ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Ηλεκτρονικές, Τοπολογικές και Μαγνητικές Ιδιότητες Δισδιάστατων Υλικών

Συγγραφέας:
Νικηταράς Άγγελος

Υπεύθυνος Καθηγητής:
Λεωνίδας Τσέτσερης
Καθηγητής ΕΜΠ

Σεπτέμβριος 2020

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή Λεωνίδα Τσέτσερη για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και για όσα μου δίδαξε κατά τη διάρκεια της φετινής χρονιάς. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον διδακτορικό φοιτητή Δημήτρη Καλτσά για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, καθώς επίσης και τον Ερευνητή Α΄ του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, Νεκτάριο Λαθιωτάκη, για την εξαιρετική καθοδήγηση που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της πρακτικής μου άσκησης.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μοντελοποίηση σε ατομικό επίπεδο υλικών ώστε να μελετηθούν οι ηλεκτρονικές, μαγνητικές και τοπολογικές τους ιδιότητες. Οι ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες ανέκαθεν απασχολούσαν τους φυσικούς, τόσο λόγω της μεγάλης σημασίας που έχουν σε τεχνολογικές εφαρμογές, όσο και σε επίπεδο βασικής έρευνας. Οι τοπολογικές ιδιότητες ωστόσο απέκτησαν μεγάλη σημασία την τελευταία εικοσαετία, όταν έγινε αντιληπτό ότι η τοπολογία του χώρου Hilbert ενός ηλεκτρονιακού συστήματος μπορεί να έχει σημαντικές και μετρήσιμες επιπτώσεις σε φυσικό επίπεδο.

Η τοπολογία είναι κλάδος των μαθηματικών που μελετά τις ιδιότητες γεωμετρικών αντικειμένων που παραμένουν αναλλοίωτες κάτω από ομαλές παραμορφώσεις. Μέσα από την τοπολογία οι καταστάσεις της ύλης χωρίζονται σε κλάσεις ισοδυναμίας που χαρακτηρίζονται από τοπολογικούς κβαντικούς αριθμούς. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων συστημάτων είναι οι τοπολογικοί μονωτές, οι τοπολογικοί υπεραγωγοί κ.ά.

Η μοντελοποίηση των υλικών που μελετάμε γίνεται με βάση την Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT), μίας κβαντομηχανικής υπολογιστικής μεθόδου πρώτων αρχών. Χρησιμοποιείται εκτενώς στην φυσική στερεάς κατάστασης, στην μοριακή φυσική, την κβαντική χημεία και σε συναφή αντικείμενα.

Στο πρώτο κεφάλαιο κάνουμε μία εισαγωγή στο πρόβλημα των πολλών σωματιδίων περιγράφοντας την μεθοδολογία της DFT καθώς και των προκατόχων της, όπως είναι η θεωρία Hartee-Fock. Στη συνέχεια, στο δεύτερο κεφάλαιο, αναλύουμε το πρακτικό σκέλος των υπολογισμών DFT παρουσιάζοντας κάποια βασικά αποτελέσματα για γνωστά υλικά που γνωρίζουμε από τη βιβλιογραφία ότι είναι τοπολογικά. Παράλληλα, περιγράφουμε την βασική χρήση του Quantum ESPRESSO, ενός λογισμικού ανοικτού κώδικα μέσω του οποίου πραγματοποιήσαμε τους υπολογισμούς.

Στο τρίτο κεφάλαιο δίνεται η θεωρητική βάση της τοπολογικής θεωρίας των ενεργειακών ζωνών, όπου εισάγουμε τις κεντρικές έννοιες της φάσης και της καμπυλότητας Berry, το $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτο, το κβαντικό φαινόμενο Hall κ.ά. Έχοντας παρουσιάσει τη βασική θεωρία, στο τέταρτο κεφάλαιο εισάγουμε τις συναρτήσεις Wannier και τα ελεύθερα λογισμικά Wannier Tools και Wannier90, μέσω των οποίων μπορούμε να μελετήσουμε τοπολογικές ιδιότητες και σε υπολογιστικό επίπεδο. Τα υλικά που εξετάζουμε αρχικά είνα καλά μελετημένα τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο, αλλά στη συνέχεια παρουσιάζουμε κάποιους υπολογισμούς για κράματα της μορφής $MoSe_{2-x}S_x$ που δεν έχουν μελετήθει ακόμα στη βιβλιογραφία.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζουμε υπολογισμούς δομικών,ηλεκτρονικών και μαγνητικών ιδιοτήτων πάνω σε δισδιάστατα υλικά που καλούνται καρβονιτρίδια. Εκτός από υπολογισμούς σε γνωστά υλικά από τη βιβλιογραφία, επιχειρούμε μέσω της DFT να προβλέψουμε την αλλαγή που επιφέρει στις ιδιότητες του καρβονιτριδίου C_6N_6 η εμφύτευση ατόμων στην θεμελιώδη κυψελίδα. Όπως θα φανεί, οι αλλαγές που προ-

κύπτουν στις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες δεν είναι τετριμμένες και μπορούν να αξιοποιηθούν σε μελλοντικές τεχνολογικές εφαρμογές.

Τέλος, επειδή το ευρύτερο πεδίο της τοπολογικής κβαντικής ύλης χρησιμοποιεί συχνά προχωρημένες μαθηματικές τεχνικές, στο παράρτημα Α παρουσιάζουμε συνοπτικά κάποια στοιχεία της Διαφορικής Γεωμετρίας Πολλαπλοτήτων.

Abstract

The subject of this thesis is the atomic-scale modeling of materials, in order to explore their electronic, magnetic and topological properties. Electronic and magnetic properties have always been of interest to physicists because of their importance both in technological applications and in basic research. The topological properties, however, have been of great importance in the last twenty years, when it was realized that the topology of the Hilbert space of an electronic system can cause significant and measurable effects.

Topology is a branch of mathematics that studies those properties of geometric objects that remain unchanged under smooth deformations. Through topology, the states of matter are divided into equivalence classes characterized by topological quantum numbers. Typical examples of such systems are topological insulators, topological superconductors etc.

The modeling of the materials we study is based on Density Functional Theory, a first-principles quantum mechanical computational method which is widely used in solid state physics, molecular physics, quantum chemistry and other related fields.

In the first chapter we make an introduction to the many-body problem, describing the methodology of DFT as well as its predecessors, such as the Hartree-Fock theory. Then, in the second chapter, we analyze the technical part of DFT calculations, presenting some basic results for known materials which based on the literature we know they have non-trivial topological properties. At the same time, we describe Quantum ESPRESSO, an open source software through which we performed calculations.

In the third chapter, we provide a brief summary of topological band theory, where fundamental physical concepts, such as Berry Phase and Berry Curvature, $\mathbb{Z}_2$ Invariant, the Quantum Hall Effect etc., are introduced. Having presented the basic theory, in the fourth chapter we introduce Wannier Functions and open source software called Wannier Tools and Wannier90, in order to study topological properties at a computational level. The materials under consideration have been thoroughly examined both theoretically and experimentally and we confirm numerically their topological properties.

In the fifth chapter, we present calculations of structural, electronic and magnetic properties on two-dimensional materials called Carbonitrides. In addition, we attempt to predict the projected change of physical properties of 2D material C_6N_6 when we embed an atom in the primitive cell. As will be shown, the resulting changes in electronic and magnetic properties are not trivial and can be useful in future technological applications.

Finally, given that in the field of topological quantum matter we may encounter some advanced mathematical concepts, in Appendix A we briefly present certain elements of Differential Geometry of Manifolds.

Περιεχόμενα

1 Σύγχρονα Τεχνολογικά Υλικά **7**
1.1 Δισδιάστατα υλικά . . . 7
1.1.1 Γραφένιο . . . 7
1.1.2 Υλικά πέρα από το γραφένιο . . . 8
1.2 Τοπολογικά υλικά . . . 10

2 Το πρόβλημα των πολλών σωμάτων **12**
2.1 Η Χαμιλτονιανή σε ένα στερεό . . . 12
2.2 Μέθοδος Hartree . . . 13
2.3 Μέθοδος Hartree-Fock . . . 14
2.4 Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας . . . 16

3 Υπολογισμοί DFT **21**
3.1 Θεώρημα Bloch . . . 21
3.2 Η βάση των επιπέδων κυμάτων . . . 22
3.3 Πυκνότητα των Καταστάσεων (Density of States) . . . 24
3.4 Ψευδοδυναμικά . . . 24
3.5 Υπολογισμός Δυνάμεων . . . 25
3.6 Κώδικας Quantum ESPRESSO - Υπολογισμοί . . . 26
3.6.1 MoS_2 . . . 27
3.6.2 Bi_2Se_3 . . . 37
3.7 Ο υπερυπολογιστής ARIS . . . 40

4 Ενεργειακές ζώνες και Τοπολογία **41**
4.1 Γεωμετρική φάση . . . 41
4.1.1 Μαθηματική δομή της Γεωμετρικής Φάσης . . . 45
4.2 Τοπολογική ισοδυναμία μονωτών . . . 46
4.3 Σύνδεση Τοπολογίας και Συμμετρίας . . . 47
4.4 Bloch Bundle . . . 47
4.5 Κβαντικό Φαινόμενο Hall - TKNN Invariant . . . 49
4.6 $\mathbb{Z}_2$ Αναλλοίωτο . . . 51
4.6.1 Συμμετρία Χρονικής Αντιστροφής και ενεργειακές ζώνες . . . 51
4.6.2 Σύγχρονη θεωρία της Πόλωσης Φορτίου . . . 52
4.6.3 Πόλωση Χρονικής Αναστροφής (Time-Reversal Polarization) . . . 53
4.6.4 Μη αβελιανή σύνδεση Berry . . . 56
4.6.5 Δείκτης $\mathbb{Z}_2$ . . . 57
4.6.6 Γενίκευση στις 3 διαστάσεις . . . 59
4.7 Εξωτικές ιδιότητες - Επιφανειακές καταστάσεις . . . 59

5 Συναρτήσεις Wannier - Μελέτη τοπολογικών ιδιοτήτων υλικών 63
5.1 Εισαγωγικές έννοιες . . . 63
5.1.1 Ελευθερία Βαθμίδας . . . 64
5.1.2 Πολλαπλές Ζώνες . . . 65
5.2 Μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier . . . 66
5.3 Υβριδικές συναρτήσεις Wannier . . . 68
5.4 Υπολογισμοί με το Wannier90 . . . 68
5.4.1 MoS_2 . . . 68
5.4.2 Bi_2Se_3 . . . 69
5.4.3 $MoSe_{2-x}S_x$ . . . 69
5.5 Υπολογισμοί $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτου με χρήση του Wannier Tools . . . 76
5.5.1 Η πορεία των WCC . . . 77
5.5.2 WCC και ενεργειακές ζώνες . . . 77
5.6 Επιφανειακές καταστάσεις - Spin Texture . . . 79
5.7 Υπολογισμοί για το MoS_2 . . . 79
5.8 Υπολογισμοί για το Bi_2Se_3 . . . 81
5.9 Υπολογισμοί για κράματα $MoSe_{2-x}S_x$ . . . 85

6 Ηλεκτρονικές και Μαγνητικές Ιδιοτήτες Καρβονιτριδίων 87
6.1 Band Magnetism . . . 87
6.2 Δισδιάστατα Καρβονιτρίδια (2DCN) . . . 88
6.3 Υπολογισμοί για τη δομή C_6N_6 . . . 89
6.3.1 Υπολογισμοί για περισσότερα φύλλα . . . 90
6.4 Εμφύτευση ατόμων στη δομή C_6N_6 . . . 96

Α΄ Διαφορική Γεωμετρία - Τοπολογία 104
Α΄.1 Γραμμική Άλγεβρα . . . 104
Α΄.1.1 Δυϊκοί Χώροι . . . 104
Α΄.1.2 Πολυγραμμικές Απεικονίσεις - Τανυστές . . . 105
Α.1.3 r-Μορφές και r-Διανύσματα . . . 106
Α΄.2 Τοπολογικοί Χώροι . . . 107
Α΄.2.1 Βασικές Έννοιες . . . 107
Α΄.2.2 Σύγκλιση . . . 108
Α΄.2.3 Συνέχεια . . . 109
Α΄.3 Διαφορική Γεωμετρία Πολλαπλοτήτων . . . 109
Α΄.3.1 Λείες Πολλαπλότητες . . . 109
Α΄.3.2 Ο εφαπτόμενος χώρος . . . 110
Α΄.3.3 Συνεφαπτόμενος χώρος - Πεδία . . . 114
Α.3.4 Push-forward και pull-back . . . 115
Α΄.4 Fiber Bundles . . . 115
Α΄.4.1 Σύνδεση σε fiber bundle . . . 116

1 Σύγχρονα Τεχνολογικά Υλικά

1.1 Δισδιάστατα υλικά

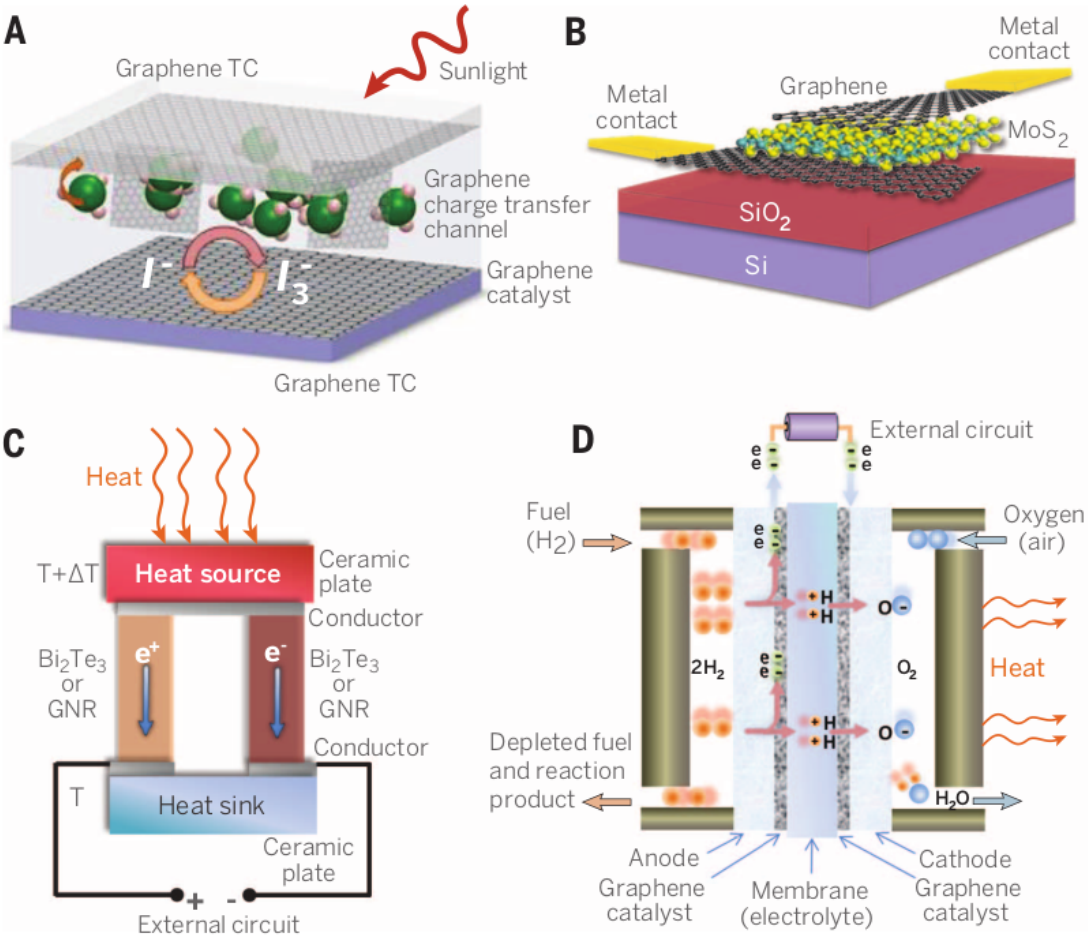
Τα τελευταία χρόνια, σημαντικό μέρος της έρευνας στην φυσική στερεάς κατάστασης επικεντρώνεται στα δισδιάστατα υλικά. Ο λόγος είναι τόσο η αναζήτηση εξωτικών κβαντικών φαινομένων, όσο και η ενδεχόμενη εφαρμογή τους σε ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Χωρίς αμφιβολία, αφετηρία της άνθισης του συγκεκριμένου πεδίου αποτελεί η απομόνωση του γραφενίου πριν από περίπου 15 χρόνια.[1]

1.1.1 Γραφένιο

Το 2004 συνέβη μία μεγάλη επανάσταση στην επιστήμη των υλικών, όταν οι Nonoselov και Geim κατάφεραν να απομονώσουν για πρώτη φορά στην ιστορία ένα φύλλο γραφενίου δημιουργώντας έτσι το πρώτο δισδιάστατο υλικό. Η σημασία του επιτεύγματός τους ήταν τέτοια ώστε το 2010 να βραβευτούν με το βραβείο Nobel Φυσικής. Το γραφένιο προέρχεται από τον γραφίτη, μία κρυσταλλική δομή του άνθρακα που αποτελείται από διαδοχικά δισδιάστατα φύλλα. Τα άτομα που ανήκουν στο ίδιο φύλλο συγκρατούνται με πολύ ισχυρούς δεσμούς, ενώ τα γειτονικά φύλλα αλληλεπιδρούν με ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Αυτές οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις είναι ο λόγος που κατέστη εφικτό να απομονωθεί ένα μοναδικό φύλλο από την κρυσταλλική δομή.

