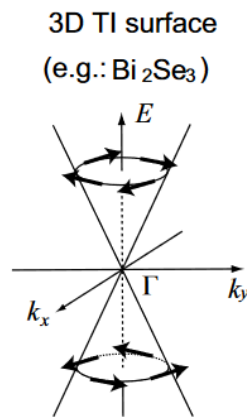
συνήθης μονωτής, είτε τοπολογικός και η ταξινόμηση γίνεται χρησιμοποιώντας το τοπολογικό αναλλοίωτο  $\mathbb{Z}_2$ . Οι μη μαγνητικοί μονωτές χωρίς σύζευξη σπιν-τροχιάς είναι συνήθεις μονωτές και όταν η σύζευξη σπιν-τροχιάς γίνεται ισχυρή τότε αυτοί οι μονωτές μπορεί να γίνουν τοπολογικοί μονωτές. Γι' αυτό οι επιφανειακές καταστάσεις στους τοπολογικούς μονωτές προκύπτουν από την σύζευξη σπιν-τροχιάς. Η εξήγηση είναι η εξής: Η σύζευξη σπιν-τροχιάς λειτουργεί σαν ένα μαγνητικό πεδίο που εξαρτάται από το σπιν και έτσι προκύπτει ένα χβαντικό σπιν φαινόμενο Hall στο οποίο οι επιφανειακές καταστάσεις αποτελούνται από καταστάσεις που διαδίδονται αντίθετα με αντίθετα σπιν. Αυτές οι επιφανειακές καταστάσεις λέγονται ελικοειδής. Είναι εκφυλισμένες λόγω του θεωρήματος Kramer και αυτά τα εκφυλισμένα ζεύγη ονομάζονται ζεύγη Kramer. Το ενδιαφέρον σε αυτές τις καταστάσεις είναι ότι οποιαδήποτε διαταραχή που είναι συμμετρική ως προς την αντιστροφή χρόνου δεν μπορεί να ανοίξει ένα χάσμα, δηλαδή το  $\mathbb{Z}_2$  δεν μπορεί να αλλάξει συνεχώς όταν συμβαίνει μία μη μαγνητική διαταραχή, οπότε το σύστημα παραμένει τοπολογικός μονωτής ακόμα και κατά την παρουσία μιας διαταραχής. Αυτή η “ανθεκτικότητα” του τοπολογικού μονωτή ενάντια στις διαταραχές λέγεται τοπολογική προστασία. Για να δούμε τις διαφορές στις επιφανειακές καταστάσεις μεταξύ ενός συνήθους και ενός τοπολογικού μονωτή θεωρούμε μία επιφάνεια ενός 2D συστήματος. Λόγω της μεταφορικής συμμετρίας ο κυματριθμός  $k$  είναι καλός χβαντικός αριθμός. Έχουμε τότε το παρακάτω σχήμα:



**Εικόνα 5.7 :** Επιφανειακές καταστάσεις για: (a) ένα συνήθη 2D μονωτή και (b) έναν τοπολογικό μονωτή. [49]

Η διαφορά μεταξύ ενός συνήθους και ενός τοπολογικού μονωτή είναι η εξής: Παρατηρούμε πως συνδέονται οι επιφανειακές καταστάσεις με τις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους του bulk. Στους συνήθεις μονωτές και οι δύο πλευρές της διασποράς των επιφανειακών καταστάσεων ενώνονται στην ίδια ζώνη του bulk, ενώ στους τοπολογικούς μονωτές συνδέονται μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας. Από τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου οι επιφανειακές καταστάσεις είναι συμμετρικές ως προς το  $k=0$ , εκφυλισμένες από το θεώρημα του Kramer και έχουν αντίθετα σπιν. Από τις παραπάνω εικόνες φαίνεται ότι η μία εικόνα δεν μπορεί να μετασχηματιστεί στην άλλη χωρίς να κλείσει το ενεργειακό χάσμα, συνεπώς οι δύο αυτοί μονωτές ανήκουν σε διαφορετικές τοπολογικές φάσεις. Αυτές οι δύο εικόνες δείχνουν την πιο απλή περίπτωση των επιφανειακών καταστάσεων. Σε οποιαδήποτε όμως περίπτωση μπορούμε να δούμε αν οι επιφανειακές καταστάσεις ανήκουν σε συνήθη ή τοπολογικό μονωτή μετρώντας τα ζεύγη Kramer στην ενέργεια Fermi. Άρτιος αριθμός ζευγών Kramer αντιστοιχεί σε συνήθη μονωτή ενώ περιττός σε τοπολογικό. Στην εικόνα 5.7 (a) ο αριθμός των ζευγών Kramer είναι είτε δύο είτε μηδέν και εξαρτάται από το που βρίσκεται η ενέργεια Fermi μέσα στο χάσμα, ενώ στην εικόνα 5.7 (b) ο αριθμός των ζευγών Kramer είναι ίσος με ένα. Συνεπώς ο πρώτος είναι ένας συνήθης μονωτής και ο δεύτερος τοπολογικός.