Το γραφένιο παρουσιάζει εντυπωσιακές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. [2] Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται εκτενώς σε εφαρμογές νανοηλεκτρονικής, σε συστήματα μετατροπής ενέργειας (π.χ ηλιακές κυψελίδες), σε βιολογικές εφαρμογές κ.ά.[3]

Στο σχήμα 1.1 μπορούμε για παράδειγμα να δούμε πιο συγκεκριμένα κάποιες διατάξεις συστημάτων μετατροπής ενέργειας που αξιοποιούν το γραφένιο. Πάνω αριστερά βλέπουμε μία ηλιακή κυψελίδα τύπου DSSC (dye-sensitized solar cell).[4] Σε αυτές τις κυψελίδες, η πρόσπτωση φωτός δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών στο ενεργό υλικό, τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται και μεταφέρονται σε ηλεκτρόδια. Σε μία τέτοια διάταξη το γραφένο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενεργό υλικό. Ακόμα, στο σχήμα 1.1B παρατηρούμε μία παρόμοια διάταξη όπου χρησιμοποιούνται ετεροδομές με βάση το γραφένιο και άλλα δισδιάστατα υλικά. Κάτω αριστερά μπορούμε να δούμε μία τυπική θερμοηλεκτρική συσκευή, δηλαδή μία συσκευή η οποία αξιοποιεί τη ροή θερμότητας ώστε να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα. Έχει φανεί ότι η χρήση γραφενίου με ατέλειες μπορεί να αυξήσει την ενεργειακή απόδοση αυτών των συσκευών. Τέλος, κάτω δεξιά βλέπουμε μία κυψέλη καυσίμου η οποία μετατρέπει την χημική ενέργεια που προκύπτει από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής σε ηλεκτρική ενέργεια. Το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μία τέτοια διάταξη ως ένας φθηνός, ελαφρύς και εύκαμπτος καταλύτης. [2]

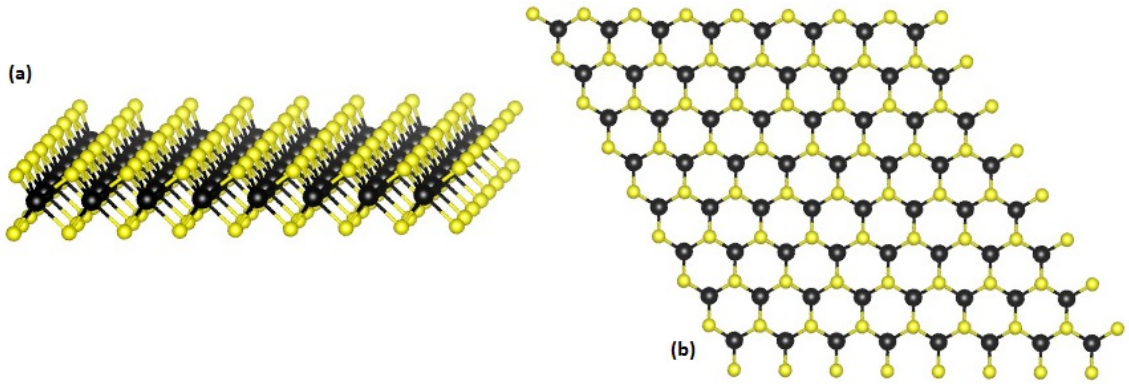


Σχήμα 1.1: A) Φωτοβολταϊκή διάταξη τύπου DSSC με βάση το γραφένιο B) Φωτοβολταϊκή συσκευή που βασίζεται σε ετερεδομή γραφενίου και διθειούχου μολυβδενίου MoS_2 C) Θερμοηλεκτρική συσκευή στην οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί το γραφένιο ως θερμοηλεκτρικό υλικό. D) Κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων που χρησιμοποιεί το γραφένιο ως καταλύτη. [2]

1.1.2 Υλικά πέρα από το γραφένιο

Μετά το γραφένιο η επιστημονική κοινότητα επικεντρώθηκε στην απομόνωση και άλλων δισδιάστατων υλικών που να μην έχουν κατ΄ ανάγκη ως βάση τον άνθρακα. Παρά τις εντυπωσιακές ιδιότητες του γραφενίου, το γεγονός ότι έχει μηδενικό ενεργειακό χάσμα περιορίζει σημαντικά τις δυνατές εφαρμογές του. Ευτυχώς, έκτοτε έχουν βρεθεί αρκετά δισδιάστατα ανόργανα υλικά[5] που συμπεριφέρονται ως μονωτές (π.χ το εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου h-BN), ημιαγωγοί (π.χ MoS_2, WS_2, WSe_2) ή ακόμα και υπεραγωγοί (π.χ $NbSe_2$, NbS_2).

Αυτή τη στιγμή, ίσως η πιο σημαντική κατηγορία δισδιάστατων υλικών πέραν από το γραφένιο είναι τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (transition metal dichalcogenides ή αλλιώς TMDs). Τα υλικά αυτά είναι της μορφής MX_2 όπου M είναι ένα



Σχήμα 1.2: (a) Η δομή ενός εξαγωνικού δισδιάστατου TMD. Βλέπουμε πως αποτελείται από τρία διαδοχικά φύλλα, τα δύο εκ των οποίων αποτελούνται από χαλκογενίδια X ενώ το ενδιάμεσο αποτελείται από μέταλλο μετάπτωσης M. (b) Η κάτοψη ενός δισδιάστατου εξαγωνικού TMD.

μέταλλο μετάπτωσης (M=Mo, W, Ta κτλ) και X είναι κάποιο χαλκογενίδιο (X=Se, S, Te). Ένα δισδιάστατο στρώμα ενός TMD αποτελείται από τρία φύλλα, με το M να βρίσκεται στη μέση και να έχει πάνω και κάτω τα χαλκογενίδια X. Ανάλογα με την γεωμετρία των τριών φύλλων προκύπτουν και διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Για παράδειγμα στο σχήμα 1.2 βλέπουμε τη δομή ενός μονοστρωματικού TMD που κρυσταλλώνεται σε εξαγωνική δομή. Παρατηρούμε πως για να θεωρηθεί ένα υλικό δισδιάστατο δεν είναι υποχρεωτικό η τρίτη διάσταση να έχει πάχος ενός ατόμου, όπως συμβαίνει στο γραφένιο.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των δισδιάστατων TMDs έχουν σημαντική εξάρτηση από τη φάση στην οποία βρίσκονται, δηλαδή την διάταξη των ατόμων στα φύλλα. Αρχικά, πολλές φορές δεν είναι αναγκαίο το δισδιάστατο υλικό να αποτελείται από ένα μοναδικό στρώμα, αλλά επιδιώκονται και κατασκευές με παραπάνω στρώματα. Από φυσικής πλευράς, έχει φανεί για παράδειγμα ότι όταν το MoS_2 βρίσκεται στην εξαγωνική του φάση, η τοποθέτηση ενός στρώματος ακόμα οδηγεί σε μετατροπή του από ημιαγωγό άμεσου χάσματος σε ημιαγωγό έμμεσου χάσματος.[6] Πάντως, οι φυσικοί κρύσταλλοι MoS_2 είναι ένας συνδυασμός τόσο της εξαγωνικής φάσης 2H όσο και της ρομβοεδρικής φάσης 3R.[7]

Οι εξωτικές ιδιότητες που παρουσιάζουν οι TMDs, είτε σε επίπεδο ενός στρώματος, είτε σε πολυστρωματικό επίπεδο τους έχουν θέσει στο κέντρο της επιστημονικής έρευνας. Πιθανές εφαρμογές είναι σε ημιαγώγιμες διατάξεις,[8] παραγωγή υδρογόνου[9], ή θερμοηλεκτρικές συσκευές[10]. Στην παρούσα εργασία, θα μελετήσουμε αναλυτικά ένα από τα σημαντικότερα TMDs, το διθειούχο μολυβδαίνιο με χημικό τύπο MoS_2. Ο λόγος είναι ότι πέραν από σημαντικές ηλεκτρονικές ιδιότητες, παρουσιάζει επίσης και μη τετριμμένη τοπολογία στην ηλεκτρονιακή δομή του.

Πρέπει εδώ να τονίσουμε, ότι στη σύγχρονη έρευνα στη φυσική στερεάς κατάστασης και στην επιστήμη των υλικών γενικότερα είναι κεφαλαιώδους σημασίας οι υπολογισμοί από πρώτες αρχές. Τα δισδιάστατα υλικά φυσικά δεν αποτελούν εξαίρεση. Σε πολλές

περιπτώσεις μάλιστα έχουν μελετηθεί δισδιάστατα υλικά με χρήση της DFT πριν ακόμα γίνει η σύνθεση τους σε πειραματικό επίπεδο. Το γεγονός αυτό αναδεικνύει την ευρεία χρησιμότητα των υπολογισμών στην αναζήτηση μοντέρνων δισδιάστατων υλικών.[11]

Η DFT έχει χρησιμοποιηθεί για να μελετηθούν πολλές και διαφορετικές ιδιότητες των δισδιάστατων υλικών. Τέτοια παραδείγματα είναι οι καταλυτικές ιδιότητες,[12, 13] οι δυνατότητες ενεργειακής αποθήκευσης [14, 15] όπως επίσης οι δομικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές και φυσικοχημικές ιδιότητες [16, 17]. Παράλληλα, συχνά μελετώνται ετεροδομές, οι οποίες παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον αφού πολλές φορές επιτυγχάνεται η ρύθμιση οπτοηλεκτρονικών, μηχανικών και μαγνητικών ιδιοτήτων.[18]

1.2 Τοπολογικά υλικά

Κεντρικός σκοπός στη Φυσική Συμπυκνωμένης ύλης είναι ο χαρακτηρισμός των καταστάσεων της ύλης. Σύμφωνα με τη θεωρία του Landau, η αιτία για τις διαφορετικές φάσεις της ύλης είναι η ύπαρξη διαφορετικών συμμετριών που σπάνε «αυθόρμητα». Μέχρι πριν περίπου τριάντα χρόνια, υπήρχε η αντίληψη ότι οι συμμετρίες αποκλειστικά αρκούν για να περιγράψουμε τις διαφορετικές ηλεκτρονιακές φάσεις, κάτι που άλλαξε ριζικά με την ανακάλυψη του ακέραιου κβαντικού φαινομένου Hall.

Η φάση του ακέραιου κβαντικού φαινομένου Hall ανακαλύφθηκε από τον von Klitzing και τους συνεργάτες του το 1980[19]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το ενεργειακό φάσμα ενός δισδιάστατου ηλεκτρονιακού αερίου που είναι τοποθετημένο σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο παρουσιάζει διακριτές και επίπεδες ενεργειακές ζώνες γνωστές ως *ε-πίπεδα Landau*. Αυτό που αναμέναμε είναι όταν η ενέργεια Fermi βρίσκεται σε κάποιο κενό ανάμεσα στα επίπεδα Landau το σύστημα να παρουσιάζει συμπεριφορά μονωτή. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι η αγωγιμότητα Hall σ_{xy} δεν ήταν μηδενική, αλλα είχε τη μορφή $\sigma_{xy} = \frac{e^2}{2\pi\hbar}\nu$, όπου το ν είναι ακέραιος αριθμός. Πιο συγκεκριμένα, ενώ το σύστημα ήταν μονωτής στο εσωτερικό του, υπήρχαν αγώγιμες επιφανειακές καταστάσεις στα άκρα του. Ακόμα παραπάνω, το ν υπολογιζόταν πειραματικά με εκπληκτικά μεγάλη ακρίβεια ως ακέραιος αριθμός, χωρίς να επηρεάζεται από παράγοντες όπως είναι οι ατέλειες του δείγματος. Μόλις δύο χρόνια μετά, το 1982, οι Thouless, Kohmoto, Nightingale και den Nijs (TKNN) έδειξαν ότι αυτός ο ακέραιος αριθμός έχει τοπολογική προέλευση και σχετίζεται με κάποιο τοπολογικό αναλλοίωτο.[20]

Το επόμενα μεγάλα βήματα για τον τοπολογικό χαρακτηρισμό των υλικών έγιναν όταν ήρθε ο νέος αιώνας και συγκεκριμένα μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 2000. Τότε είναι που αναπτύχθηκε η ιδέα του κβαντικού σπιν Hall (QSH) συστήματος και του τοπολογικού αναλλοίωτου $\mathbb{Z}_2$. Ενα QSH σύστημα πολύ πρόχειρα είναι ένα δισδιάστατο σύστημα που ενώ είναι μονωτής στον κύριο όγκο του, παρουσιάζει μεταλλικές επιφανειακές καταστάσεις οι οποίες έχουν αυστηρά δύο δυνατές κατευθύνσεις διάδοσης, ανάλογα με το σπιν. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά δημιουργείται λόγω ισχυρών αλληλεπιδράσεων σπιν-τροχιάς. Παρότι το συνολικό επιφανειακό ρεύμα είναι μηδέν, ο διαχωρισμός με βάση το σπιν γεννάει το λεγόμενο *ρεύμα σπιν*. Το σύστημα υπακούει την συμμετρία αντιστροφής χρόνου, δηλαδή δε βρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο, ενώ ο τοπολογικός χαρακτηρισμός του γίνεται με βάση το $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτο. Ένας δισδιάστατο

μονωτής που παρουσιάζει την παραπάνω συμπεριφορά καλείται τοπολογικός μονωτής, ενώ υπάρχει και η αντίστοιχη γενίκευση για τους τρισδιάστατους τοπολογικούς μονωτές.

Σε πειραματικό επίπεδο, το 2006 οι Bervenig, Hughes και Zhang[21] πρότειναν ότι το κβαντικό σπιν φαινόμενο Hall θα έπρεπε να παρατηρηθεί σε κβαντικά πηγάδια Hg-Te. Την επόμενη χρονιά, αυτό επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τον Konig και άλλους.[22] Παράλληλα, την ίδια χρονιά προβλέφθηκε ότι υλικά δυαδικών ενώσεων που περιέχουν το βισμούθιο ανήκουν στην κατηγορία των τοπολογικών μονωτών. Πράγματι, φάνηκε ότι το βισμούθιο αντιμόνιο, το βισμούθιο σελήνιο, το βισμούθιο τελλούριο κ.ά ήταν τρισδιάστατοι τοπολογικοί μονωτές.[23]

Τα υλικά με τοπολογικές ιδιότητες ωστόσο δεν περιορίζονται μόνο σε όσα αναφέραμε. Υπάρχουν πολλές ακόμα κατηγορίες τοπολογικών υλικών που έχουν προσελκύσει ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Τέτοια παραδείγματα είναι τα ημιμέταλλα Weyl και Dirac[24, 25], οι κρυσταλλικοί τοπολογικοί μονωτές (topological crystalline insulators)[26], οι τοπολογικοί υπεραγωγοί[27] κ.ά.

2 Το πρόβλημα των πολλών σωμάτων

2.1 Η Χαμιλτονιανή σε ένα στερεό

Η δυναμική των ηλεκτρονίων και των ιόντων σε ένα στερεό καθορίζεται από την εξίσωση του Schrödinger

$$\mathcal{H}\Psi\left(\{\boldsymbol{R}_I;\boldsymbol{r}_i\}\right) = E\Psi\left(\{\boldsymbol{R}_I;\boldsymbol{r}_i\}\right), \tag{2.1}$$

όπου $\mathcal{H}$ είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος και $\boldsymbol{R}_I, \boldsymbol{r}_i$ είναι οι θέσεις των ιόντων και των ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Για να αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα, πρέπει αρχικά να εξετάσουμε από ποιους όρους αποτελείται αυτή η Χαμιλτονιανή. Συγκεκριμένα, έχουμε ότι:

$$\mathcal{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{i,j(j\neq i)} \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{r}_i|} \tag{2.2}$$

Οι πρώτοι δύο όροι αποτελούν τις κινητικές ενέργειες των ηλεκτρονίων και τον ιόντων αντίστοιχα. Ο τρίτος όρος και ο τέταρτος όρος είναι η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων και ιόντων αντίστοιχα. Τέλος, ο πέμπτος όρος είναι η αλληλεπίδραση Coulomb των ηλεκτρονίων με τα ιόντα.

Σε πολλά φυσικά συστήματα που μας ενδιαφέρουν μπορούμε να απλοποιήσουμε την Χαμιλτονιανή σημαντικά μέσω κάποιων απλών παραδοχών. Αρχικά, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα «βαριά» ιόντα κινούνται με πολύ μικρότερες ταχύτητες από τα ηλεκτρόνια, κι ακόμα παραπάνω στην κατάσταση ισορροπίας είναι ακίνητα. Επίσης, αφού θεωρούμε τις ιοντικές θέσεις σταθερές, ο τελευταίος όρος της εξίσωσης (2.2) είναι απλώς μία σταθερά[1] και μπορεί να παραλειφθεί. Άμα συμβολίσουμε με $V_{ion}(\boldsymbol{r}_i)$ το ιοντικό δυναμικό που «νιώθει» κάθε ηλεκτρόνιο, η απλοποιημένη Χαμιλτονιανή παίρνει τη μορφή

$$\mathcal{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_i V_{ion}(\boldsymbol{r}_i) + \frac{e^2}{2}\sum_{i,j(j\neq i)} \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{2.3}$$

Παρά τις απλοποιήσεις, η εύρεση της κυματοσυνάρτησης $\Psi\left(\{\boldsymbol{r}_i\}\right)$ που ικανοποιεί την εξίσωση του Schrödinger εξακολουθεί να αποτελεί ένα τεράστιας δυσκολίας πρόβλημα. Αιτία είναι είναι η ύπαρξη των αλληλεπιδράσεων *συσχέτισης (correlation) και ανταλλαγής (exchange).* Η συσχέτιση σχετίζεται με την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων, η οποία έχει ως συνέπεια η κατάσταση του κάθε ηλεκτρονίου να εξάρταται από την κίνηση όλων των υπόλοιπων ηλεκτρονίων του συστήματος. Αυτό μπορούμε

[1] Αυτή η σταθερά καλείται και ενέργεια Madelung των ιόντων

να το καταλάβουμε από το γεγονός ότι ο τρίτος όρος της εξίσωσης 2.3 οδηγεί σε εξισώσεις κίνησης οι οποίες είναι συζευγμένες μερικές διαφορικές εξισώσεις. Από την άλλη, η αλληλεπίδραση ανταλλαγής είναι ένα κβαντικό φαινόμενο που παρατηρείται μόνο σε συστήματα που αποτελούνται από ταυτόσημα σωματίδια. Εξαρτάται από το σπιν των σωματιδίων και εμφανίζεται μέσω της απαίτησης η κυματοσυνάρτηση πολλών σωμάτων να είναι είτε συμμετρική (μποζόνια), είτε αντισυμμετρική (φερμιόνια) κάτω από τις εναλλαγές των βαθμών ελευθερίας των σωματιδίων. Η απαίτηση αυτή είναι γνωστή ως *Αρχή του Pauli*. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, αφού τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια, η κυματοσυνάρτηση προφανώς θα πρέπει να είναι αντισυμμετρική κάτω από την εναλλαγή δύο ηλεκτρονίων.

Η πιο απλή τακτική για να αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα είναι να καταφύγουμε στην λεγόμενη *μονοσωματιδιακή* προσέγγιση. Σύμφωνα με αυτήν, μπορούμε να περιγράψουμε το σύστημα πολλών σωμάτων με ανεξάρτητα κβαντομηχανικά σωματίδια που αναπαράγουν την συμπεριφορά των ηλεκτρονίων. Όταν στα υπό μελέτη φαινόμενα δεν είναι κομβικής σημασίας η συσχέτιση ή η ανταλλαγή, η προσέγγιση αυτή μπορεί να δώσει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τέτοια φαινόμενα είναι η συνήθης ωμική αγωγιμότητα, οι μηχανικές ιδιότητες υλικών κ.ά. Είναι σημαντικό ωστόσο να γίνει αντιληπτό ότι δεν *αγνοούμε* την ύπαρξη της συσχέτισης και της ανταλλαγής, αλλά απλώς τις λαμβάνουμε υπ' όψιν «κατά μέσο όρο».

2.2 Μέθοδος Hartree

Η προσέγγιση Hartree έγκειται στο να θεωρήσουμε μία λύση συγκεκριμένης μορφής για την many-body κυματοσυνάρτηση, η οποία θα ίσχυε αν τα ηλεκτρόνια ήταν μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια. Συγκεκριμένα, είναι:

$$\Psi^H\left(\{\boldsymbol{r}_i\}\right) = \phi_1(\boldsymbol{r}_1)\phi_2(\boldsymbol{r}_2)\ldots\phi_N(\boldsymbol{r}_N) \tag{2.4}$$

Οι καταστάσεις ϕ_i είναι μονοσωματιδιακές καταστάσεις, δηλαδή είναι καταστάσεις που περιγράφουν ξεχωριστά και ανεξάρτητα το κάθε ηλεκτρόνιο. Με βάση την σχέση (2.4), για την ολική ενέργεια του συστήματος θα ισχύει ότι:

$$\begin{aligned} E^H &= \langle\Psi^H|\,\mathcal{H}\,|\Psi^H\rangle \\ &= \sum_i \langle\phi_i|\,\frac{\hbar^2\nabla_{\boldsymbol{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\boldsymbol{r})\,|\phi_i\rangle + \frac{e^2}{2}\sum_{i,j(j\neq i)}\langle\phi_i\phi_j|\,\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,|\phi_i\phi_j\rangle \end{aligned} \tag{2.5}$$

Απαιτώντας το συναρτησιακό της ενέργειας E^H να έχει ακρότατο, μπορεί να αποδειχθεί ότι οι καταστάσεις ϕ_i προσδιορίζονται από την εξίσωση:

$$\left[\frac{\hbar^2\nabla_{\boldsymbol{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}\left(\boldsymbol{r}\right) + e^2\sum_{j\neq i}\langle\phi_j|\,\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,|\phi_j\rangle\right]\phi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{2.6}$$

όπου ϵ_i είναι οι πολλαπλασιαστές Lagrange που αντιστοιχούν στον περιορισμό $\langle\phi_i|\phi_i\rangle = 1$.

Μέσω των εξισώσεων (2.6) προσδιορίζεται το κάθε τροχιακό ϕ_i, εφ' όσον είναι γνωστά όλα τα υπόλοιπα ϕ_j, $j \neq i$. Ένα τέτοιο πρόβλημα λύνεται *αυτοσυνεπώς*. Συγκεκριμένα, υποθέτουμε αρχικές λύσεις για τα ϕ_i και τα τοποθετούμε στις εξισώσεις (2.6) προσδιορίζοντας πλέον τα ϕ_i'. Επαναλαμβάνοντας αυτή τη διαδικασία μέχρι τα ϕ_i και ϕ_i' να μη διαφέρουν σημαντικά, θα καταλήξουμε στη λύση των εξισώσεων ανάλογα με την αριθμητική ακρίβεια που έχουμε θέσει. Ταυτόχρονα, πρέπει να είμαστε προσεκτικοί ώστε κατά τη διαδικασία αυτή να απαιτούμε τα τροχιακά να είναι ορθογώνια μεταξύ τους. Τελικά, βλέπουμε ότι οι μονοσωματιδιακές καταστάσεις ϕ_i που προκύπτουν, ανταποκρίνονται σε «ηλεκτρόνια» που «νιώθουν» το ιοντικό δυναμικό $V_{ion}(\boldsymbol{r})$ αλλά και ένα «μέσο» δυναμικό V_i^H λόγω της παρουσίας όλων των άλλων ηλεκτρονίων. Το δυναμικό αυτό καλείται *δυναμικό Hartree* και δίνεται από τη σχέση

$$V_i^H(\boldsymbol{r}) = +e^2 \sum_{j\neq i} \langle\phi_j| \frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} |\phi_j\rangle \tag{2.7}$$

Ουσιαστικά, αυτό που έχουμε κάνει είναι μία προσέγγιση μέσου πεδίου για την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων, χωρίς όμως να λάβουμε υπ' όψιν την αλληλεπίδραση ανταλλαγής. Αυτό αποτελεί μία υπεραπλούστευση του προβλήματος και για αυτό το λόγο θα γενικεύσουμε τη μέθοδο με τέτοιο τρόπο ώστε να λαμβάνεται υπ' όψιν και η απαγορευτική αρχή του Pauli.

2.3 Μέθοδος Hartree-Fock

Η φερμιονική φύση των ηλεκτρονίων έχει ως συνέπεια την αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης κάτω από εναλλαγές στις θέσεις τους. Πρέπει λοιπόν να τροποποιήσουμε κατάλληλα την κυματοσυνάρτηση 2.4 ώστε να αλλάζει πρόσημο όταν αντιμεταθέτουμε τις συντεταγμένες $\boldsymbol{r}_i$. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της προσέγγισης Hartree-Fock. Άμα αγνοήσουμε τους βαθμούς ελευθερίας που σχετίζονται με το σπιν, η κυματοσυνάρτηση Hartree-Fock είναι της μορφής

$$\Psi^{HF}(\{\boldsymbol{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\boldsymbol{r}_1) & \phi_1(\boldsymbol{r}_2) & \dots & \phi_1(\boldsymbol{r}_N) \\ \phi_2(\boldsymbol{r}_1) & \phi_2(\boldsymbol{r}_2) & \dots & \phi_2(\boldsymbol{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\boldsymbol{r}_1) & \phi_N(\boldsymbol{r}_2) & \dots & \phi_N(\boldsymbol{r}_N) \end{vmatrix} \tag{2.8}$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων. Η παραπάνω ορίζουσα συχνά καλείται και *ορίζουσα Slater*. Η εναλλαγή των θέσεων των ηλεκτρονίων ισοδυναμεί με εναλλαγή των στηλών στην ορίζουσα κι έτσι επιτυγχάνεται η αντισυμμετρικότητα. Σε αυτή την περίπτωση, η ολική ενέργεια θα είναι:

$$
\begin{aligned}
E^{HF} &= \langle \Psi^{HF} | \, \mathcal{H} \, | \Psi^{HF} \rangle \\
&= \sum_i \langle \phi_i | \, \frac{\hbar^2 \nabla_{\boldsymbol{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\boldsymbol{r}) \, | \phi_i \rangle \\
&\quad + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(j\neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \, \frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \, | \phi_i \phi_j \rangle \\
&\quad - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(j\neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \, \frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \, | \phi_j \phi_i \rangle
\end{aligned} \tag{2.9}
$$

Παρόμοια με την μέθοδο Hartree, οι μονοσωματιδιακές καταστάσεις Hartree-Fock προκύπτουν με χρήση λογισμού των μεταβολών και είναι

$$
\left[\frac{\hbar^2 \nabla_{\boldsymbol{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\boldsymbol{r}) + V_i^H(\boldsymbol{r}) \right] \phi_i(\boldsymbol{r}) - e^2 \sum_{j\neq i} \langle \phi_j | \, \frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \, | \phi_i \rangle \, \phi_j(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i \phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{2.10}
$$

Η εξίσωση αυτή έχει έναν παραπάνω όρο σε σχέση με την εξίσωση Hartree, ο οποίος καλείται όρος *ανταλλαγής*. Αυτός ο όρος περιγράφει την αλληλεπίδραση ανταλλαγής και προέκυψε από την απαίτηση μας για την αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης. Η ιδιαιτερότητα εδώ είναι ότι δεν μπορούμε να γράψουμε απευθείας αυτό τον όρο ως $V_i^X(\boldsymbol{r}_i)\phi_i(\boldsymbol{r}_i)$. Ωστόσο, διαιρώντας και πολλαπλασιάζοντας με κατάλληλους παράγοντες μπορούμε τελικά να φέρουμε την εξίσωση (2.10) στην επιθυμητή μορφή. Αρχικά, ορίζουμε τις πυκνότητες

$$
\rho_i(\boldsymbol{r}) = |\phi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{2.11}
$$

$$
\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i \rho_i(\boldsymbol{r}) \tag{2.12}
$$

ώστε το δυναμικό Hartree να γίνει

$$
V_i^H(\boldsymbol{r}) = e^2 \sum_{j\neq i} \int \frac{\rho_j(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' = e^2 \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}') - \rho_i(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' \tag{2.13}
$$

Ορίζουμε επιπλέον την μονοσωματιδιακή πυκνότητα ανταλλαγής ως εξής

$$
\rho_i^X(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \sum_{j\neq i} \frac{\phi_i(\boldsymbol{r}')\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\phi_j^*(\boldsymbol{r}')}{\phi_i(\boldsymbol{r})\phi_i^*(\boldsymbol{r})} \tag{2.14}
$$

Τελικά, οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις Hartree-Fock θα είναι:

$$
\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\boldsymbol{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\boldsymbol{r}) + V_i^H(\boldsymbol{r}) + V_i^X(\boldsymbol{r}) \right] \phi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i \phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{2.15}
$$

όπου το δυναμικό ανταλλαγής δίνεται από τη σχέση

$$V_i^X(\boldsymbol{r}) = -e^2 \int \frac{\rho_i^X(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' \tag{2.16}$$

Επομένως, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων στην προσέγγιση Hartree-Fock δίνεται από το δυναμικό

$$V_i^{HF}(\boldsymbol{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' - e^2 \int \frac{\rho_i(\boldsymbol{r}') + \rho_i^X(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' \tag{2.17}$$

Άμα ορίσουμε επιπλέον την πυκνότητα Hartree-Fock

$$\rho_i^{HF}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \sum_j \frac{\phi_i(\boldsymbol{r}')\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\phi_j^*(\boldsymbol{r}')}{\phi_i(\boldsymbol{r})\phi_i^*(\boldsymbol{r})} \tag{2.18}$$

μπορούμε να γράψουμε σε πιο συμπαγή μορφή την συνολική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου ως

$$V_i^{HF} = e^2 \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}') - \rho_i^{HF}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' \tag{2.19}$$

Ο πρώτος όρος είναι το συνολικό απωστικό δυναμικό Coulomb και είναι κοινό για όλες τις καταστάσεις $\phi_i(\boldsymbol{r})$. Ο δεύτερος όρος είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής και είναι διαφορετικός για κάθε κατάσταση $\phi_i(\boldsymbol{r})$.

2.4 Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας

Η θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας, ή αλλιώς DFT (Density Functional Theory), αντιμετωπίζει με διαφορετική λογική το πρόβλημα των πολλών σωμάτων και είναι κεφαλαιώδους σημασίας για τους σημερινούς υπολογισμούς τόσο στη φυσική στερεάς κατάστασης, όσο στην κβαντική χημεία, στη μοριακή φυσική κ.ά. Η κεντρική ιδέα είναι να επαναπροσδιορίσουμε το πρόβλημα των πολλών σωμάτων αναζητώντας όχι την κυματοσυνάρτηση $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_n)$, αλλά την συνολική πυκνότητα των ηλεκτρονίων $n(\boldsymbol{r})$. Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων ορίζεται ως

$$n(\boldsymbol{r}) = N \int \Psi^*(\boldsymbol{r}, \ldots, \boldsymbol{r}_N)\Psi(\boldsymbol{r}, \ldots, \boldsymbol{r}_N) d\boldsymbol{r}_2 \ldots d\boldsymbol{r}_N$$

Η DFT βασίζεται σε δύο θεωρήματα που ονομάζονται *Θεωρήματα Hohenberg-Kohn.*

Θεώρημα 1. *Για κάθε σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων σε ένα εξωτερικό δυναμικό $V_{ext}(\boldsymbol{r})$, το δυναμικό $V_{ext}(\boldsymbol{r})$ καθορίζεται μονοσήμαντα, εκτός ίσως από μία σταθερά, από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων στη βασική κατάσταση.*

Απόδειξη. Έστω δύο δυναμικά $V(\boldsymbol{r})$ και $V'(\boldsymbol{r})$, με $V(\boldsymbol{r}) \neq V'(\boldsymbol{r})$, τέτοια ώστε να οδηγούν σε ίδια πυκνότητα $n(\boldsymbol{r})$. Θεωρούμε ότι τα δύο δυναμικά δεν διαφέρουν μεταξύ

τετριμμένα, δηλαδή κατά μία σταθερά. Συμβολίζουμε με $\mathcal{H}$ την Χαμιλτονιανή που περιέχει το $V(\boldsymbol{r})$ και με $\mathcal{H}'$ την Χαμιλτονιανή που περιέχει το $V'(\boldsymbol{r})$. Άμα θεωρήσουμε ότι E, Ψ είναι η ολική ενέργεια και η κυματοσυνάρτηση που αντιστοιχούν στην $\mathcal{H}$ και E', Ψ' η ολική ενέργεια και η κυματοσυνάρτηση που αντιστοιχούν στην $\mathcal{H}'$, τότε θα ισχύει ότι:

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \tag{2.20}$$

$$E' = \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle \tag{2.21}$$

Τότε, λόγω της αρχής των μεταβολών, έχουμε ότι

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \mathcal{H} + V' - V' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \mathcal{H}' + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (V - V') | \Psi' \rangle \\ &= E' + \langle \Psi' | (V - V') | \Psi' \rangle \end{aligned} \tag{2.22}$$

Παρόμοια, προκύπτει ότι:

$$E' < E - \langle \Psi | (V - V') | \Psi \rangle \tag{2.23}$$

Προσθέτουμε κατά μέλη τις 2.22 και 2.23 και προκύπτει ότι

$$(E + E') < (E + E') + \langle \Psi' | (V - V') | \Psi' \rangle - \langle \Psi | (V - V') | \Psi \rangle \tag{2.24}$$

Οι δύο τελευταίοι όροι είναι ίσοι με

$$\int n'(\boldsymbol{r}) \left[V(\boldsymbol{r}) - V'(\boldsymbol{r}) \right] d\boldsymbol{r} - \int n(\boldsymbol{r}) \left[V(\boldsymbol{r}) - V'(\boldsymbol{r}) \right] d\,\boldsymbol{r} = 0 \tag{2.25}$$

αφού έχουμε υποθέσει ότι $n(\boldsymbol{r}) = n'(\boldsymbol{r})$. Δηλαδή τελικά είναι $E + E' < E + E'$ που είναι άτοπο. Αποδείξαμε δηλαδή ότι πράγματι υπάρχει μία ένα προς ένα αντιστοιχία μεταξύ του εξωτερικού δυναμικού $V(\boldsymbol{r})$ και της πυκνότητας $n(\boldsymbol{r})$. Εναλλακτικά λέμε ότι το εξωτερικό δυναμικό είναι ένα μοναδικό συναρτησιακό της πυκνότητας. □

Παρατήρηση. Αφού η Χαμιλτονιανή προσδιορίζεται πλήρως, τότε και οι many-body κυματοσυναρτήσεις προσδιορίζονται πλήρως, τόσο για τη βασική κατάσταση όσο και για διεγερμένες καταστάσεις. Δηλαδή, όλες οι ιδιότητες του συστήματος μπορούν να προσδιοριστούν από την πυκνότητα της βασικής κατάστασης.

Θεώρημα 2. *Μπορεί να οριστεί ένα συναρτησιακό της ενέργειας $E[n]$, όπου $n(\boldsymbol{r})$ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Η ενέργεια της βασικής κατάστασης είναι ολικό ελάχιστο αυτού του συναρτησιακού, ενώ η πυκνότητα $n(\boldsymbol{r})$ που το ελαχιστοποιεί είναι η πυκνότητα της βασικής κατάστασης $n_0(\boldsymbol{r})$.*

Το συναρτησιακό της ενέργειας $E\left[n\left(r\right)\right]$ πιο συγκεκριμένα είναι της μορφής:

$$E\left[n\left(\boldsymbol{r}\right)\right] = \langle\Psi|\left(T+W+V\right)|\Psi\rangle \tag{2.26}$$

όπου T είναι η κινητική ενέργεια και W η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων. Επειδή και οι δύο όροι είναι κοινοί σε όλα τα στερεά, το συναρτησιακό

$$F\left[n\left(\boldsymbol{r}\right)\right] = \langle\Psi|\left(T+W\right)|\Psi\rangle \tag{2.27}$$

εξαρτάται αποκλειστικά από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Τελικά η 2.26 μπορεί να γραφεί ως

$$E\left[n\left(\boldsymbol{r}\right)\right] = F\left[n\left(\boldsymbol{r}\right)\right] + \int V(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{2.28}$$

Μπορούμε να βρούμε ακριβείς εκφράσεις για τα $E[n]$ και $F[n]$ ορίζοντας τις ποσότητες

$$\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = N\int \Psi^*(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N)\Psi(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N)\ldots d\boldsymbol{r}_N \tag{2.29}$$

$$\Gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{N(N-1)}{2}\int \Psi^*(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}_3,\ldots,\boldsymbol{r}_N)\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}_3,\ldots,\boldsymbol{r}_N)d\boldsymbol{r}_3\ldots d\boldsymbol{r}_N \tag{2.30}$$

Τότε μπορεί να δειχθεί ότι

$$\begin{aligned} E\left[n\left(\boldsymbol{r}\right)\right] = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\int \nabla^2_{\boldsymbol{r}'}\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')|_{\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r} + + \int V(\boldsymbol{r})\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \\ + \int\int \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\Gamma\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'\right)d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' \end{aligned} \tag{2.31}$$

Τώρα, θα προσπαθήσουμε μέσω της παραπάνω εξίσωσης να καταλήξουμε σε ένα σύνολο μονοσωματιδιακών εξισώσεων. Θα υποθέσουμε μονοσωματιδιακές λύσεις, αλλά αυτό δε σημαίνει οι καταστάσεις αυτές ανταποκρίνονται σε πραγματικά ηλεκτρόνια. Στην πραγματικότητα μας αρκεί να είναι «φανταστικά» φερμιόνια που δεν αλληλεπιδρούν και απλώς έχουν ακριβώς την ίδια πυκνότητα με αυτή την «πραγματικών» ηλεκτρονίων. Απαιτώντας λοιπόν η many-body κυματοσυνάρτηση να έχει τη μορφή μιας ορίζουσας Slater, ισχύει ότι:

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_i |\phi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{2.32}$$

$$\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \sum \phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_i(\boldsymbol{r}') \tag{2.33}$$

$$\Gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{1}{2}\left[n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}') - |\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')|^2\right] \tag{2.34}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις μπορεί να προκύψει ότι τελικά

$$F\left[n\left(\boldsymbol{r}\right)\right] = T^S\left[n(\boldsymbol{r})\right] + \frac{e^2}{2}\int\int\frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' + E^{XC}\left[n(\boldsymbol{r})\right] \tag{2.35}$$

Ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει την κινητική ενέργεια που αντιστοιχεί στις μονοσωματιδιακές καταστάσεις. Ο δεύτερος όρος σχετίζεται με την αλληλεπίδραση Coulomb. Ο τελευταίος όρος περιγράφει τα φαινόμενα συσχέτισης και ανταλλαγής και εμπεριέχει όλα τα many-body χαρακτηριστικά του πραγματικού ηλεκτρονιακού συστήματος. Για αυτό το λόγο συχνά καλείται και *συναρτησιακό συσχέτισης-ανταλλαγής*. Απαιτώντας πλέον η πυκνότητα να ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό της ενέργειας, θα οδηγηθούμε τελικά στις μονοσωματιδιακές εξισώσεις

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2_{\boldsymbol{r}} + V^{eff}\left(\boldsymbol{r}, n(\boldsymbol{r})\right)\right]\phi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{2.36}$$

όπου το ενεργό δυναμικό δίνεται από τη σχέση

$$V^{eff}\left(\boldsymbol{r}, n(\boldsymbol{r})\right) = V(\boldsymbol{r}) + e^2\int\frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}' + \frac{\delta E^{XC}\left[n(\boldsymbol{r})\right]}{\delta n(\boldsymbol{r})} \tag{2.37}$$

Οι παραπάνω μονοσωματιδιακές εξισώσεις καλούνται *εξισώσεις Kohn-Sham* και τα μονοσωματιδιακά τροχιακά $\phi_i(\boldsymbol{r})$ καλούνται *Kohn-Sham τροχιακά*.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που έχουν οι παραπάνω εξισώσεις είναι ότι περιέχουν το άγνωστο συναρτησιακό συσχέτισης-ανταλλαγής E^{XC}. Το ποια είναι η ακριβής μορφή αυτού του συναρτησιακού είναι ίσως το μεγαλύτερο ερώτημα στους υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής. Υπάρχουν αρκετά μοντέλα που προσπαθούν να απαντήσουν αυτό το ερώτημα, αλλά δυστυχώς κανένα δεν δίνει μία πλήρως ικανοποιητική απάντηση.