Μία τυπική μορφή των επιφανειακών καταστάσεων σε έναν 3D τοπολογικό μονωτή είναι ένας κώνος Dirac, ο οποίος παρατηρείται σε υλικά όπως το  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  όπως θα δούμε στη συνέχεια. Στην επιφάνεια (111) του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  η επιφάνεια Fermi περικυκλώνει το σημείο  $\Gamma$ . Η διασπορά των επιφανειακών καταστάσεων είναι γραμμική ως προς το κυματάρθρο  $k$  όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 5.8 :** Κώνος Dirac των επιφανειακών καταστάσεων των 3D τοπολογικών μονωτών.

Οι ενεργειακές καταστάσεις που παρατηρούμε στα πειράματα σχηματίζουν μία μονή επιφάνεια Fermi γύρω από το σημείο  $\Gamma$  και αυτές οι επιφανειακές καταστάσεις σχηματίζουν έναν κώνο Dirac.

## 5.7 Spin-Texture

Ο έλεγχος και η χρήση του spin παίζει σημαντικό ρόλο στην σπιντρονική και σε μαγνητικές συσκευές. Συστήματα που έχουν έναν “εσωτερικός έλεγχος” του spin αποτελούν συστήματα στα οποία μπορούμε να ελέγξουμε το spin. Ένα παράδειγμα τέτοιου συστήματος είναι ένας τοπολογικός μονωτής που έχει μη τετριμμένο τοπολογικό αναλλοίωτο  $\mathbb{Z}_2$ . Η σύζευξη spin-τροχιάς παίζει σημαντικό ρόλο στους τοπολογικούς μονωτές και έχει ως αποτέλεσμα το spin και η στροφορμή να είναι άμεσα συνδεδεμένα και να σχηματίζουν ένα spin-texture στο χώρο των ορμών. Για διαφορετικές τοπολογικές φάσεις το spin-texture είναι επίσης διαφορετικό. Οι επιφανειακές καταστάσεις των τοπολογικών μονωτών προτιμούν μία συγκεκριμένη κατεύθυνση στο spin τους (spin+τροχιά) η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σπιντρονικές συσκευές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι στην διεύθυνση (111) $z$  έχει επιφανειακές καταστάσεις των οποίων το spin είναι “κλειδωμένο” κάθετα στη κατεύθυνση της ορμής. Όμως μπορεί να έχουμε διαφορετικά spin textures στις επιφανειακές καταστάσεις που είναι εντοπισμένες σε διαφορετικές συνοριακές επιφάνειες, όπως θα δούμε στη συνέχεια. Το spin texture υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\mathbf{S}(\mathbf{k}_{||}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{ImTr}[\mathbf{s}G_s(\mathbf{k}_{||}, \omega + i\eta)]/A(\mathbf{k}_{||}, \omega) \quad (5.72)$$

όπου  $\sigma$  οι πίνακες Pauli,  $G_s$  είναι οι επιφανειακές συναρτήσεις Green και  $A(\mathbf{k}_{||}, \omega) = \mathbf{S}(\mathbf{k}_{||}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{ImTr}[G_s(\mathbf{k}_{||}, \omega + i\eta)]$

Τα τοπολογικά αναλλοίωτα και τις παραπάνω ιδιότητες μπορούμε να τα υπολογίσουμε χρησιμοποιώντας το open-source package: Wannier Tools. [48]

## 5.8 Αποτελέσματα με βάση DFT υπολογισμούς

### 5.8.1 Wannier Tools

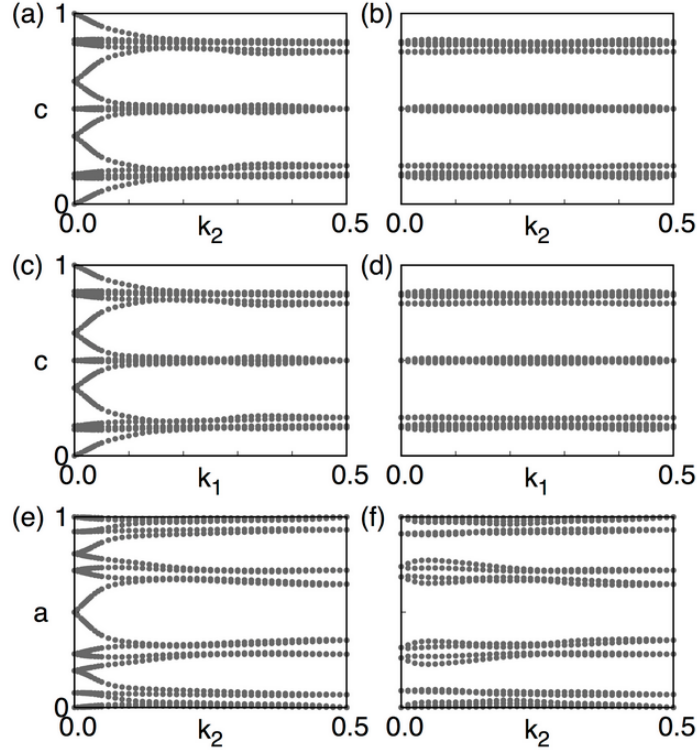
Το Wannier Tools είναι ένα λογισμικό ανοικτού κώδικα που χρησιμοποιείται για τη μελέτη καινοτόμων τοπολογικών υλικών. Ο κώδικας δουλεύει στο περιβάλλον που παράγεται από το Wannier90. Το Wannier Tools μας βοηθάει στο να χαρακτηρίσουμε την τοπολογική φάση ενός υλικού υπολογίζοντας την φάση

Berry σε μία κλειστή διαδρομή στο χώρο των ορμών, την καμπυλότητα Berry σε ένα τμήμα της ζώνης Brillouin κ.α. και επίσης αναγνωρίζει τις θέσεις χαρακτηριστικών σημείων όπως των σημείων Dirac . [52]

### 5.8.2 $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτο

#### **Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Το Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> έχει την 3-fold συμμετρία. Επομένως, αρκεί να υπολογίσουμε μόνο έναν ασθενή  $\mathbb{Z}_2$  δείκτη, για παράδειγμα των  $n_1 = 1$  αφού όλοι οι δείκτες θα ισούνται μεταξύ τους λόγω συμμετρίας. Για να υπολογίσουμε τον ισχυρό δείκτη πρέπει να υπολογίσουμε άλλο ένα  $\mathbb{Z}_2$  αναλλοίωτο, για παράδειγμα το  $n_1 = 0$ . Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται τα αποτελέσματα που πήραμε για την εξέλιξη των WCC από το Wannier Tools.



**Εικόνα 5.9 :** Διαγράμματα των Wannier charge centers για τις έξι Time-reversal αναλλοίωτες επιφάνειες που προκύπτουν από το Wannier Tools . (a)  $k_1=0.0$ , (b)  $k_1=0.5$ ; (c)  $k_2=0.0$ ; (d)  $k_2=0.5$ ; (e)  $k_3=0.0$ , (f)  $k_3 = 0.5$ . Υπολογίστηκαν με το Wannier Tools.

Εδώ χρησιμοποιούμε αντί για το συμβολισμό  $n$  της προηγούμενης παραγράφου τα  $k$ . Δηλαδή, οι 6 επιφάνειες είναι οι  $k_1 = 0, k_1 = 0.5, k_2 = 0.0, k_2 = 0.5, k_3 = 0.0$  και  $k_3 = 0.5$ . Για να υπολογίσουμε τους ασθενείς δείκτες εργαζόμαστε ως εξής:

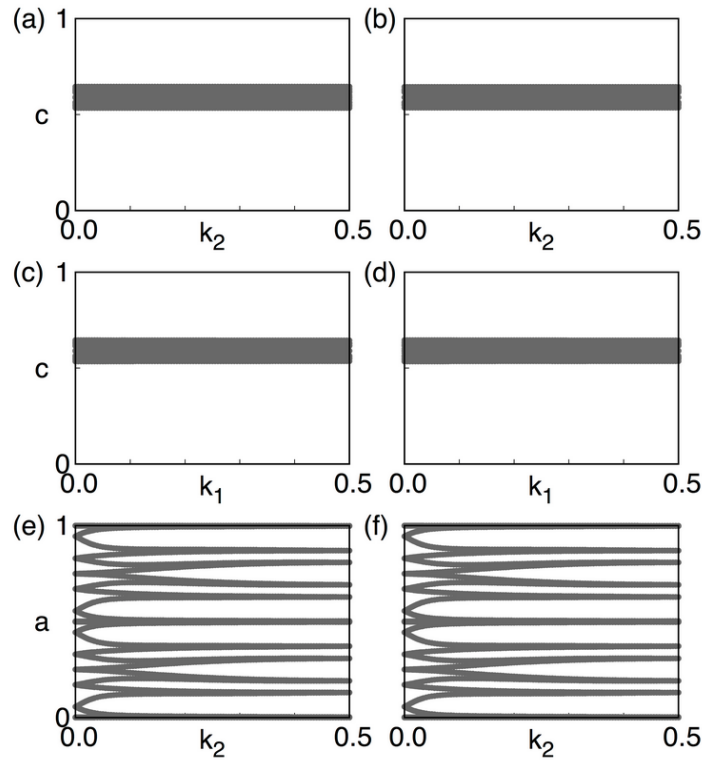
Αρχικά, όπως έχουμε περιγράψει προηγουμένως οι ασθενείς δείκτες δίνονται από τις επιφάνειες  $k_1 = 0.5, k_2 = 0.5$  και  $k_3 = 0.5$ . Σύμφωνα με την παραπάνω εικόνα παρατηρούμε ότι στα διαγράμματα (b), (d) και (f) τα WCC δεν αλλάζουν ζεύγη, οπότε έχουμε  $Z_2 = 0$  σε κάθε επιφάνεια. Συνεπώς, έχουμε  $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = 0$ . Εδώ πρέπει να σημειώσουμε ότι θα αρκούσε ένα διάγραμμα για τον υπολογισμό των ασθενών δεικτών λόγω της 3-fold συμμετρίας του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Για τον υπολογισμό του ισχυρού δείκτη πρέπει να παρατηρήσουμε ένα από τα διαγράμματα (a), (c) και (e). Από το διάγραμμα (a) για παράδειγμα, παρατηρούμε ότι τα WCC αλλάζουν ζεύγη καθώς μετακινούνται από  $k_2 = 0.0$