Συναρτησιακά συσχέτισης και ανταλλαγής

Αφετηρία για τις περισσότερες προσεγγίσεις αποτελεί η ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου. Αν η θεωρία Hartree-Fock εφαρμοστεί σε αυτή την περίπτωση, τότε οδηγούμαστε σε μια ακριβή σχέση για την ενέργεια ανταλλαγής, που είναι συγκεκριμένα

$$E^X_{hom}\left[n\right] = -\frac{3}{4}e^2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int\left[n\right]^{1/3}nd\boldsymbol{r} \tag{2.38}$$

Άμα θέσουμε $\epsilon^X\left[n\right] = -\frac{3}{4}e^2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\left[n)\right]^{1/3}$,τότε η παραπάνω σχέση γίνεται

$$E^X_{hom}\left[n\right] = \int\epsilon^X\left[n\right]nd\boldsymbol{r} \tag{2.39}$$

Όσον αφορά την ενέργεια συσχέτισης E^c_{hom}, ακόμα και στην απλή περίπτωση που μελετάμε, δεν υπάρχει αναλυτικός τύπος αλλά μόνο προσεγγιστικές σχέσεις.

LSDA

Στην μέθοδο LSDA (local spin density approximation) θεωρούμε ότι η ενέργεια συσχέτισης και ανταλλαγής είναι ένα ολοκλήρωμα σε όλο τον χώρο με την πυκνότητα ενέργειας ανταλλαγής συσχέτισης σε κάθε σημείο να θεωρείται ίδια με την αντίστοιχη του ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου. Συμπεριλαμβάνοντας και το σπίν, είναι

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}\left[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}\right] &= \int d^3r n(\boldsymbol{r}) \epsilon_{xc}^{hom}\left(n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})\right) \\ &= \int d^3r n(\boldsymbol{r}) \left[\epsilon_{x}^{hom}\left(n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})\right) + \epsilon_{c}^{hom}\left(n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})\right)\right] \end{aligned} \tag{2.40}$$

Η λογική πίσω από την τοπική προσέγγιση είναι ότι για πυκνότητες που βρίσκουμε σε τυπικά στερεά, η «εμβέλεια» της ανταλλαγής και της συσχέτισης είναι αρκετά μικρή. Ωστόσο αυτό δεν έχει κάποια αυστηρή απόδειξη οπότε η ακρίβεια της μεθόδου στηρίζεται στο κατά πόσο βγάζει καλά αποτελέσματα σε εφαρμογές. Αναμένουμε πάντως καλύτερα αποτελέσματα σε συστήματα που θυμίζουν ομογενή αέρια (π.χ μέταλλα) σε σχέση με συστήματα που η πυκνότητα τους παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις.

GGA

Στις μεθόδους GGA (generalized gradient approximations) το συναρτησιακό παύει να έχει αυστηρά τοπικό χαρακτήρα αλλά έχει εξάρτηση και από την βαθμίδα $|\nabla n|$. Σε αυτή την περίπτωση η συσχέτιση-ανταλλαγή θα δίνεται από μία σχέση της μορφής

$$E_{xc}^{GGA}\left[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}\right] = \int d^3r n(\boldsymbol{r}) \epsilon_{xc}\left(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, \dots\right) \tag{2.41}$$

Η κατάλληλη επιλογή του ϵ_{xc} σε αυτή την περίπτωση είναι ένα ανοιχτό επιστημονικό ζήτημα και υπάρχουν αρκετές προτάσεις στην βιβλιογραφία.[28, 29] Για παράδειγμα, οι Perdew και Wang[30] είχαν προτείνει το συναρτησιακό ανταλλαγής E_x^{PW} να είναι της μορφής

$$E_x^{PW}[n] = -\frac{3}{4}\left(3/\pi\right)^{1/3} \int d^3r\, n^{4/3} F(s) \tag{2.42}$$

όπου $s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}$, $k_F = \left(3\pi^2 n\right)^{1/3}$ και $F(s) = \left(1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6\right)^{1/15}$

3 Υπολογισμοί DFT

Για να επιλυθούν οι εξισώσεις Kohn-Sham απαιτείται τόσο μία κατάλληλη επιλογή βάσης για να εκφράσουμε τα μονοσωματιδιακά τροχιακά, όσο και ο προσδιορισμούς του εξωτερικού δυναμικού που δημιουργούν τα ιόντα. Σκοπός μας σε αυτό το κεφάλαιο είναι να εξετάσουμε σε πιο πρακτικό επίπεδο τη μεθοδολογία της DFT και να παρουσιάσουμε κάποιους βασικούς υπολογισμούς για υλικά που θα μας απασχολήσουν και στα επόμενα κεφάλαια.

3.1 Θεώρημα Bloch

Θεώρημα. *Όταν το δυναμικό στην μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή $\mathcal{H}^{sp}$ έχει την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais, δηλαδή ισχύει ότι*

$$V^{sp}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = V^{sp}(\boldsymbol{r}) \tag{3.1}$$

για όλα τα διανύσματα $\boldsymbol{R}$ του πλέγματος Bravais, για τις μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις $\psi_{\boldsymbol{k}}$ ισχύει ότι

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{3.2}$$

Ισοδύναμα, οι μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις είναι της μορφής

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \qquad u(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{3.3}$$

Απόδειξη. Ορίζουμε τον τελεστή μετατόπισης $T_{\boldsymbol{R}}$ ο οποίος δρα σε μία συνάρτηση $f(\boldsymbol{r})$ ως εξής

$$T_{\boldsymbol{R}}f(\boldsymbol{r}) = f(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}) \tag{3.4}$$

Ο παραπάνω τελεστής μετατίθεται με τη Χαμιλτονιανή $\mathcal{H}^{sp}$, αφού μετατίθεται με τον τελεστή της κινητικής ενέργειας και αφήνει εξ' υποθέσεως αναλλοίωτη την δυναμική ενέργεια. Επομένως, μπορούμε να επιλέξουμε τις ιδιοκαταστάσεις της $\mathcal{H}^{sp}$ να είναι ταυτόχρονα ιδιοκαταστάσεις των τελεστών $T_{\boldsymbol{R}}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{sp}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) &= \epsilon_{\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \\ T_{\boldsymbol{R}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) &= c_{\boldsymbol{R}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{3.5}$$

όπου $c_{\boldsymbol{R}}$ η ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στον τελεστή $T_{\boldsymbol{R}}$. Θα υπολογίσουμε τώρα τις ιδιοτιμές του $T_{\boldsymbol{R}}$. Παρατηρούμε ότι

$$T_{\boldsymbol{R}}T_{\boldsymbol{R}'} = T_{\boldsymbol{R}'}T_{\boldsymbol{R}} = T_{\boldsymbol{R}+\boldsymbol{R}'} \implies c_{\boldsymbol{R}+\boldsymbol{R}'} = c_{\boldsymbol{R}}c_{\boldsymbol{R}'} \tag{3.6}$$

Από την παραπάνω σχέση είναι φανερό ότι το $c_{\boldsymbol{R}}$ ως συνάρτηση του $\boldsymbol{R}$ πρέπει να είναι εκθετικό. Ακόμα, χωρίς απώλεια της γενικότητας ορίζουμε

$$c_{\boldsymbol{a}_j} = e^{i2\pi\kappa_j} \quad (j = 1, 2, 3) \tag{3.7}$$

όπου $\boldsymbol{a}_j$ είναι τα θεμελιώδη διανύσματα του πλέγματος Bravais. Έτσι, η ιδιοτιμή $c_{\boldsymbol{R}}$ θα είναι:

$$\begin{aligned} c_{\boldsymbol{R}} &= e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \\ \boldsymbol{k} &= \kappa_1\boldsymbol{b}_1 + \kappa_2\boldsymbol{b}_2 + \kappa_3\boldsymbol{b}_3 \end{aligned} \tag{3.8}$$

όπου ο δείκτης $\boldsymbol{k}$ πλέον σχετίζεται με τα διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος $\boldsymbol{b}_j$ και τις μιγαδικές σταθερές κ_j. Παρατηρούμε ότι οι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή $T_{\boldsymbol{R}}$ με ιδιοτιμή $c_{\boldsymbol{R}} = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}$ είναι οι $e^{-i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{R}}$, όπου $\boldsymbol{G}$ είναι ένα διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος. Πράγματι:

$$T_{\boldsymbol{R}}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}} = e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})} = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{R}} = c_{\boldsymbol{k}}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}} \tag{3.9}$$

αφού $e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{R}} = 1$. Οι ιδιοσυναρτήσεις της $\mathcal{H}^{sp}$ μπορούν να γραφούν ως ένα ανάπτυγμα όλων των ιδιοσυναρτήσεων της $T_{\boldsymbol{R}}$ που αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοτιμή του $T_{\boldsymbol{R}}$:

$$\begin{aligned} \psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) &= \sum_{\boldsymbol{G}} \alpha_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{G})e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}} = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_k(\boldsymbol{r}) \\ u_k(\boldsymbol{r}) &= \sum_{\boldsymbol{G}} \alpha_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{G})e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \end{aligned} \tag{3.10}$$

που αποδεικνύει το θεώρημα του Bloch. [31] □

Το θεώρημα του Bloch μας επιτρέπει να χαρακτηρίζουμε τις κυματοσυναρτήσεις με έναν καλώς ορισμένο κβαντικό αριθμό $\boldsymbol{k}$. Αν ακόμα περιορίσουμε το $\boldsymbol{k}$ να παίρνει τιμές εντός της πρώτης ζώνης Brillouin, τότε οι ιδιοκαταστάσεις μπορούν να χαρακτηριστούν από δύο κβαντικούς αριθμούς $n, \boldsymbol{k}$, όπου $n \in \mathbb{N}$ και $\boldsymbol{k} \in BZ$. Δηλαδή τελικά η λύση ανάγεται στην εύρεση των κυματοσυναρτήσεων $\psi_{n,\boldsymbol{k}}$ με ιδιοτιμές $E_{n,\boldsymbol{k}}$. Το σύνολο των ενεργειακών ιδιοτιμών $E_{n,\boldsymbol{k}}$ ορίζουν τις *ενεργειακές ζώνες* του υλικού.

3.2 Η βάση των επιπέδων κυμάτων

Στην περίπτωση των εξισώσεων Kohn-Sham, η εξίσωση ιδιοτιμών είναι της μορφής

$$H_{eff}(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{3.11}$$

Αναπτύσοντας τις $\psi_i(\boldsymbol{r})$ στη βάση των επίπεδων κυμάτων, έχουμε ότι

$$\psi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{q}} c_{i\boldsymbol{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{(i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})} \tag{3.12}$$

Την παραπάνω σχέση, μπορούμε να την γράψουμε και ως

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\boldsymbol{q}} c_{i\boldsymbol{q}} |\boldsymbol{q}\rangle \tag{3.13}$$

όπου οι καταστάσεις $|\boldsymbol{q}\rangle$ είναι ορθοκανονικές. Αντικαθιστώντας στην (3.11) και πολλαπλασιάζοντας με $\langle\boldsymbol{q}'|$ έχουμε ότι

$$\sum_{\boldsymbol{q}} \langle\boldsymbol{q}'| H_{eff} |\boldsymbol{q}\rangle c_{i,\boldsymbol{q}} = \epsilon_i \sum_{\boldsymbol{q}} \langle\boldsymbol{q}'|\boldsymbol{q}\rangle c_{i,\boldsymbol{q}} = \epsilon_i c_{i,\boldsymbol{q}'} \tag{3.14}$$

Ας δούμε ξεχωριστά τους όρους από τους οποίους αποτελείται η Χαμιλτονιανή H_{eff}. Για την κινητική ενέργεια, τα στοιχεία μήτρας είναι

$$\langle\boldsymbol{q}'| -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 |\boldsymbol{q}\rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e}|\boldsymbol{q}|^2\delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'} \tag{3.15}$$

Επίσης, σε έναν κρύσταλλο το ενεργό δυναμικό $V_{eff}(\boldsymbol{r})$ είναι περιοδικό, οπότε μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά Fourier

$$V_{eff}(\boldsymbol{r}) = \sum_m V_{eff}(\boldsymbol{G}_m) e^{i\boldsymbol{G}_m\cdot\boldsymbol{r}} \tag{3.16}$$

όπου $\boldsymbol{G}_m$ είναι τα διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος, ενώ

$$V_{eff}(\boldsymbol{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} \tag{3.17}$$

Τα στοιχεία μήτρας του δυναμικού είναι ίσα με

$$\langle\boldsymbol{q}'| V_{eff} |\boldsymbol{q}\rangle = \sum_m V_{eff}(\boldsymbol{G}_m)\delta_{(\boldsymbol{q}'-\boldsymbol{q}),\boldsymbol{G}_m} \tag{3.18}$$

και είναι μη μηδενικά μόνο εάν τα $\boldsymbol{q}$ και $\boldsymbol{q}'$ διαφέρουν κατά ένα διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος $\boldsymbol{G}_m$. Άμα ορίσουμε $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_m$ και $\boldsymbol{q}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_{m'}$ ισχύει ότι τα $\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}'$ διαφέρουν κατά ένα διάνυσμα $\boldsymbol{G}_{m''} = \boldsymbol{G}_m - \boldsymbol{G}_{m'}$. Τότε, η εξίσωση του Schrödinger για κάθε $\boldsymbol{k}$ μπορεί να γραφεί ως εξίσωση πινάκων

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\boldsymbol{k}) c_{i,m'}(\boldsymbol{k}) = \epsilon_i(\boldsymbol{k}) c_{i,m}(\boldsymbol{k}) \tag{3.19}$$

όπου

$$H_{m,m'}(\boldsymbol{k}) = \langle\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m| H_{eff} |\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_{m'}\rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e}|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m|^2\delta_{m,m'} + V_{eff}(\boldsymbol{G}_m - \boldsymbol{G}_{m'}) \tag{3.20}$$

Οι εξισώσεις 3.19 και 3.20 είναι οι εξισώσεις του Schrödinger στη βάση των επίπεδων κυμάτων για ένα περιοδικό στερεό και μέσω αυτών καθορίζονται οι ιδιοενέργειες ϵ_i και οι ιδιοσυναρτήσεις ψ_i για τις διάφορες τιμές του $\boldsymbol{k}$.

3.3 Πυκνότητα των Καταστάσεων (Density of States)

Η πυκνότητα των καταστάσεων $g(\epsilon)$ είναι κεντρικής σημασίας στην ηλεκτρονική θεωρία των υλικών και ορίζεται ως

$$\begin{aligned} g(\epsilon) &= \frac{1}{\Omega}\sum_{n,\boldsymbol{k}} 2\delta\left(\epsilon - \epsilon_{\boldsymbol{k}}^{(n)}\right) = \frac{2}{(2\pi)^3}\sum_n \int \delta\left(\epsilon - \epsilon_{\boldsymbol{k}}^{(n)}\right) d\boldsymbol{k} \\ &= \frac{2}{(2\pi)^3}\sum_n \int_{\epsilon_{\boldsymbol{k}}^n = \epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\boldsymbol{k}}\epsilon_{\boldsymbol{k}}^{(n)}|} dS_{\boldsymbol{k}} \end{aligned} \tag{3.21}$$

όπου το ολοκλήρωμα είναι ένα επιφανειακό ολοκλήρωμα στον $\boldsymbol{k}$- χώρο πάνω στην επιφάνεια για την οποία ισχύει $\epsilon_{\boldsymbol{k}}^{(n)}$ είναι σταθερά. Έχοντας υπολογίσει αρχικά τις σχέσεις διασποράς $\epsilon_{n,\boldsymbol{k}}$ μέσω των εξισώσεων Kohn-Sham, η πυκνότητα των καταστάσεων υπολογίζεται με αριθμητικές μεθόδους. Η πιο διαδεδομένη τεχνική σήμερα είναι η μέθοδος των τετραέδρων[32], την οποία και χρησιμοποιήσαμε στους υπολογισμούς μας στην παρούσα εργασία.

3.4 Ψευδοδυναμικά

Για να μπορέσουμε να λύσουμε τις μονοσωματιδιακές εξισώσεις, πρέπει φυσικά να γνωρίζουμε το ιοντικό δυναμικό. Γενικά, ενδιαφερόμαστε για τα ηλεκτρόνια σθένους κυρίως. Ο λόγος είναι ότι τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια περιγράφονται από κυματοσυναρτήσεις που δεν εκτείνονται σε περιοχές μακριά από τον πυρήνα οπότε και δεν επηρεάζονται σημαντικά όταν βρεθούν να «γειτονεύουν» με άλλα άτομα σε ένα στερεό. Η μέθοδος που ακολουθείται για τον προσδιορισμό του ιοντικού δυναμικού συνήθως είναι αυτή των *ψευδοδυναμικών*, η οποία μας επιτρέπει να αγνοήσουμε τα ηλεκτρόνια που είναι κοντά στον πυρήνα και να κατασκευάσουμε ένα λείο δυναμικό για τα ηλεκτρόνια σθένους.

Έστω ότι έχουμε ένα απομονωμένο άτομο με μονοσωματιδιακές ιδιοκαταστάσεις $|\psi^{(n)}\rangle$. Αυτές μπορούμε να τις χωρίσουμε σε καταστάσεις των ηλεκτρονίων σθένους $|\psi^{(v)}\rangle$ και καταστάσεις των ηλεκτρονίων του πυρήνα $|\psi^{(c)}\rangle$, για τις οποίες ισχύει

$$\mathcal{H}^{sp}|\psi^{(v)}\rangle = \epsilon^{(v)}|\psi^{(v)}\rangle \tag{3.22}$$

$$\mathcal{H}^{sp}|\psi^{(c)}\rangle = \epsilon^{(c)}|\psi^{(c)}\rangle \tag{3.23}$$

όπου $\mathcal{H}^{sp}$ η μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή του ατόμου. Ορίζουμε ένα νέο σύνολο μονοσωματιδιακών καταστάσεων σθένους $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ μέσω της σχέσης

$$|\psi^{(v)}\rangle = |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle\,|\psi^{(c)}\rangle \tag{3.24}$$

Δρώντας με τον τελεστή της Χαμιλτονιανής έχουμε ότι

$$\mathcal{H}^{sp}\left|\tilde{\phi}^{(v)}\right\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle \mathcal{H}^{sp}\left|\psi^{(c)}\right\rangle = \epsilon^{(v)}\left[\left|\tilde{\phi}^{(v)}\right\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle\left|\psi^{(c)}\right\rangle\right] \Longrightarrow$$

$$\left[\mathcal{H}^{sp} - \sum_c \epsilon^{(c)}\left|\psi^{(c)}\right\rangle\left\langle\psi^{(c)}\right|\right]\left|\tilde{\phi}^{(v)}\right\rangle = \epsilon^{(v)}\left[1 - \sum_c \left|\psi^{(c)}\right\rangle\left\langle\psi^{(c)}\right|\right]\left|\tilde{\phi}^{(v)}\right\rangle \Longrightarrow$$

$$\left[\mathcal{H}^{sp} + \sum_c \left(\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}\right)\left|\psi^{(c)}\right\rangle\left\langle\psi^{(c)}\right|\right]\left|\tilde{\phi}^{(v)}\right\rangle = \epsilon^{(v)}\left|\tilde{\phi}^{(v)}\right\rangle \tag{3.25}$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι οι καταστάσεις $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ υπακούουν μία μονοσωματιδιακή εξίσωση με ένα διαμορφωμένο δυναμικό και έχουν τις ίδιες ιδιοτιμές $\epsilon^{(v)}$ με τις καταστάσεις σθένους $|\psi^{(v)}\rangle$. Το διαμορφωμένο δυναμικό καλείται *ψευδοδυναμικό* και δίνεται από τη σχέση

$$V^{ps} = V^{sp} + \sum_c \left(\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}\right)\left|\psi^{(c)}\right\rangle\left\langle\psi^{(c)}\right| \tag{3.26}$$

Θα εξηγήσουμε λίγο τη λογική που κρύβεται πίσω από την παραπάνω διαδικασία. Αρχικά μέσω του ορισμού 3.24 πετυχαίνουμε οι νέες καταστάσεις $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ να έχουν μηδενική επικάλυψη με τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων του πυρήνα αλλά τις ίδιες ιδιοτιμές με τις καταστάσεις σθένους. Ακόμα, λόγω της μορφής του ψευδοδυναμικού, οι $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ «νιώθουν» λιγότερο έντονη έλξη από περιοχή του πυρήνα σε σχέση με τις $|\psi^{(v)}\rangle$. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το ίδιο το δυναμικό να είναι πιο ομαλό στην περιοχή του πυρήνα χωρίς να παρουσιάζει την ιδιάζουσα συμπεριφορά του $\frac{1}{r}$. Τελικά δηλαδή έχουμε νέες καταστάσεις σθένους που «νιώθουν» ένα ασθενέστερο δυναμικό γύρω από τον πυρήνα αλλά έχουν την κατάλληλη συμπεριφορά στην περιοχή μακριά από αυτόν.