έως το  $k_2=0.5$ . Συνεπώς, έχουμε  $Z_2 = 1$ . Ο ισχυρός δείκτης τότε ισούται με το άθροισμα των  $Z_2$  αναλοίωντων (mod 2) για τις επιφάνειες  $k_1 = 0.0$  και  $k_1 = 0.5$ , δηλαδή με  $(1+0) \bmod 2=1$ . Άρα η τοπολογική φάση είναι η  $\nu_0; (\nu_1\nu_2\nu_3) = 1; (000)$  και το  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  είναι ισχυρός τοπολογικός μονωτής.

### $\text{MoS}_2 - 1\text{T}'$

Όπως έχουμε δείξει στο προηγούμενο κεφάλαιο το  $\text{MoS}_2 - 1\text{T}'$  είναι μονωτής. Το  $Z_2$  τοπολογικό αναλλοίωτο του 3D bulk συστήματος προκύπτει όπως προηγουμένως, δηλαδή μελετώντας την εξέλιξη των WCC για τις έξι time-reversal επιφάνειες. (a)  $k_1=0.0$ , (b)  $k_1=0.5$ ; (c)  $k_2=0.0$ ; (d)  $k_2=0.5$ ; (e)  $k_3=0.0$ , (f)  $k_3=0.5$ .



**Εικόνα 5.10 :** Διαγράμματα των Wannier charge centers για τις έξι Time-reversal αναλοίωτες επιφάνειες που προκύπτουν από το Wannier Tools . (a)  $k_1=0.0$ , (b)  $k_1=0.5$ ; (c)  $k_2=0.0$ ; (d)  $k_2=0.5$ ; (e)  $k_3=0.0$ , (f)  $k_3 = 0.5$ .. Υπολογίστηκαν με το Wannier Tools.

Οι ασθενείς δείκτες δίνονται από τις επιφάνειες  $k_1 = 0.5, k_2 = 0.5$  και

$k_3 = 0.5$ . Σύμφωνα με την παραπάνω εικόνα παρατηρούμε ότι στα διαγράμματα (b), (d) τα WCC δεν αλλάζουν ζεύγη, ενώ στο διάγραμμα (f) τα WCC αλλάζουν ζεύγη, οπότε έχουμε  $Z_2 = 0$  στις επιφάνειες  $k_1 = 0.5$  και  $k_2 = 0.5$  και  $Z_2 = 1$  στην επιφάνεια  $k_3 = 0.5$ . Για τον υπολογισμό του ισχυρού δείκτη πρέπει να παρατηρήσουμε ένα από τα διαγράμματα (a), (c) και (e). Από το διάγραμμα (a) για παράδειγμα, παρατηρούμε ότι τα WCC δεν αλλάζουν ζεύγη καθώς μετακινούνται από  $k_2 = 0.0$  έως το  $k_2=0.5$ . Συνεπώς, έχουμε  $Z_2 = 0$ . Ο ισχυρός δείκτης τότε ισούται με το άθροισμα των  $Z_2$  αναλοίωντων (mod 2) για τις επιφάνειες  $k_1 = 0.0$  και  $k_1 = 0.5$ , δηλαδή με  $(0+0) \bmod 2=0$ . Άρα η τοπολογική φάση του bulk  $\text{MoS}_2 - 1T'$  είναι η  $\nu_0; (\nu_1\nu_2\nu_3) = 0; (001)$ , οπότε είναι ασθενής τοπολογικός μονωτής.

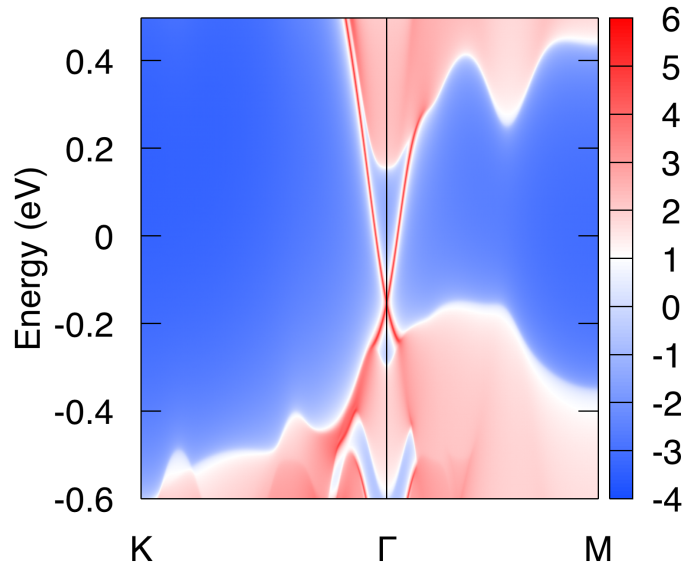
Το Wannier Tools δουλεύει εξίσου καλά και για 2D υλικά. Ένα 2D υλικό είναι 3D υλικό που έχει δομή σε στρώσεις με μηδέν coupling στον άξονα z. Επομένως, οι ρυθμίσεις του Wannier Tools για τα 2D υλικά είναι ίδιες με αυτές για τα 3D υλικά. Παρόλα αυτά, για να δούμε τα αναλλοίωτα πρέπει να λάβουμε υπόψιν τις ιδιότητες στην  $k_z = 0$  επιφάνεια, αφού οι ιδιότητες είναι ίδιες για διαφορετικά  $k_z$  (τότε όπως έχουμε αναλύσει παραπάνω αντιμετωπίζουμε το 2D σύστημα σαν ένα φανταστικό 1D σύστημα).

Σε αυτήν την περίπτωση από την εικόνα 5.10 παρατηρούμε το διάγραμμα (e). Παρατηρούμε ότι τα WCC αλλάζουν ζεύγη καθώς εξελίσσονται από  $k_2=0.0$  έως  $k_2=0.5$ . Συνεπώς, στο 2D σύστημα έχουμε  $Z_2=1$ , δηλαδή έχουμε έναν ισχυρό τοπολογικό μονωτή.

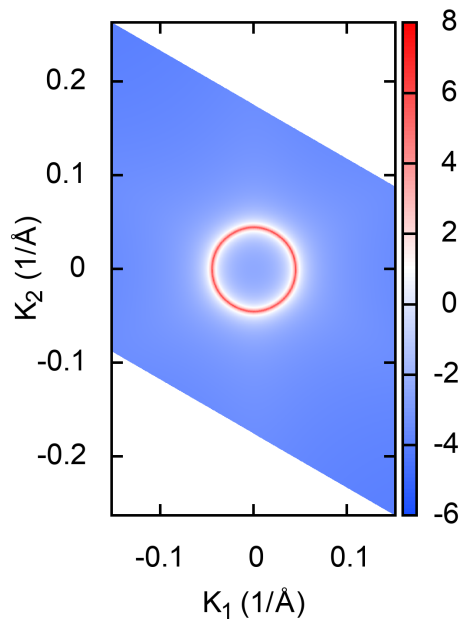
### 5.8.3 Επιφανειακές καταστάσεις

#### $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Από το σχήμα 5.11, παρατηρούμε ότι στο σημείο  $\Gamma$  υπάρχει ένας κώνος Dirac, όπως περιμένουμε και έχουμε εξηγήσει για έναν ισχυρό 3D τοπολογικό μονωτή. Παρατηρούμε επίσης ότι ο κώνος Dirac είναι ελαφρώς ανισοτροπικός και “γέρνει” στο χώρο των ορμών. Επίσης το σχήμα 5.12 δείχνει την τομή της ενέργειας Fermi με τον κώνο Dirac, δηλαδή την επιφάνεια Fermi στο σημείο  $\Gamma$ .



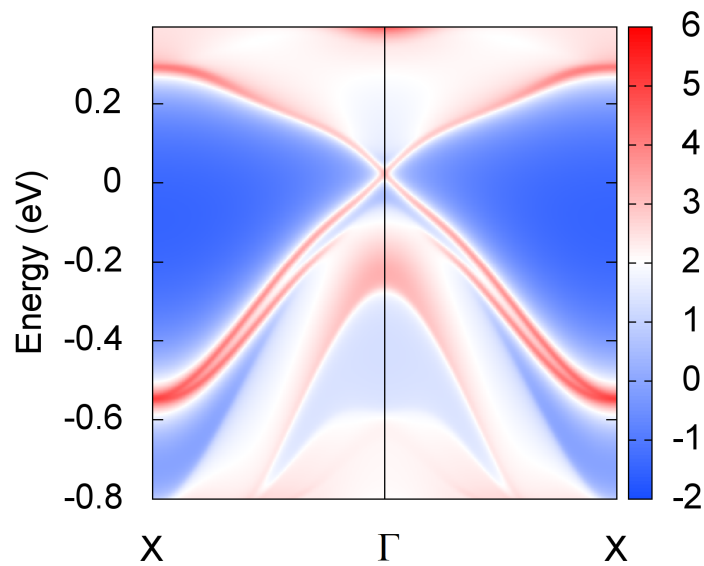
**Εικόνα 5.11 :** Φάσμα των επιφανειακών καταστάσεων του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  στην επιφάνεια (0001) που υπολογίστηκε με το Wannier Tools. Το κόκκινο χρώμα χρησιμοποιείται για να δηλώσει τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, ενώ το μπλε για το ενεργειακό χάσμα. Παρατηρούμε ότι σχηματίζεται ένας κώνος Dirac και το ενεργειακό χάσμα κλείνει στο σημείο  $\Gamma$ .