3.5 Υπολογισμός Δυνάμεων

Στο πλαίσιο της DFT, μπορούμε να μελετήσουμε τις δυνάμεις που δέχονται τα ιόντα ως κλασσικά σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, οι δυνάμεις αυτές προκύπτουν από δύο όρους, την αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και την αλληλεπίδραση ιόντων-ηλεκτρονίων. Για τον πρώτο όρο, αρκεί να θεωρήσουμε την ενέργεια αλληλεπίδρασης $U^{ion-ion}$, η οποία ισούται με

$$U^{ion-ion} = \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\boldsymbol{R}_I \boldsymbol{R}_J|} \tag{3.27}$$

Τότε, η δύναμη που ασκείται στο ιόν στη θέση R_I λόγω αυτής της αλληλεπίδρασης θα είναι

$$F_I^{ion-ion} = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_I}U^{ion-ion} = \sum_{J\neq I}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|^3}\left(\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J\right) \tag{3.28}$$

Για να υπολογίσουμε την συνεισφορά από τις αλληλεπιδράσεις ιόντων-ηλεκτρονίων θα χρησιμοποιήσουμε το θεώρημα Hellmann-Feynman. Σύμφωνα με αυτό, η δύναμη στο άτομο I που βρίσκεται στη θέση $\boldsymbol{R}_I$ δίνεται από τη σχέση

$$\boldsymbol{F}_I^{ion-el} = -\langle\Psi_0| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{R}_I} |\Psi_0\rangle \tag{3.29}$$

όπου $\mathcal{H}$ η Χαμιλτονιανή του συστήματος χωρίς να περιέχει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων και $|\Psi_0\rangle$ η κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης. Δεν είναι δύσκολο να δούμε ότι ο μοναδικός όρος που εξαρτάται στην Χαμιλτονιανή άμεσα από τις ατομικές θέσεις $\boldsymbol{R}$, είναι ο όρος που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με τα ιόντα U^{ion-el}, ο οποίος είναι ίσος με

$$U^{ion-el} = \sum_{\boldsymbol{k}} \langle\psi_{\boldsymbol{k}}| V^{ps}(\boldsymbol{r}) |\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle \tag{3.30}$$

όπου $\psi_{\boldsymbol{k}}$ είναι οι μονοσωματιδιακές καταστάσεις όπως έχουν προκύψει από τον αυτοσυνεπή υπολογισμό και V^{ps} είναι τα ψευδοδυναμικά που «αισθάνονται» τα ηλεκτρόνια σθένους. Έτσι, τελικά η δύναμη $\boldsymbol{F}_I^{ion-el}$ θα είναι

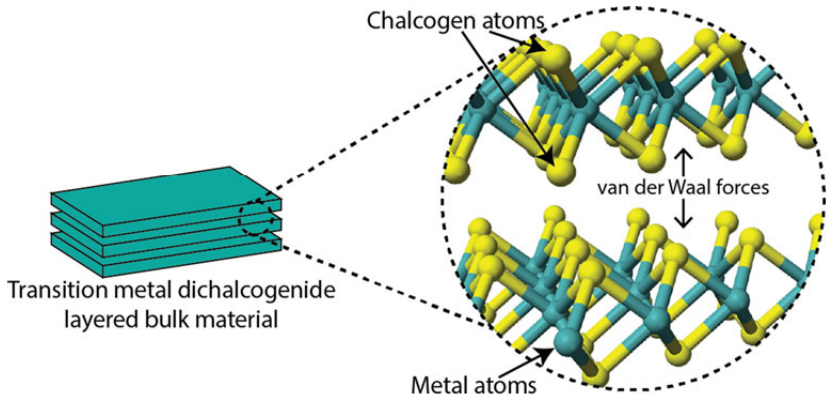
$$\boldsymbol{F}_I^{ion-el} = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_I} \sum_{\boldsymbol{k},I} \langle\psi_{\boldsymbol{k}}| V_I^{ps}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_I) |\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle \tag{3.31}$$

Με βάση τα παραπάνω, μπορούμε να υπολογίσουμε και τις θέσεις ισορροπίας των ιόντων στα πλαίσια της DFT. Αρχικά, δίνουμε ως input στον κώδικα μία αρχική εκτίμηση για τις θέσεις των ατόμων στην θεμελιώδη κυψελίδα, μέσω των οποίων υπολογίζονται αυτοσυνεπώς οι ιδιοκαταστάσεις Kohn-Sham και κατ΄ επέκτασιν οι δυνάμεις που δέχονται τα ιόντα. Αν αυτές οι δυνάμεις είναι μηδενικές (στα πλαίσια ενός κατωφλίου), τότε οι αρχικές θέσεις των ιόντων θεωρούμε ότι είναι και οι θέσεις ισορροπίας τους. Αν αντίθετα δεν είναι μηδενικές, τότε η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται «κουνώντας» τα άτομα μέχρι να οδηγηθούμε στις θέσεις ισορροπίας.

3.6 Κώδικας Quantum ESPRESSO - Υπολογισμοί

Υπάρχουν αρκετά προγράμματα μέσω των οποίων μπορούμε να εκτελέσουμε υπολογισμούς DFT. Μία ενδεικτική λίστα μπορεί να βρεθεί στην αναφορά [33]. Εμείς, στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήσαμε το λογισμικό ανοικτού κώδικα Quantum ESPRESSO (opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization).

Ο κώδικας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών στα ευρύτερα πεδία της φυσικής συμπυκνωμένης ύλης, μοριακής φυσικής και κβαντικής χημείας. Ακόμα, όσον αφορά την DFT, διαθέτει την μεγάλη πλειοψηφία των συναρτησιακών συσχέτισης-ανταλλαγής όπως και των αντίστοιχων ψευδοδυναμικών. Επειδή οι υπολογισμοί DFT είναι αρκετά απαιτητικοί, είναι πρακτικά αδύνατο να εκτελεστούν με χρήση ενός συμβατικού υπολογιστή. Για αυτό το λόγο και το Quantum Espresso έχει γραφεί



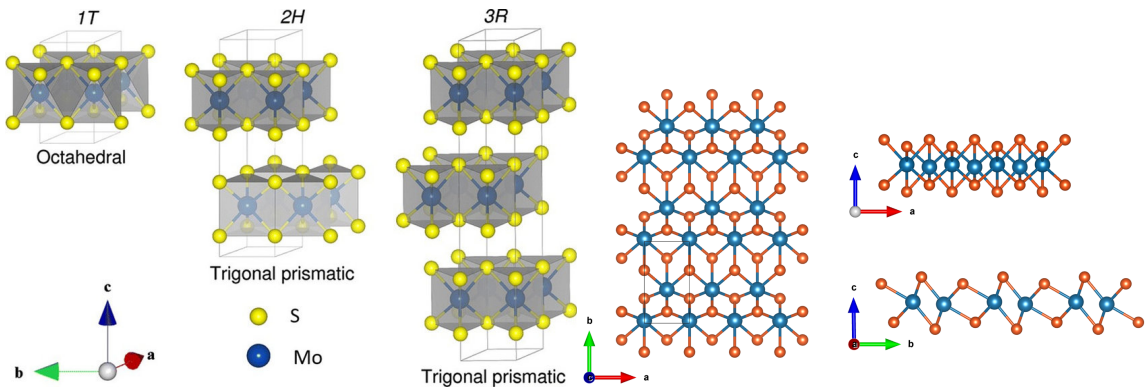
Σχήμα 3.1: Η διάταξη των ατόμων σε έναν κρύσταλλο TMDC. Βλέπουμε ότι κάθε στρώμα αποτελείται από τρία φύλλα ατόμων. Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις Van Der Waals είναι αυτές που επιτρέπουν τη συνοχή μεταξύ των στρωμάτων.[34]

με τέτοιο τρόπο ώστε να τρέχει αποδοτικά σε υπερυπολογιστικά συστήματα, εκτελώντας τους υπολογισμούς παράλληλα σε μεγάλο αριθμό επεξεργαστών. Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε αναλυτικά τους υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής που εκτελέσαμε για δύο υλικά, που είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι παρουσιάζουν και εξωτικές τοπολογικές ιδιότητες.

3.6.1 MoS_2

Το διθειούχο μολυβδαίνιο είναι μία ανόργανη ένωση που ανήκει στην γενικότερη κατηγορία των διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης (TMDCs) και έχει χημικό τύπο MoS_2. Γενικά, τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης έχουν χημικό τύπο MX_2, όπου M είναι κάποιο μέταλλο μετάπτωσης (συνήθως Mo,W) και X κάποιο χαλκογενίδιο (συνήθως S, Se). Ένας κρύσταλλος από κάποιο TMDC αποτελείται από πολλά «στρώματα» (layers) ατόμων τα οποία συνδέονται με ασθενείς αλληλεπιδράσεις Van Der Waals. Το κάθε στρώμα αποτελείται από τρία φύλλα, όπου ένα φύλλο ατόμων τύπου M βρίσκεται ανάμεσα σε δύο φύλλα ατόμων τύπου X (βλ. Σχήμα 3.1). Το γεγονός ότι τα στρώματα συγκρατούνται ασθενώς καθιστά εφικτή την απομόνωση ενός στρώματος, επιτρέποντας έτσι την κατασκευή των αντίστοιχων δισδιάστατων υλικών.

Το MoS_2 συγκεκριμένα το συναντάμε στη φύση σε δύο σταθερές φάσεις, την 2H και την 3R. Η ονομασία τους σχετίζεται με τις συμμετρίες της μοναδιαίας κυψελίδας, όπου το H συμβολίζει το Heganonal (εξαγωνική) και το R συμβολίζει το Rhombohedral (ρομβοεδρική). Υπάρχουν και δύο μετασταθείς φάσεις, οι οποίες ονομάζονται 1T και 1T′. Εμείς στην παρούσα εργασία ενδιαφερόμαστε για την φάση 1T′ και πιο συγκεκριμένα για ένα απομονωμένο δισδιάστατο φύλλο. Ο λόγος είναι ότι, όπως θα δούμε στη συνέχεια, σε αυτή τη φάση το MoS_2 γίνεται ένας δισδιάστατος τοπολογικός μονωτής. Ωστόσο, για λόγους πληρότητας, θα παρουσιάσουμε και υπολογισμούς για την φάση 2H, η οποία είναι και η σταθερότερη που συναντάμε στη φύση.



Σχήμα 3.2: Αριστερά: Η κρυσταλλική δομή των φάσεων 1T, 2H και 3R για το MoS_2. Βλέπουμε ότι στην φάση 1T η θεμελιώδης κυψελίδα περιλαμβάνει αποκλειστικά ένα στρώμα, ενώ στις φάσεις 2H και 3R έχουμε δύο και τρία στρώματα αντίστοιχα.[35] Δεξιά: Κάτοψη και πλαϊνή όψη του MoS_2 στην μετασταθή φάση 1T′.[36]

Υπολογισμοί για MoS_2 - 1T′

Εύρεση θέσεων ισορροπίας - Ολική Ενέργεια

Ο πρώτος υπολογισμός που οφείλουμε να κάνουμε είναι να βρούμε τις θέσεις ισορροπίας των ιόντων στην κυψελίδα. Συνήθως γνωρίζουμε τις θέσεις των ατόμων και την θεμελιώδη κυψελίδα από τη βιβλιογραφία, οπότε χρησιμοποιούμε αυτά τα δεδομένα ως είσοδο στο Quantum Espresso. Στη συνέχεια, μέσω της μεθόδου που περιγράψαμε στην παράγραφο 3.5 υπολογίζονται οι ακριβείς θέσεις ισορροπίας των ιόντων. Αυτή η διαδικασία αναφέρεται συνήθως ως «εξισορρόπηση» (relaxation). Στο σχήμα 3.5 βλέπουμε το αρχείο εισόδου για το relaxation του MoS_2 στην 1T′ μονοστρωματική φάση. Όπως φαίνεται πρέπει να ρυθμίσουμε πολλές παραμέτρους σε έναν υπολογισμό, όπως είναι τα ψευδοδυναμικά, το είδος του δυναμικού συσχέτισης-ανταλλαγής κ.ά.

Δύο από τις σημαντικότερες παραμέτρους που πρέπει να ορίσουμε είναι η ενέργεια αποκοπής E_{cut} και το διακριτό πλέγμα των σημείων k. Η ενέργεια αποκοπής θέτει ένα όριο στον αριθμό των επίπεδων κυμάτων που θα χρησιμοποιηθούν ως βάση για την περιγραφή του συστήματος. Ιδανικά, θέλουμε να έχουμε τη μικρότερη δυνατή βάση ώστε να μειώσουμε το υπολογιστικό κόστος, χωρίς όμως να μειώνουμε την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων μας. Για αυτό το λόγο η πρακτική που ακολουθείται είναι να κάνουμε τους υπολογισμούς για διάφορες τιμές του E_{cut} και να διαλέγουμε εκείνη την τιμή του E_{cut} για την οποία έχουμε πετύχει ικανοποιητική σύγκλιση της ολικής ενέργειας του συστήματος. Ίδια λογική ακολουθούμε και κατά την επιλογή του διακριτού πλέγματος για την δειγματοληψία της πρώτης ζώνης Brillouin. Τρέχουμε αντίστοιχα τους υπολογισμούς για διαφορετικό αριθμό σημείων k, μέχι να πετύχουμε ικανοποιητική σύγκλιση της ολικής ενέργειας. Τα αποτελέσματα της παραπάνω διαδικασίας φαίνονται στα σχήματα 3.3 και 3.4. Τελικά, με τον relaxation υπολογισμό θα έχουμε στη διάθεση μας τις ακριβείς θέσεις των ιόντων και την ολική ενέργεια στη θεμελιώδη κυψελίδα.

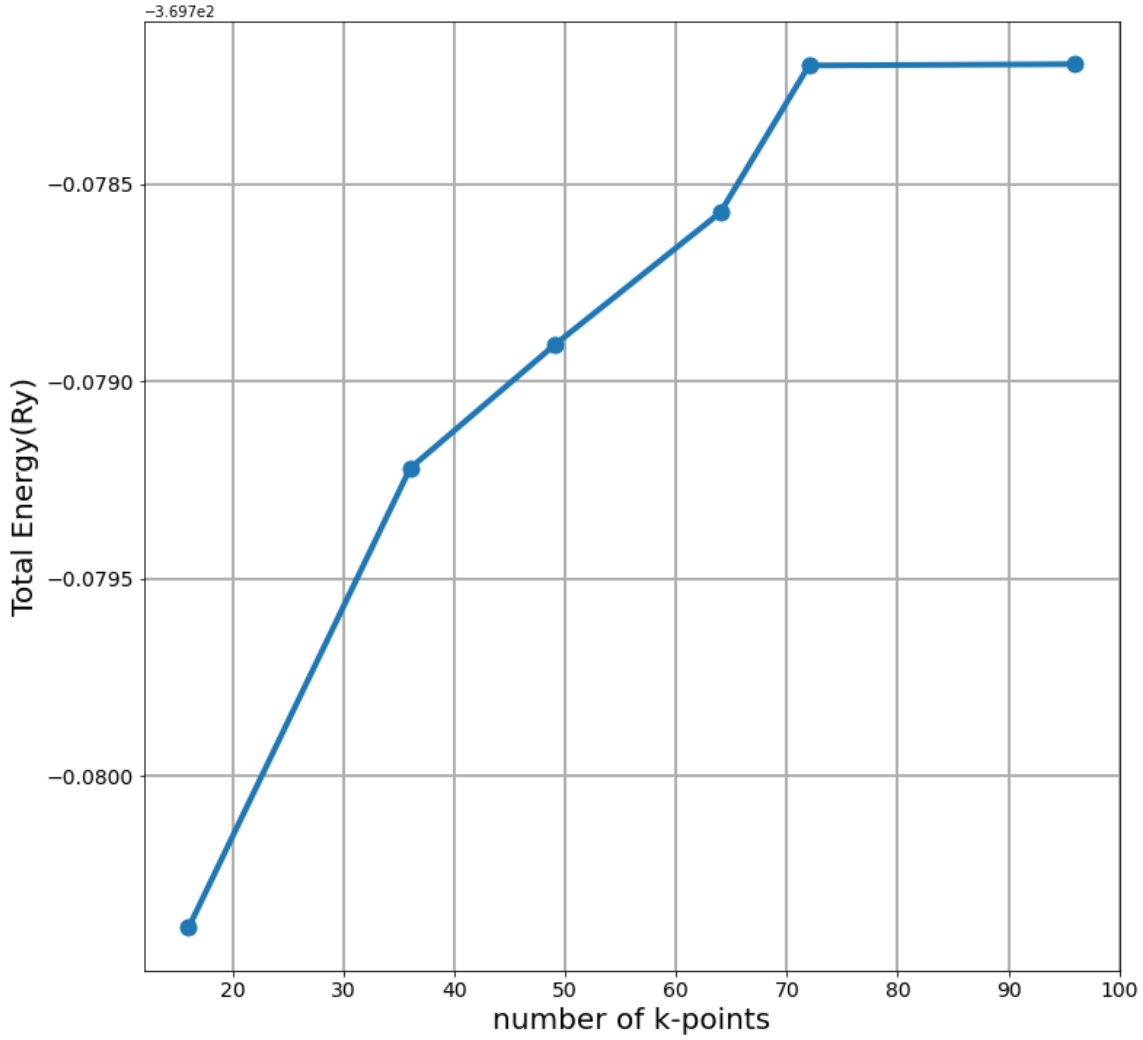
Η παραπάνω διαδικασία είναι απαραίτητο να γίνεται όταν ξεκινάμε τους υπολογισμούς

για κάθε υλικό. Ωστόσο, στη συνέχεια της εργασίας θα παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα μας θεωρώντας ότι έχουμε ακολουθήσει τα παραπάνω βήματα και έχουμε πετύχει την επιθυμητή σύγκλιση.