**Εικόνα 5.12 :** Επιφάνεια Fermi του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  που υπολογίστηκε με το Wannier Tools.

## MoS<sub>2</sub>-1T'

Από το σχήμα 5.13, παρατηρούμε και πάλι ότι στο σημείο  $\Gamma$  υπάρχει ένας κώνος Dirac, όπως περιμένουμε και έχουμε εξηγήσει για έναν ισχυρό 2D τοπολογικό αγωγό. Παρατηρούμε όμως ότι ο κώνος αυτός είναι συμμετρικός σε αντίθεση με τον κώνο του Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.



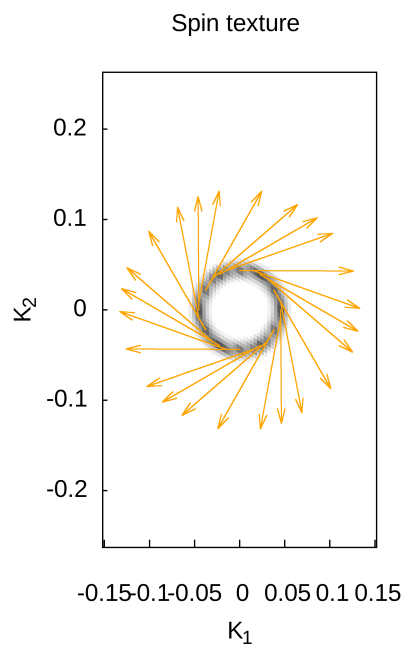
**Εικόνα 5.13 :** Φάσμα των επιφανειακών καταστάσεων του MoS<sub>2</sub> στην επιφάνεια (100) που υπολογίστηκε με το Wannier Tools. Το κόκκινο χρώμα χρησιμοποιείται για να δηλώσει τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, ενώ το μπλε για το ενεργειακό χάσμα. Παρατηρούμε ότι σχηματίζεται ένας κώνος Dirac και το ενεργειακό χάσμα κλείνει στο σημείο  $\Gamma$ .

### 5.8.4 Spin Texture

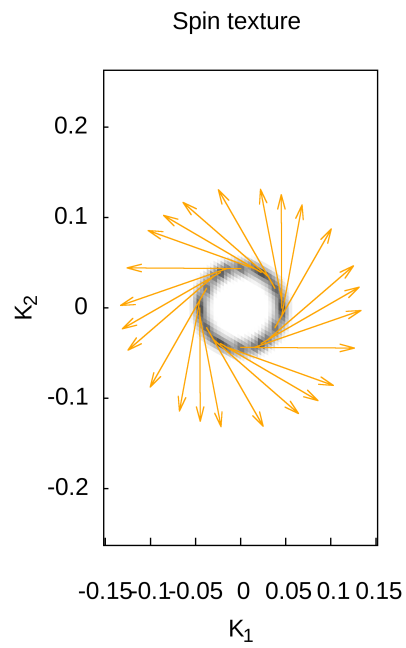
#### Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, διαφορετικά spin textures είναι εντοπισμένα σε διαφορετικές συνοριακές επιφάνειες (καθώς η ορμή αποφασίζει το spin). Κοντά στο σημείο  $\Gamma$ , έχουμε δύο επιφανειακές καταστάσεις που είναι εντοπισμένες στις πάνω και κάτω επιφάνειες του Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> που έχουν διαφορετική

ελιχότητα στα σπιν. Όπως παρατηρούμε από τα διάγραμμα 5.14-5.15, το πάνω μέρος του κώνου Dirac έχει αριστερόστροφο spin-orbit texture ενώ το κάτω μέρος του κώνου Dirac έχει δεξιόστροφο. Τα σπιν επίσης βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με τη συνιστώσα  $s_z$  να είναι αμελητέα. Ως συνέπεια ένα ρεύμα που ρέει σε αυτή την επιφάνεια πολώνεται στα σπιν.



**Εικόνα 5.14 :** Δεξιόστροφο Spin-orbit texture για το πάνω μέρος του κώνου Dirac του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .



**Εικόνα 5.15 :** Αριστερόστροφο Spin-orbit texture για το κάτω μέρος του κώνου Dirac του  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

# Ανακεφαλαίωση

Η ανάπτυξη των δισδιάστατων υλικών και γενικότερα των νανοϋλικών έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη διαφόρων λογισμικών και εργαλείων για την εκτέλεση υπολογισμών, μεταξύ των οποίων και το Quantum Espresso. Μέσα από την μελέτη και επιβεβαίωση των ιδιοτήτων δισδιάστατων αλλά και τοπολογικών υλικών έγιναν φανερές οι δυνατότητες που προσφέρει ο εν λόγω κώδικας DFT. Αυτό ήταν και το αντικείμενο αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Από τη μελέτη των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων, δηλαδή της πυκνότητας καταστάσεων και των διαγραμμάτων ενεργειακών ζωνών, για διάφορα υλικά, όπως το δισδιάστατο  $1T'-\text{MoS}_2$  και το  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  παρατηρήσαμε ότι η σύζευξη σπιν-τροχιάς έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός ενεργειακού χάσματος το οποίο είναι ένδειξη ότι αυτά τα υλικά θα μπορούσε να είναι τοπολογικοί μονωτές. Πράγματι, από τους υπολογισμούς του τοπολογικού αναλλοίωτου  $\mathbb{Z}_2$ , των επιφανειακών καταστάσεων και του spin texture αποδεικνύεται ότι τα δύο αυτά υλικά είναι τοπολογικοί μονωτές και συγκεκριμένα ισχυροί τοπολογικοί μονωτές που έχουν αγωγή χειραλικές καταστάσεις και σέβονται τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου (TR συμμετρικοί μονωτές).

Ως συνέχεια αυτής της εργασίας, θα μπορούσε να γίνει αντίστοιχη μελέτη δηλαδή υπολογισμός των τοπολογικών ιδιοτήτων και αναλλοίωτων και για άλλα υλικά τα οποία έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τα υλικά που αναλύσαμε, δηλαδή εμφανίζουν αυτό το ενεργειακό χάσμα όταν στους υπολογισμούς συμπεριλάβουμε την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς.

# Βιβλιογραφία

- [1] 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", *Sci.* 306 5696 (2004).
- [2] Wonbong Choi, Nitin Choudhary, Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Akinwande, Young Hee Lee, "Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications", Elsevier, pp.116-117, 2017
- [3] A. Gupta, T. Sakthivel and S. Seal, "Recent development in 2D materials beyond graphene," *Progress in Material Science*, vol. 73, pp. 44-126, 2015.
- [4] O. Tang and Z. Zhou, "Graphene-analogous low-dimensional materials," *Progress in Materials Science*, vol. 58, pp. 1244-1315, 2013.
- [5] K. S. Novoselov and C. A. H. Neto, "Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties," *Physica Scripta*, vol. 2012, no. T146, pp. 1-6, 2012.
- [6] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* 11, 26 (1937).
- [7] S.-S. Chern, *Ann. Math.* 46(4), 674 (October 1945).
- [8] D.J. Thouless, M. Kohmoto, M.P. Nightingale, M. den Nijs. *Phys. Rev. Lett.* 49, 405 (August 1982).
- [9] F.D.M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2015 (October 1988)
- [10] C.L. Kane, E.J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* 95, 226801 (November 2005).
- [11] C.L. Kane, E.J. Mele. *Phys. Rev. Lett.* 95(14), 146802 (September 2005).
- [12] B.A. Bernevig, S.-C. Zhang *Phys. Rev. Lett.* 96(10), 106802 (March 2006).
- [13] Hongming Weng, Xi Dai<sup>1</sup>, and Zhong Fang, "Exploration and prediction of topological electronic materials based on first-principles calculations", arXiv:1410.4614, 2014.
- [14] "Scopus" [Online]. Available: <https://www.scopus.com>
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.* 77 3865– 3868 (1996).
- [16] Terrones Maldonado, Mauricio ; Botello-Méndez, Andrés R. ; Campos-Delgado, Jessica ; López-Urías, Florentino ; Vega-Cantú, Yadira I. ; Rodríguez-Macías, Fernando J. ; Elias Arriaga, Ana Laura ; Muñoz-Sandoval, Emilio ; Cano-Márquez, Abraham G. ; Charlier, Jean Christophe ; Terrones, Humberto, "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications", *Nano Today* 5 351—372 (2010).
- [17] F. Schwierz, "Graphene transistors", *N. Nano.* 10 1038 (2010).
- [18] A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", *Sci.* 324, 1530 (2009).



- [19] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, "Production, Properties and potential of graphene", *Carbon* 48 2127–2150 (2010).
- [20] L. Tsetseris and S. T. Pantelides, "Adatom complexes and self-healing mechanisms on graphene and single-wall carbon nanotubes", *Carbon*, vol. 47, pp. 901-908, 2009.
- [21] K. Xu, P. Cao and J. Health, "Scanning Tunneling Microscopy Characterization of the Electrical Properties of Wrinkles in Exfoliated Graphene Monolayers", *Nanoletters*, vol. 9, no. 12, pp. 4446-4451, 2009.
- [22] S. Das, J. A. Robinson, M. Dubey, H. Terrones and M. Terrones, "Beyond Graphene: Progress in Novel Two-Dimensional Materials and van der Waals Solids", *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 45, pp. 1-27, 2015.
- [23] R. Ganatra and Q. Zhang, "Few-Layer MoS<sub>2</sub>: A promising Layered Semiconductor", *American Chemical Society*, vol. 8, no. 5, pp. 4074-4099, 2014.
- [24] L. Zibiao and S. L. Wong, "Functionalization of 2D transition metal dichalcogenides for biomedical applications", *Materials Science and Engineering C*, vol. 70, pp. 1095-1106, 2016.
- [25] E. Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*, *New York:Cambridge University Press*, 2003.
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. 864-871, 1964.
- [27]
- [28] R. M. Martin. *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*, *Cambridge: Cambridge University Press*, 2004.
- [29] "Quantum Espresso", [Online]. Available: <http://www.quantum-espresso.org/>.
- [30] <https://www.spmtips.com/test-structures-HOPG.html>.
- [31] "Εισαγωγή στους υπερυπολογιστές και το σύστημα ARIS" [Online]. Available:<https://hpc.grnet.gr/supercomputer/>
- [32] "XCrySDen" [Online]. Available: <http://www.xcrysden.org/>
- [33] "VESTA" [Online]. Available: <http://jp-minerals.org/vesta/en/>.
- [34] Imam Abdul Rahman and Acep Purqon 2017 *J. Phys.: Conf. Ser.* 877 012026.
- [35] D. Biswas and K. Maiti, "Anomalies in the electronic structure of Bi (2) Se (3)", arXiv preprint arXiv:1502.03631, 2015.
- [36] Tang Q, Jiang DE (2015) Stabilization and band-gap tuning of the 1T-MoS<sub>2</sub> monolayer by covalent functionalization. *ChemMater* 27 (10):3743–3748
- [37] S. Z. Butler, "Progres, Challenges, and Opportunities in Two Dimensional Materials Beyond Graphene", *American Chemical Society*, vol. 7, no. 4, pp. 2898-2926, 2013.

- [38] K.V. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, Phys. Rev. Lett.45, 494 (August 1980)
- [39] R.E. Prange, S.M. Girvin, The Quantum Hall Effect(Springer-Verlag,New York,1987).
- [40] M. Stone, Quantum Hall Effect(World Scientific, Singapore,1992)
- [41] <http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/qhe/one.pdf>
- [42] Klaus von Klitzing,Rev. Mod. Phys. 58, 519b,1986
- [43] Nicola Marzari, Arash A. Mostofi, Jonathan R. Yates, Ivo Souza, David Vanderbilt, “Maximally localized Wannier functions: Theory and applications”, arXiv:1112.5411, 2012.
- [44] Dominik Gresch, Gabriel Autès, Oleg V. Yazyev, Matthias Troyer, David Vanderbilt, B. Andrei Bernevig, Alexey A. Soluyanov, “Z2Pack: Numerical Implementation of Hybrid Wannier Centers for Identifying Topological Materials”, arXiv:1610.08983 2016.
- [45] N. Marzari, I. Souza, and D. Vanderbilt, An Introduction to Maximally-Localized Wannier Functions, Psi-k Newsletter 57, Scientific Highlight of the month (2003).
- [46] Z. Ringel and Y. E. Kraus arXiv:1010.5357.
- [47] Alexey A. Soluyanov, David Vanderbilt, “Computing topological invariants without inversion symmetry”, arXiv:1102.5600 [cond-mat.mtrl-sci]
- [48] “Wannier Tools” [Online]. <http://www.wanniertools.com>
- [49] Shuichi Murakami 2011 J. Phys.: Conf. Ser.302 012019
- [50] C.L. Kane Department of Physics and Astronomy, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104, USA. Topological Band Theory and the Z2 Invariant C.
- [51] M. Z. Hasan, C. L. Kane, “Topological Insulators”, arXiv:1002.3895 [cond-mat.mes-hall]
- [52] QuanSheng Wua, ShengNan Zhangb, Hai-Feng Song, Matthias Troyer, Alexey A. Soluyanov, “WannierTools: An open-source software package for novel topological materials”, arXiv:1703.07789v2 [physics.comp-ph] 26 Sep 2017
- [53] [https://en.wikipedia.org/wiki/Rydberg\\_constant](https://en.wikipedia.org/wiki/Rydberg_constant)
- [54] <http://www.wannier.org/features/>
- [55] J. R. Yates, X. Wang, D. Vanderbilt, I. Souza, Spectral and fermi surface properties from wannier interpolation, Phys. Rev. B 75 (2007) 195121.doi:10.1103/PhysRevB.75.195121.
- [56] X. J. Wang, J. R. Yates, I. Souza, and D. Vanderbilt, Ab initio calculation of the anomalous Hall conductivity by Wannier interpolation, Phys. Rev. B 74, 195118 (2006).
- [57] M. G. Lopez, David Vanderbilt, T. Thonhauser, and Ivo Souza. Wannier-based calculation of the orbital magnetization in crystals, January 2012

- 
- [58] G. Pizzi, D. Volja, B. Kozinsky, M. Fornari, N. Marzari, BoltzWann: A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized Wannier functions basis, *Computer Physics Communications* 185 (2014) 422 – 429. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.09.015>.