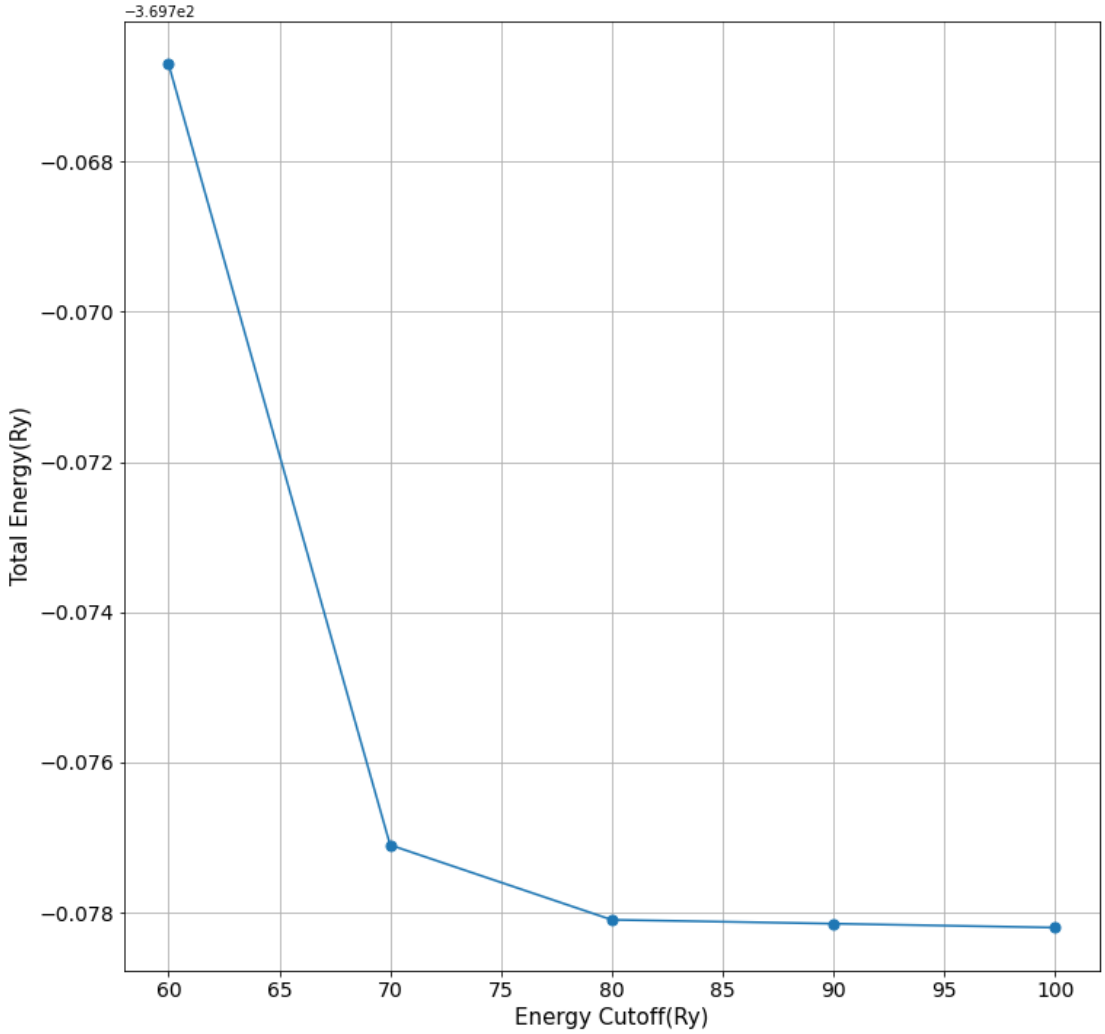
Ενεργειακές Ζώνες - Πυκνότητα Καταστάσεων

Μετά από το relaxation μπορούμε να υπολογίσουμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού, όπως είναι για παράδειγμα οι ενεργειακές ζώνες και η πυκνότητα των καταστάσεων. Οι ενεργειακές ζώνες υπενθυμίζουμε ότι είναι το σύνολο των συναρτήσεων $E_n(\boldsymbol{k})$, $n \in \mathbb{N}$ και $\boldsymbol{k} \in BZ$. Για να τις απεικονίσουμε θα πρέπει να επιλέξουμε μία διαδρομή στην πρώτη ζώνη Brillouin, ακολουθώντας σημεία υψηλής συμμετρίας. Με τη βοήθεια του λογισμικού xcrysden[37], απεικονίσαμε στο σχήμα 3.6 τη διαδρομή που επιλέξαμε. Στο σχήμα 3.7 βλέπουμε τις αντίστοιχες ενεργειακές ζώνες που προέκυψαν. Είναι σαφές ότι το MoS_2- 1T$'$ αποτελεί έναν ημιαγωγό άμεσου χάσματος, δηλαδή το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εμφανίζονται για την ίδια τιμή της κρυσταλλικής ορμής $\boldsymbol{k}$. Το ενεργειακό χάσμα είναι περίπου ίσο με 0.05 eV και δε διαφέρει σημαντικά από την πειραματικά μετρούμενη τιμή. [38]

Παρόμοια, μπορούμε να υπολογίσουμε και την πυκνότητα των καταστάσεων όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8. Μέσω της πυκνότητας των καταστάσεων μπορούμε να βεβαιωθούμε για την ημιαγώγιμη συμπεριφορά, αφού φαίνεται ότι έχουμε μηδενική πυκνότητα στην ενέργεια Fermi.



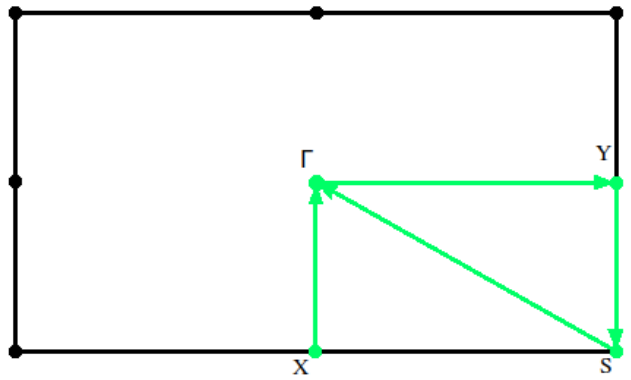
Σχήμα 3.3: Η ολική ενέργεια της θεμελιώδους κυψελίδας συναρτήσει του αριθμού των σημείων k για την δειγματοληψία της πρώτης ζώνης Brillouin, με σταθερή ενέργεια αποκοπής $E_{cut} = 100$ Ry. Παρατηρούμε ότι αυξάνοντας τα σημεία k η ενέργεια συγκλίνει σε μία τιμή.



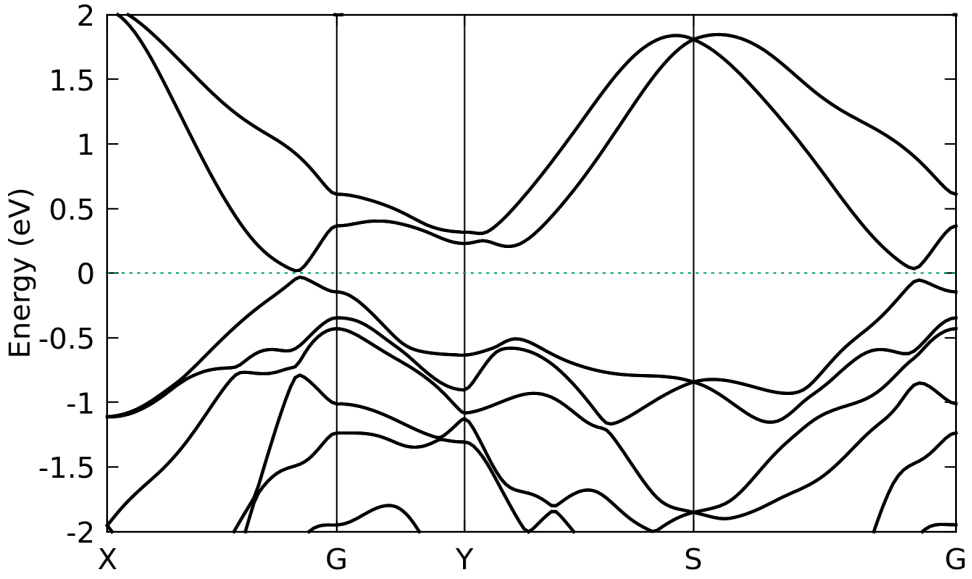
Σχήμα 3.4: Η ολική ενέργεια της θεμελιώδους κυψελίδας συναρτήσει της ενέργειας αποκοπής E_{cut}. Ο αριθμός N_k των k-points ήταν σταθερά ίσος με $N_k = 12 \times 6 \times 1 = 72$. Παρατηρούμε ότι μετά τα $70Ry$ έχουμε πετύχει πολύ σημαντική σύγκλιση των υπολογισμών.

```
 &control
    calculation = 'relax'
!   restart_mode = 'restart',
    nstep = 200, etot_conv_thr = 1.d-6, forc_conv_thr = 1.d-4,
    prefix='MoS2-1Tp',
    outdir = 'output'
    wf_collect=.TRUE
 /
 &system
    ibrav = 0,
    nat = 6, ntyp = 2, ecutwfc = 100,
!    nspin = 1, starting_magnetization(1) = 0.1,
!    tot_charge = 0,
    occupations = 'smearing', smearing = 'gaussian',
    degauss = 0.02,
    vdw_corr = 'grimme-d2'
    lspinorb=.true.
    noncolin=.true.
 /
 &electrons
    diagonalization = 'david', mixing_beta = 0.7, conv_thr = 1.d-7,
        electron_maxstep = 100, mixing_mode = 'plain'
 /
 &ions
    ion_dynamics = 'bfgs'
 /
 &cell
    cell_dynamics = 'bfgs', press = 0
    cell_dofree = '2Dxy',
 /
ATOMIC_SPECIES
 Mo 95.94 Mo_ONCV_PBE_fr.upf
 S 32.00 S_ONCV_PBE_fr.upf

K_POINTS (automatic)
 12 6 1 0 0 0

CELL_PARAMETERS (angstrom)
   3.180251685   0.000000000   0.000000000
   0.000000000   5.705929860  -0.015711847
   0.000000000   0.375691033  30.215181998

ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Mo       0.500000005   0.422466844   0.587463007
Mo       0.000000000   0.019697743   0.592374427
S        0.500000005   0.136325050   0.646940460
S        0.000000000   0.639481946   0.634008374
S        0.000000000   0.305833179   0.532896925
S        0.500000005   0.802684846   0.545829847
```

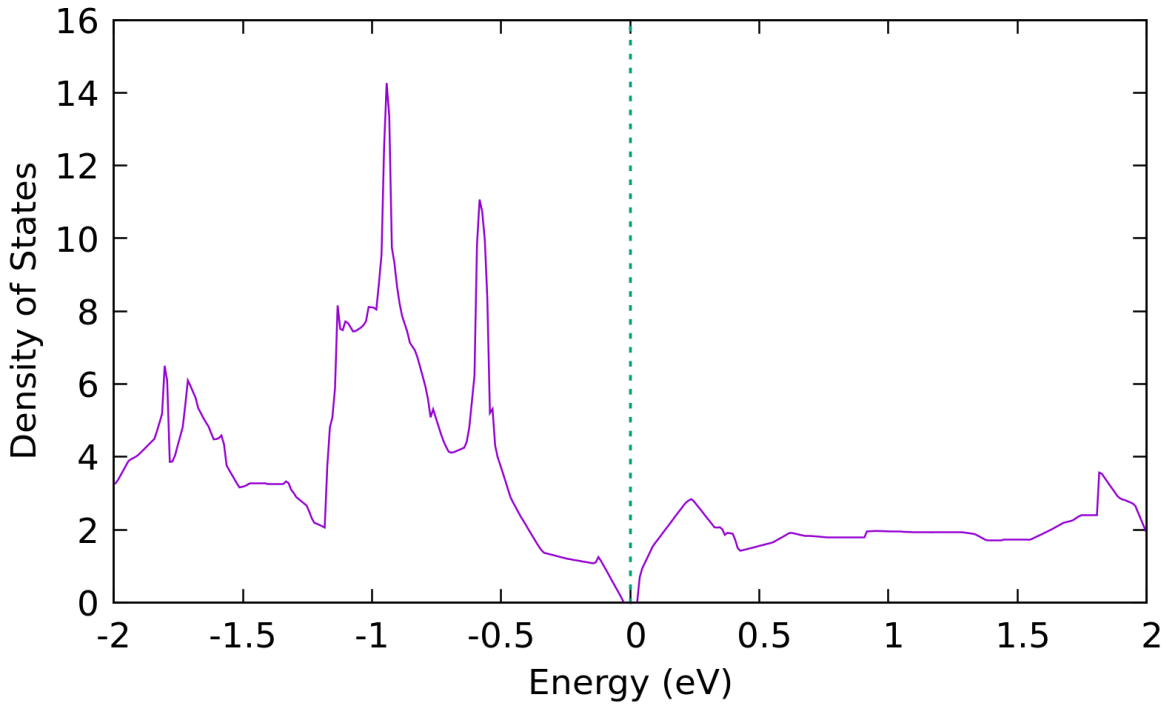
Σχήμα 3.5: Αρχείο εισόδου του Quantum Espresso για το relaxation του MoS_2- 1T′ monolayer. Η επιλογή των k-points και της ενέργειας E_{cut} έγινε μετά από convergence test, ενώ στους υπολογισμούς συμπεριλήφθηκε η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς.



Σχήμα 3.6: Η πρώτη ζώνη Brillouin του MoS_2 - 1T′ και τα σημεία υψηλής συμμετρίας που επιλέξαμε για την κατασκευή των ενεργειακών ζωνών.



Σχήμα 3.7: Οι ενεργειακές ζώνες του MoS_2- 1T′ κατά μήκος διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη αναγωγίσημης ζώνης Brillouin. Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος, ενώ έχουμε συμπεριλάβει τη σύζευξη σπιν-τροχιάς. Είναι φανερό ότι έχουμε ημιαγωγό άμεσου χάσματος.



Σχήμα 3.8: Η πυκνότητα καταστάσεων για το MoS_2- 1T′ monolayer. Έχουμε θέσει το μηδέν της ενέργειας ίσο με την ενέργεια Fermi. Η μηδενική πυκνότητα καταστάσεων σε μια μικρή περιοχή γύρω από το μηδέν επιβεβαιώνει ότι πρόκειται για ημιαγωγό.

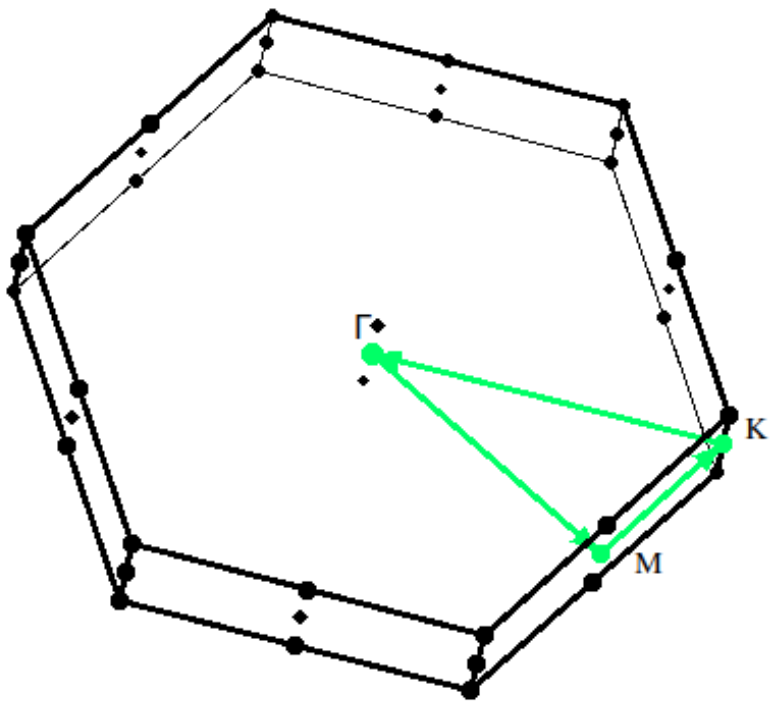
Υπολογισμοί για MoS_2 - 2H

2H Bulk

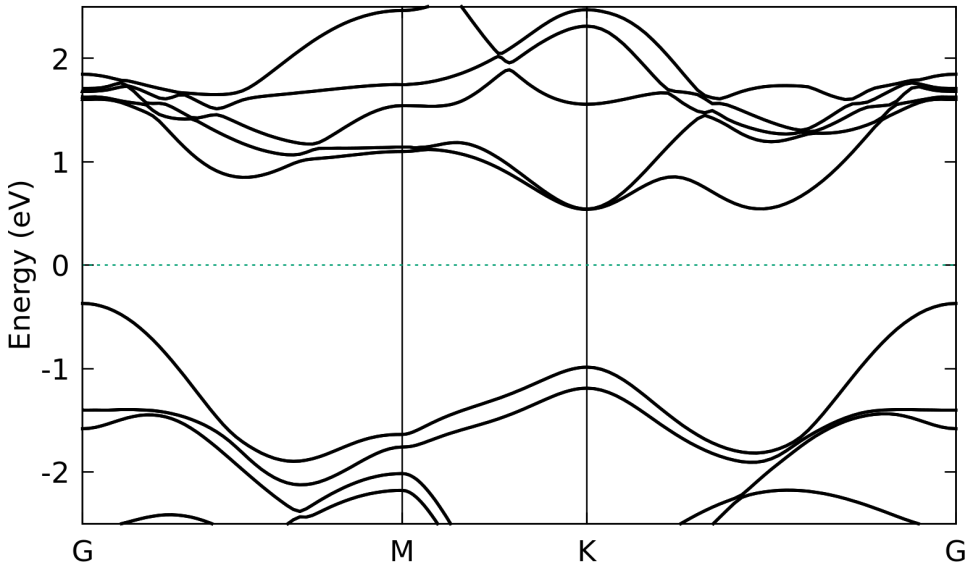
Στο σχήμα 3.10 βλέπουμε τις ενεργειακές ζώνες για έναν bulk κρύσταλλο MoS_2 - 2H, όπου έχουμε συμπεριλάβει τις αλληλεπιδράσεις σπιν-τροχιάς. Η διαδρομή που ακολουθήσαμε φαίνεται στο σχήμα 3.9. Παρατηρούμε πως πρόκειται για έναν ημιαγωγό έμμεσου χάσματος, όπως αναμέναμε και από την βιβλιογραφία[39]. Η πυκνότητα των καταστάσεων, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.11, επιβεβαιώνει την ύπαρξη του ενεργειακού χάσματος.

2H Monolayer

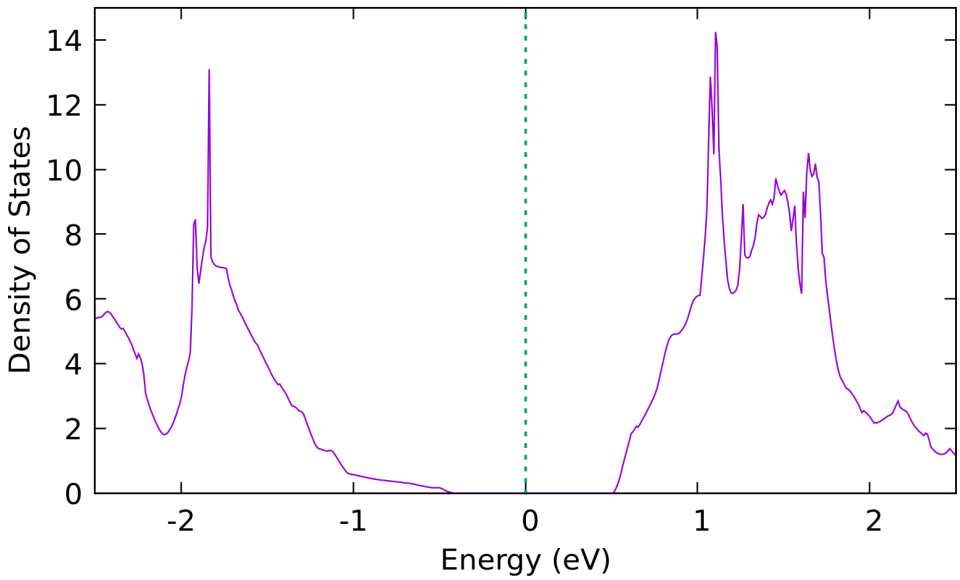
Ενδιαφέρον παρουσιάζει να εξετάσουμε και την περίπτωση κατά την οποία έχουμε απομονώσει ένα στρώμα από το MoS_2 - 2H. Στο σχήμα 3.12 βλέπουμε τις αντίστοιχες ενεργειακές ζώνες, όπου παρατηρούμε ότι το έμμεσο χάσμα έχει μετατραπεί σε άμεσο. Αυτή η ιδιότητα είναι ένας από τους λόγους που το δισδιάστατο MoS_2 χρησιμοποιείται και σε τεχνολογικές εφαρμογές. Η ύπαρξη του χάσματος επιβεβαιώνεται και από την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων στο σχήμα 3.13.



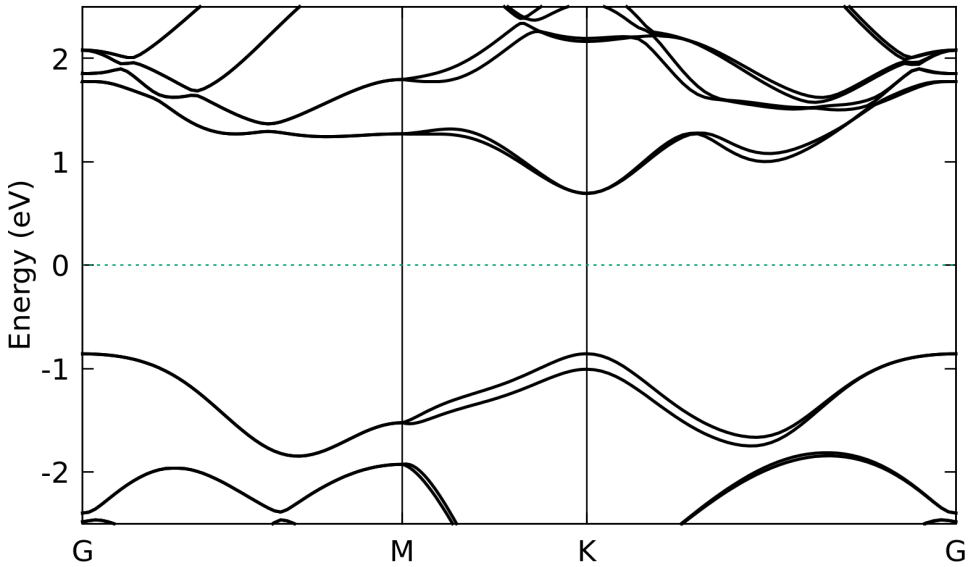
Σχήμα 3.9: Η πρώτη ζώνη Brillouin του MoS_2 - 2H και τα σημεία υψηλής συμμετρίας που επιλέξαμε για την κατασκευή των ενεργειακών ζωνών.



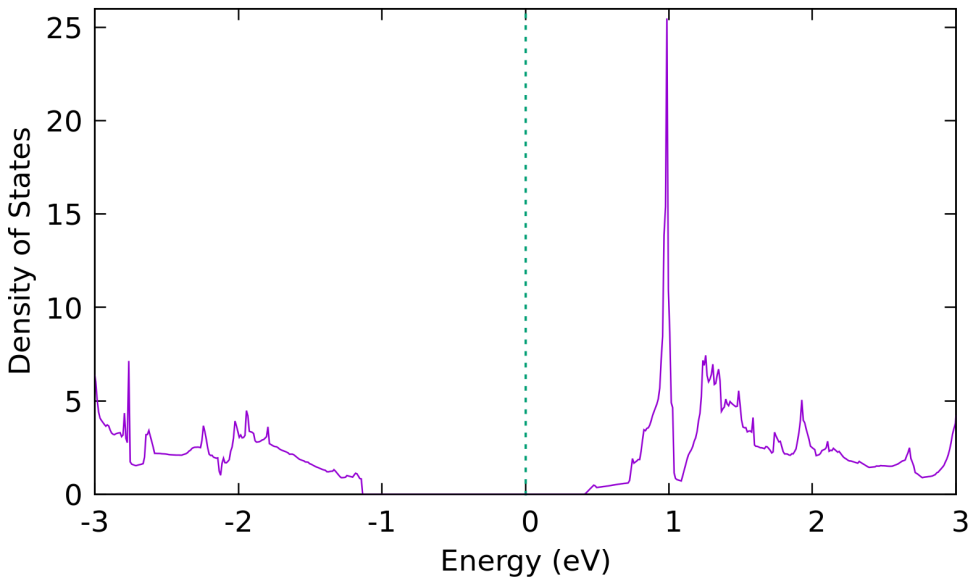
Σχήμα 3.10: Οι ενεργειακές ζώνες ενός bulk κρυστάλλου MoS_2 - 2H. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Από το διάγραμμα είναι σαφές ότι πρόκειται για έναν ημιαγωγό έμμεσου χάσματος.



Σχήμα 3.11: Η πυκνότητα των καταστάσεων για τον bulk κρύσταλλο MoS_2 - 2H. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος.



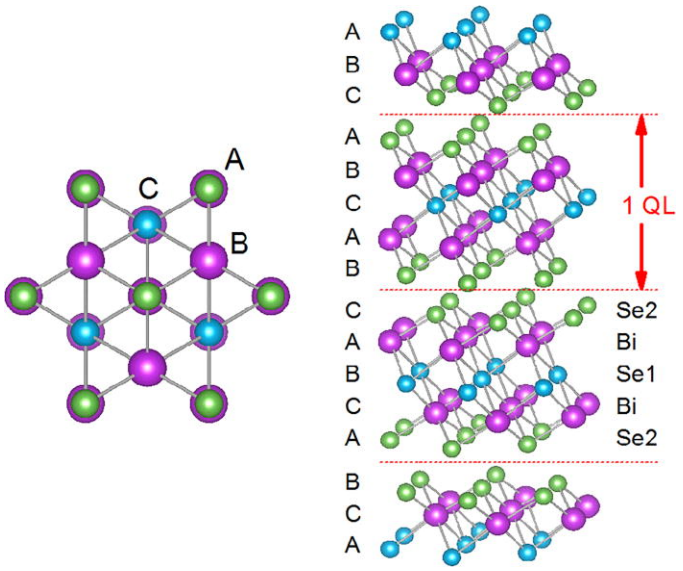
Σχήμα 3.12: Οι ενεργειακές ζώνες για το MoS_2 - 2H monolayer. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Φερμι, ενώ έχουν συμπεριληφθεί οι αλληλεπιδράσεις σπιν-τροχιάς. Παρατηρούμε την ύπαρξη ενός άμεσου ενεργειακού χάσματος.



Σχήμα 3.13: Η πυκνότητα των καταστάσεων για το MoS_2 - 2H monolayer. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος.

3.6.2 Bi_2Se_3

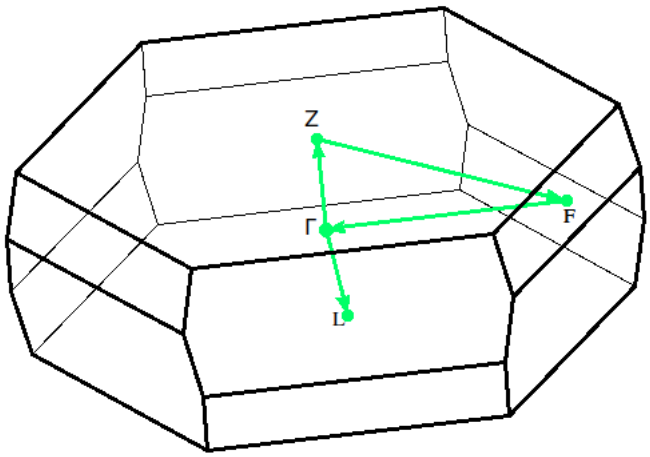
Το Bi_2Se_3 είναι ένωση που αποτελείται από βισμούθιο και σελήνιο και όπως θα δούμε στη συνέχεια αποτελεί έναν τρισδιάστατο τοπολογικό μονωτή. Αποτελείται από διαδοχικά στρώματα που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δυνάμεις Van Der Waals. Στο σχήμα 3.14 μπορούμε να δούμε την πλάγια όψη και την κάτοψη ενός κρυστάλλου Bi_2Se_3.



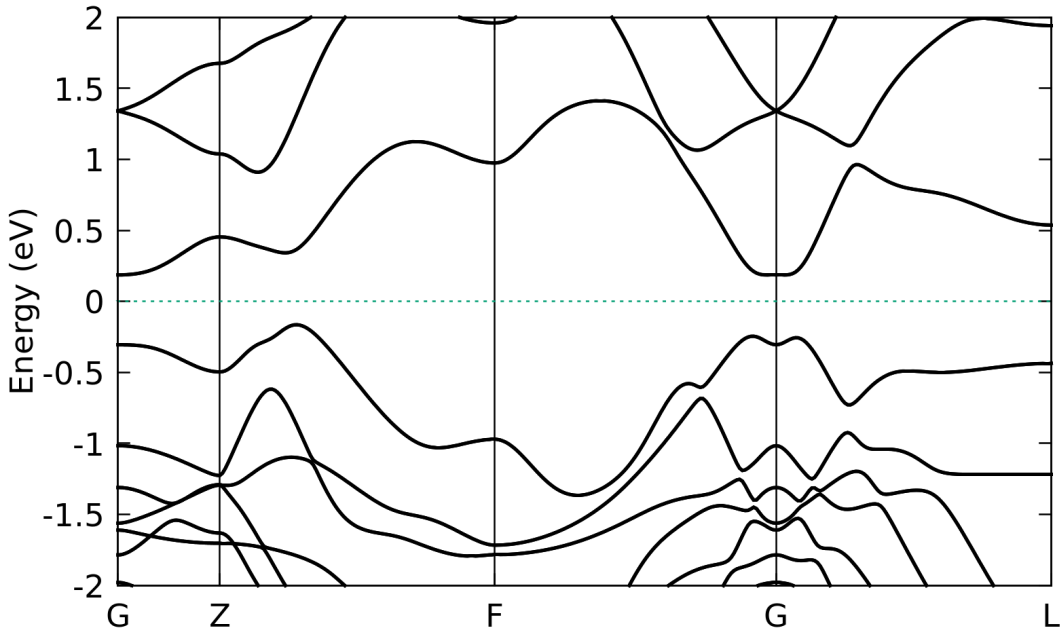
Σχήμα 3.14: Η ατομική γεωμετρία ενός κρυστάλλου Bi_2Se_3. Αριστερά βλέπουμε την κάτοψη ενός δεξιά την πλάγια όψη. Παρατηρούμε ότι κάθε στρώμα αποτελείται από πέντε φύλλα, τα τρία εκ των οποίων αποτελούνται από Se και τα άλλα δύο από Bi.

Ενεργειακές Ζώνες - Πυκνότητα Καταστάσεων

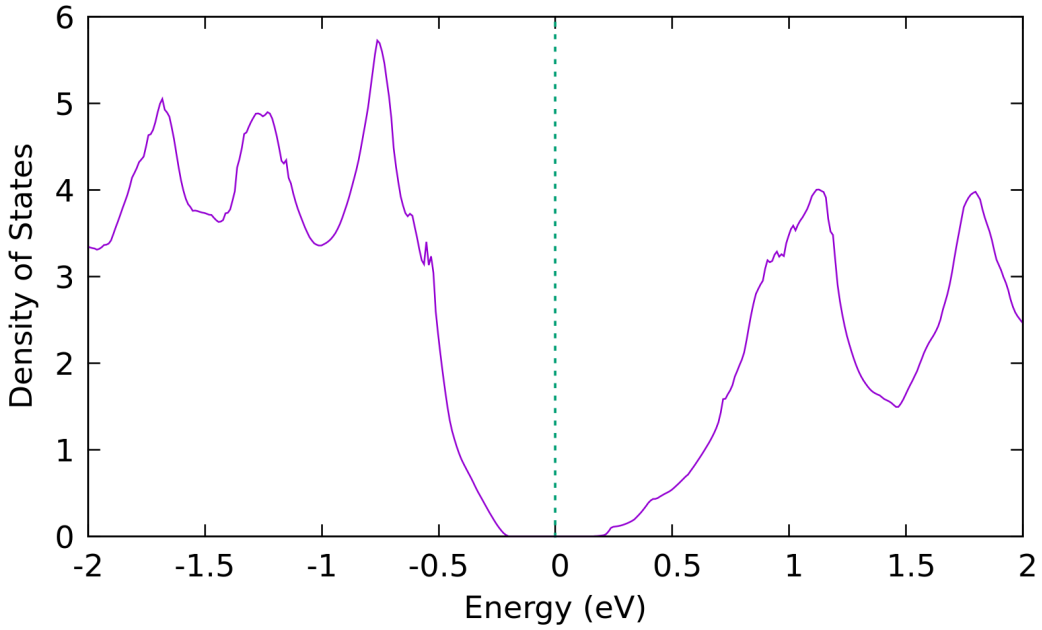
Στο σχήμα 3.15 βλέπουμε τα σημεία υψηλής συμμετρίας της πρώτης ζώνης Brillouin. Κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας υπολογίσαμε τις ενεργειακές ζώνες $E_n(\boldsymbol{k})$ και τις απεικονίσαμε, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.16. Υπολογίσαμε επίσης και την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων και η αντίστοιχη γραφική παράσταση βρίσκεται στο σχήμα 3.17. Είναι σαφές και από τα δύο γραφήματα ότι το Bi_2Se_3 αποτελεί έναν ημιαγωγό άμεσου χάσματος.



Σχήμα 3.15: Η πρώτη ζώνη Brillouin του Bi_2Se_3 και τα αντίστοιχα σημεία υψηλής συμμετρίας.



Σχήμα 3.16: Οι ενεργειακές ζώνες του Bi_2Se_3. Το μηδέν της ενέργειας έχει τεθεί ίσο με την ενέργεια Fermi. Οι υπολογισμοί έγιναν με ένα πλέγμα από $N_k = 4 \times 4 \times 4$ σημεία στον αντίστροφο χώρο, η ενέργεια αποκοπής επιλέχθηκε να είναι $E_{cut} = 100$ Ry ενώ συμπεριλήφθηκε η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς. Από το γράφημα προκύπτει ότι είναι ημιαγωγός άμεσου χάσματος.



Σχήμα 3.17: Η πυκνότητα καταστάσεων για το Bi_2Se_3. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi, ενώ επιβεβαιώνουμε ότι πρόκειται για ημιαγωγό.

3.7 Ο υπερυπολογιστής ARIS

Όλοι οι υπολογισμοί που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία εκτελέστηκαν στο υπερυπολογοστικό σύστημα ARIS (Advanced Research Information System), το ισχυρότερο υπολογιστικό σύστημα στην Ελλάδα για επιστημονικές εφαρμογές.

Ο ARIS αποτελείται από ξεχωριστές «νησίδες κόμβων» (nodes), δηλαδή από ομάδες υπολογιστικών μονάδων οι οποίες έχουν όμοια αρχιτεκτονική, μοιράζονται το ίδιο δίκτυο επικοινωνίας και έχουν πρόσβαση σε κοινό σύστημα αρχείων[40]. Εμείς χρησιμοποιήσαμε τη νησίδα *thin nodes*, η οποία αποτελείται από 426 υπολογιστικούς κόμβους. Κάθε κόμβος σε αυτή τη νησίδα διαθέτει δύο επεξεργαστές και κάθε επεξεργαστής περιέχει 10 επεξεργαστικούς πυρήνες. Η διαδικασία υποβολής εργασιών στο σύστημα γίνεται μέσω ενός workload manager που ονομάζεται Slurm[41]. Ο workload manager χρησιμοποιείται κυρίως με στόχο να διανείμει κατάλληλα τους υπολογιστικούς πόρους για την εκτέλεση των εργασιών διαφορετικών χρηστών. Παράλληλα δίνει και δυνατότητα στον χρήστη να καθορίσει τους υπολογιστικούς πόρους που θα χρησιμοποιηθούν, τη χρονική διάρκεια της εργασίας κ.ά. Για τις ανάγκες των δικών μας υπολογισμών με το Quantum ESPRESSO χρησιμοποιήσαμε 40 επεξεργαστές και μνήμη 56 GB.

4 Ενεργειακές ζώνες και Τοπολογία

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, ένας από τους σημαντικότερους στόχους της φυσικής συμπυκνωμένης ύλης είναι η ταξινόμηση των διαφορετικών *φάσεων* στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα σώμα. Η φάση μπορεί να θεωρηθεί ως μία κλάση ισοδυναμίας φυσικών καταστάσεων που έχουν κοινές ιδιότητες. Στην περίπτωση της τοπολογικής κβαντικής ύλης, αυτές οι ιδιότητες σχετίζονται με τοπολογικά αναλλοίωτα που παίρνουν συγκεκριμένες τιμές για κάθε κλάση ισοδυναμίας.

Αν θεωρήσουμε ένα σύστημα που οι διεγερμένες καταστάσεις του έχουν ένα πεπερασμένο ενεργειακό χάσμα από την βασική κατάσταση, τότε το τοπολογικό αναλλοίωτο που το χαρακτηρίζει δεν επηρεάζεται από «διαταραχές» που αντιστοιχούν σε ομαλές παραμορφώσεις της Χαμιλτονιανής. Για να αλλάξει η τιμή του τοπολογικού αναλλοίωτου θα πρέπει αναγκαστικά το σύστημα να κάνει μία τοπολογική μετάβαση φάσης, κατά την οποία το ενεργειακό χάσμα μηδενίζεται. Αυτή η «ανθεκτικότητα» κάτω απο διαταραχές συχνά καλείται και *τοπολογική προστασία.* Η πλήρης τοπολογική προστασία μπορεί να εμφανιστεί μόνο σε αλληλεπιδρώντα συστήματα γιατί απαιτείται *μακράς εμβέλειας κβαντική διεμπλοκή (long range quantum entanglement).*[42] Όμως, σε μη αλληλεπιδρώντα συστήματα, υπάρχουν τοπολογικές ιδιότητες που παραμένουν αναλλοίωτες κάτω από διαταραχές που σέβονται κάποιες συμμετρίες, όπως είναι η *συμμετρία αντιστροφής του χρόνου* (TRS). Τέτοια συστήματα μελετώνται στα πλαίσια της *τοπολογικής θεωρίας των ενεργειακών ζωνών,* πτυχές της οποίας θα αναλύσουμε στη συνέχεια. Πριν φτάσουμε όμως εκεί, απαραίτητη είναι η εισαγωγή της έννοιας της γεωμετρικής φάσης Berry.

4.1 Γεωμετρική φάση

Έστω ένα κβαντικό σύστημα με Χαμιλτονιανή $H(R)$ που εξαρτάται από ένα σύνολο παραμέτρων $R = (R_1, R_2, ..., R_m)$. Αυτές οι παράμετροι δεν αφορούν τους συνηθισμένους βαθμούς ελευθερίας (θέση, σπιν κτλ), αλλά σχετίζονται με το περιβάλλον του συστήματος, ενώ εν γένει εξαρτώνται από το χρόνο, δηλαδή είναι $H(R) = H(R(t))$. Για παράδειγμα, ένα σύστημα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο όπου έχουμε την δυνατότητα να αλλάζουμε κάθε χρονική στιγμή την τιμή του πεδίου, περιγράφεται από μία Χαμιλτονιανή $H(\boldsymbol{B}(t))$, όπου $R \equiv \boldsymbol{B}$.

Από μαθηματικής πλευράς, οι δυνατές τιμές των παραμέτρων R ορίζουν μία λεία πολλαπλότητα $\mathcal{M}$, η οποία καλείται ο *χώρος των παραμέτρων* του κβαντικού συστήματος. Οι γεωμετρικές ιδιότητες της πολλαπλότητας εξαρτώνται γενικά από το υπό μελέτη σύστημα, ενώ η Χαμιλτονιανή οφείλει να είναι "ομαλή" και μονότιμη συνάρτηση του R. Συγκεκριμένα, τόσο οι ιδιοτιμές $E_n(R)$ όσο οι ιδιοκαταστάσεις $|n; R\rangle$ είναι λείες συναρτήσεις του R. Όταν λέμε ότι το σύστημα εξελίσσεται χρονικά τότε εννοούμε ότι κινείται κατά μήκος μίας καμπύλης $\mathcal{C}$ στον χώρο των παραμέτρων, δηλαδή

$\mathcal{C}\colon [0,T] \to \mathcal{M}$. Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε πιο συγκεκριμένα με κλειστές καμπύλες $\mathcal{C}$, όπου $\mathcal{C}(0) = \mathcal{C}(T)$.

Θεωρούμε τις στιγμιαίες ιδιοκαταστάσεις $|n(R)\rangle$ της $H(R)$, οι οποίες αποτελούν μία ορθοκανονική βάση και μπορούν να υπολογιστούν διαγωνοποιώντας τον πίνακα της Χαμιλτονιανής $H(R)$ για κάθε τιμή του R. Είναι δηλαδή:

$$H(R)\,|n(R)\rangle = E_n(R)\,|n(R)\rangle \tag{4.1}$$

Γενικά, θεωρούμε ότι οι ιδιοτιμές $E_n(R)$, οι προβολικοί τελεστές $|n(R)\rangle\langle n(R)|$ καθώς και οποιαδήποτε παρατηρήσιμη ποσότητα είναι μονότιμες συναρτήσεις του R, υπό την έννοια ότι για μια κλειστή καμπύλη $\mathcal{C}$, όπου $R(0) = R(T)$, θα είναι $E_n(R(0)) = E_n(R(T))$ και $|n(R(0))\rangle\langle n(R(0))| = |n(R(T))\rangle\langle n(R(T))|$. Ωστόσο, οι ιδιοκαταστάσεις $|n(R)\rangle$ δεν είναι κατ΄ ανάγκην μονότιμες συναρτήσεις πάνω σε όλο τον χώρο των παραμέτρων,δηλαδή εν γένει είναι αδύνατο να οριστεί λεία και μονότιμη ιδιοκατάσταση $|n(R)\rangle$ για κάθε $R \in \mathcal{M}$. Άρα γενικά χρειάζεται να χρησιμοποιούνται διαφορετικές παραμετροποιήσεις σε διαφορετικές «περιοχές» $O_i, O_j \subset \mathcal{M}$ της πολλαπλότητας, με την απαίτηση ωστόσο στην κοινή περιοχή $O_i \cap O_j$ οι ιδιοκαταστάσεις να είναι συμβατές, δηλαδή να διαφέρουν κατά μία φάση.

Για λόγους απλότητας, θα θεωρήσουμε μια κλειστή καμπύλη $\mathcal{C}$ η οποία περιέχεται εξ΄ ολοκλήρου σε μια περιοχή $O \subset \mathcal{M}$ οπότε και τα διανύσματα βάσης $|n(R)\rangle$ είναι λείες και μονότιμες συναρτήσεις. Ακόμα παραπάνω, ενδιαφερόμαστε για την αδιαβατική εξέλιξη του συστήματος. Από το αδιαβατικό θεώρημα, γνωρίζουμε ότι αν το σύστημα αρχικά βρίσκεται σε μια ιδιοκατάσταση $|n(R(0))\rangle$ η οποία έχει ένα πεπερασμένο ενεργειακό χάσμα από τις υπόλοιπες ιδιοκαταστάσεις,τότε θα παραμείνει στην στιγμιαία ιδιοκατάσταση $|n(R(t)\rangle$. Επομένως, σκοπός μας είναι να βρούμε την φάση που θα έχει αποκτήσει η κυματοσυνάρτηση κατά μήκος της διαδρομής. Η γενικότερη μορφή της κυματοσυνάρτησης θα είναι:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\theta(t)}\,|n(R(t))\rangle \tag{4.2}$$

Η χρονική εξέλιξη του συστήματος δίνεται από την εξίσωση του Schrödinger και είναι:

$$H(R(t))\,|\psi(t)\rangle = i\hbar\frac{d}{dt}\,|\psi(t)\rangle \implies$$

$$E_n(R(t))\,|n(R(t))\rangle = \hbar\left(\frac{d}{dt}\theta(t)\right)|n(R(t))\rangle + i\hbar\frac{d}{dt}\,|n(R(t))\rangle \tag{4.3}$$

Άμα θεωρήσουμε ότι οι καταστάσεις $|n(R(t))\rangle$ είναι κανονικοποιημένες,τότε παίρνοντας το εσωτερικό γινόμενο στην παραπάνω σχέση θα έχουμε:

$$E_n(R(t)) - i\hbar\,\langle n(R(t))|\,\frac{d}{dt}\,|n(R(t))\rangle = \hbar\left(\frac{d}{dt}\theta(t)\right)|n(R(t))\rangle \implies$$

$$\theta(t) = \frac{1}{\hbar}\int_0^t E_n(R(t'))dt' - i\int_0^t \langle n(R(t'))|\,\frac{d}{dt'}\,|n(R(t'))\rangle\,dt' \tag{4.4}$$

Μπορούμε λοιπόν να γράψουμε την κυματοσυνάρτηση:

$$\psi(t) = exp\left(\frac{-i}{\hbar}\int_0^t E_n(R(t'))dt'\right) exp(i\gamma_n(t))\,|n(R(t))\rangle \tag{4.5}$$

όπου γ_n είναι η **Φάση Berry** και ισούται με το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα:

$$\begin{aligned}\gamma_n =& i\int_0^t \langle n(R(t'))|\,\frac{d}{dt'}\,|n(R(t'))\rangle\,dt' \\ =& i\int_{R(0)}^{R(t)} \langle n(R(t'))|\,\frac{\partial}{\partial R^i}\,|n(R(t'))\rangle\,dR^i \\ =& \int_{R(0)}^{R(t)} \boldsymbol{A}_i^n(R)dR^i\end{aligned} \tag{4.6}$$

όπου ορίσαμε την συνάρτηση:

$$\boldsymbol{A}^n(R) = i\,\langle n(R)|\,\nabla\,|n(R)\rangle \tag{4.7}$$

η οποία καλείται *διανυσματικό δυναμικό Mead-Berry.*

Η εξίσωση (4.5) περιέχει δύο όρους φάσης. Ο πρώτος όρος είναι τετριμμένος και καλείται *δυναμική φάση*, αφού γενικεύει τον παράγοντα $e^{-iE_nt/\hbar}$ για την περίπτωση που η ενέργεια E_n είναι συνάρτηση του χρόνου. Ο δεύτερος όρος όμως δεν είναι τετριμμένος και καλείται *γεωμετρική φάση*, αφού σχετίζεται με τη γεωμετρία στον χώρο των παραμέτρων.

Από την (4.7) φαίνεται απευθείας ότι για να οριστεί το διανυσματικό δυναμικό $\boldsymbol{A}^n$ πρέπει απαραίτητα οι ιδιοκαταστάσεις $|n(R)\rangle$ να είναι μονότιμες. Αυτό όμως μπορεί να ισχύει εν γένει μόνο σε μία περιοχή $O \subset \mathcal{M}$, άρα και το $\boldsymbol{A}^n$ δεν ορίζεται ολικά (globally) αλλά σε μία περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, το δυναμικό Mead-Berry μπορεί να εκφραστεί (τοπικά) ως μία διαφορική μορφή:

$$A^n = A_i^n dR^i = i\,\langle n(R)|\,\frac{\partial}{\partial R^i}\,|n(R)\rangle\,dR^i = i\,\langle n(R)|\,d\,|n(R)\rangle \tag{4.8}$$

και ορίζεται στην ίδια περιοχή με το $|n(R)\rangle$. Τα διαφορικά dR^i, με $i = 1, 2, ..., dim(M)$ είναι οι διαφορικές μορφές που αποτελούν βάση του συνεφαπτόμενου χώρου ενώ d είναι η εξωτερική παραγώγιση. Η διαφορική μορφή A^n καλείται και σύνδεση *Berry.*

Αξίζει να μελετήσουμε πώς μετασχηματίζονται η σύνδεση Berry και η φάση Berry κάτω από μετασχηματισμούς βαθμίδας της μορφής:

$$|n(R)\rangle' = e^{i\zeta_n(R)}\,|n(R)\rangle \tag{4.9}$$

όπου $\zeta_n(R)$ είναι κάποια αυθαίρετη φάση. Μας ενδιαφέρει αποκλειστικά η περίπτωση που οι παράγοντες φάσης $e^{i\zeta_n(R)}$ είναι μονότιμες συναρτήσεις πάνω στην πολλαπλότητα $\mathcal{M}$. Έχουμε ότι:

$$
\begin{aligned}
(A_i^n)' =& i \langle n'| \frac{\partial}{\partial R^i} |n'\rangle = i \langle n e^{i\zeta_n(R)}| \frac{\partial}{\partial R^i} |n e^{i\zeta_n(R)}\rangle \\
=& i e^{-i\zeta_n(R)} \left[\langle n| i \frac{\partial \omega}{\partial R^i} e^{i\zeta_n(R)} |n\rangle + e^{i\zeta_n(R))} \langle n| \frac{\partial}{\partial R^i} |n\rangle \right] \implies \\
=& A_i^n - \frac{\partial \zeta_n(R)}{\partial R^i}
\end{aligned} \tag{4.10}
$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι η σύνδεση Berry δεν είναι μία gauge invariant ποσότητα. Άμα αντικαταστήσουμε στην σχέση (4.6), είναι προφανές ότι:

$$(\gamma_n(T))' = \gamma_n(T) + \zeta_n(R_0) - \zeta_n(R_T)$$

Για τις κλειστές καμπύλες $\mathcal{C}$ για τις οποίες ενδιαφερόμαστε, είναι $R_T = R_0$ και λόγω της μονοτιμίας του παράγοντα φάσης $e^{i\zeta_n(R)}$ έχουμε υποχρεωτικά ότι $\zeta_n(R_T) - \zeta_n(R_0) = 2\pi \times$ (ακέραιος). Επομένως, η γεωμετρική φάση που αποκτάει η κυματοσυνάρτηση όταν το σύστημα εξελλίσεται κατά μήκος μίας κλειστής καμπύλης στον χώρο των παραμέτρων δεν μπορεί να «αφαιρεθεί» μέσω μετασχηματισμών βαθμίδας αλλά είναι gauge invariant modulo 2π. Είναι δηλαδή:

$$\gamma_n = \oint_C \boldsymbol{A}^n \tag{4.11}$$

Καμπυλότητα Berry

Από τη σχέση (4.10) βλέπουμε ότι ο δυναμικό Berry μετασχηματίζεται όπως το διανυσματικό δυναμικό του ηλεκτρομαγνητισμού. Οι παράγοντες φάσης $e^{i\zeta_n(R)}$ σχηματίζουν την ομάδα $U(1)$, οπότε έχουμε μία θεωρία βαθμίδας με ομάδα συμμετρίας την $U(1)$ και διανυσματικό δυναμικό $\boldsymbol{A}^n$. Σε φυσικό επίπεδο ωστόσο δεν υπάρχει κάποια σύνδεση αφού το δυναμικό Berry ορίζεται με βάση τα ιδιοδιανύσματα της Χαμιλτονιανής και δεν σχετίζεται με τον ηλεκτρομαγνητισμό. Όμως, κατ΄ αναλογία, αφού έχουμε μία $U(1)$ θεωρία πάνω σε έναν m-διάστατο χώρο παραμέτρων, μπορούμε να ορίσουμε τον αντίστοιχο τανυστή των πεδίων βαθμίδας

$$F_{ij}^n := \frac{\partial}{\partial R^i} A_j^n - \frac{\partial}{\partial R^j} A_i^n, \quad i, j = 1, 2, ...m \tag{4.12}$$

ο οποίος καλείται *Καμπυλότητα Berry* και είναι αναλλοίωτος κάτω από μετασχηματισμούς βαθμίδας. Στην περίπτωση που ο χώρος των παραμέτρων είναι τρισδιάστατος, η καμπυλότητα **Berry** μπορεί να οριστεί ως $\boldsymbol{F}^n = \nabla \times \boldsymbol{A}^n$. Αντικαθιστώντας στην σχέση(4.11) και χρησιμοποιώντας το θεώρημα του Stokes προκύπτει ότι:

$$\gamma_n = \int_{\mathcal{S}(\mathcal{C})} d\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{F}^n \tag{4.13}$$

όπου $\mathcal{S}(C) \subset \mathcal{M}$ είναι μία επιφάνεια που έχει ως σύνορο την καμπύλη $\mathcal{C}$. Η παραπάνω διαδικασία γενικεύεται για χώρους οποιασδήποτε διάστασης όπου αποδεικνύεται ότι η φάση Berry θα είναι:

$$\gamma_n = \int_{\mathcal{S}(\mathcal{C})} dR^\mu \wedge dR^\nu \frac{1}{2} F^n_{\mu\nu} \tag{4.14}$$

Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι όσα έχουμε αναφέρει ισχύουν κάτω από την προϋπόθεση της αδιαβατικής μεταβολής και της ύπαρξης διακριτών ενεργειακών επιπέδων που δεν εκφυλίζονται σε κάποιο σημείο R του χώρου των παραμέτρων.[2] Σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει η αντίστοιχη γενίκευση, αλλά λόγω μαθηματικής πολυπλοκότητας δεν θα την παρουσιάσουμε εδώ.

4.1.1 Μαθηματική δομή της Γεωμετρικής Φάσης

Η γεωμετρική φάση μπορεί να ερμηνευτεί με χρήση της θεωρίας των fiber bundles. Συγκεκριμένα ,θα κατασκευάσουμε ένα fiber bundle λ^n πάνω στον χώρο των παραμέτρων $\mathcal{M}$ θέτοντας σε κάθε σημείο k του base manifold ένα fiber που ορίζεται από τη σχέση:

$$\lambda^n_{\boldsymbol{k}} = \{|\psi\rangle \in \mathcal{H} : |\psi\rangle = e^{i\varphi} |n; \boldsymbol{k}\rangle, \varphi \in [0, 2\pi]\} \tag{4.15}$$

Πρέπει να αναφέρουμε εδώ ότι αυτά τα fibers δεν είναι τίποτα άλλο από τις κανονικοποιημένες ακτίνες (rays) που σχετίζονται με τον χώρο Hilbert του κβαντικού μας συστήματος. Υπενθυμίζουμε ότι οι ακτίνες ανήκουν στον Προβολικό Χώρο Hilbert $\mathbb{P}(H)$ και προκύπτουν άμα κατασκευάσουμε την κλάση ισοδυναμίας:

$$u \sim w \text{ όταν } \upsilon = \lambda\omega, \lambda \in \mathbb{C}/\{0\} \tag{4.16}$$

Η αντιστοιχία μεταξύ του συνόλου των παραμέτρων $\boldsymbol{k}$ και της ίνας $\lambda^n_{\boldsymbol{R}}$ γίνεται με χρήση της απεικόνισης προβολής (projection map), $\pi(|\psi\rangle) = \boldsymbol{k}$, όταν $|\psi\rangle \in \lambda^n_{\boldsymbol{k}}$. Επίσης, δύο διανύσματα που ανήκουν στο fiber, έστω $|\psi\rangle, |\psi'\rangle$, διαφέρουν αποκλειστικά κατά έναν παράγοντα φάσης, επομένως το fiber ως πολλαπλότητα είναι διαφορομορφικό με την τοπολογική ομάδα $U(1)$.

Τέλος θα θέλαμε να εξετάσουμε τις συναρτήσεις μετάβασης του bundle. Έστω $|n; \boldsymbol{k}, a\rangle$ και $|n; \boldsymbol{k}, \beta\rangle$ οι ιδιοκαταστάσεις όπως προκύπτουν από δύο διαφορετικούς τοπικούς χάρτες για τις περιοχές U_a,U_β, όπου $U_\alpha \cap U_\beta \neq \emptyset$. Τότε γία κάθε $\boldsymbol{k} \in U_\alpha \cap U_\beta$, οι δύο ιδιοκαταστάσεις θα πρέπει υποχρεωτικά να έχουν το πολύ μια διαφορά φάσης:

$$|n; \boldsymbol{k}, \beta\rangle = e^{i\zeta_{\beta\alpha}(\boldsymbol{k})} |n; \boldsymbol{k}, a\rangle \tag{4.17}$$

Αυτές οι φάσεις είναι οι συναρτήσεις μετάβασης $g_{\beta\alpha}$ και είναι προφανές ότι $g_{\beta\alpha}(\boldsymbol{k}) = e^{i\zeta_{\beta\alpha}(\boldsymbol{k})} \in U(1)$. Έτσι το fiber και η ομάδα δομής "ταυτίζονται" επομένως η τελική μας κατασκευή είναι ένα $U(1)$ principal bundle με τον χώρο των παραμέτρων $\mathcal{M}$ να είναι η βάση.

[2] Όταν παρουσιάζεται εκφυλισμός στα ενεργειακά επίπεδα συχνά αναφέρεται και ως *μη αβελιανή* περίπτωση.

Θα θεωρήσουμε τώρα την κυκλική μεταβολή κατά μήκος της καμπύλης $\mathcal{C} \in \mathcal{M}$, με αρχική συνθήκη $|\psi(0)\rangle = |n; \boldsymbol{k}(0)\rangle$. Η τελική κατάσταση θα ανήκει στην ίδια ίνα $\lambda^n_{\boldsymbol{k}(0)}$ με την αρχική αλλά θα διαφέρει κατά έναν παράγοντα φάσης $g = e^{i\gamma} \in U(1)$. Αφού η $U(1)$ είναι αβελιανή ομάδα, ισχύει ότι $\gamma = \oint_C \mathcal{A}$, όπου $\mathcal{A}$ είναι το one-form της τοπικής σύνδεσης (local connection one-form). Μπορεί να δειχθεί ότι $A^n = i \langle n; \boldsymbol{k}| \nabla_j |n; \boldsymbol{k}\rangle dx^j = i \langle n; \boldsymbol{k}| d |n; \boldsymbol{k}\rangle$. Άρα μπορούμε να ταυτοποιήσουμε τη φάση Berry με την ολονομία της τοπικής σύνδεσης A^n , η οποία εκφράζει το γεγονός ότι διανύοντας μία κλειστή καμπύλη $\mathcal{C}$ στο base manifold, η κυματοσυνάρτηση αποκτάει μία φάση $e^{i\gamma} \in U(1)$.

4.2 Τοπολογική ισοδυναμία μονωτών

Έστω ότι έχουμε δύο Χαμιλτονιανές $H_A(\boldsymbol{k})$ και $H_B(\boldsymbol{k})$ οι οποίες περιγράφουν δύο μονωτές A, B, δηλαδή η βασική τους κατάσταση χαρακτηρίζεται από ένα ενεργειακό χάσμα σε σχέση με τις διεγερμένες τους καταστάσεις. Θα λέμε ότι οι δύο μονωτές είναι τοπολογικά ισοδύναμοι αν υπάρχει ένα αδιαβατικό μονοπάτι που να τους «ενώνει», χωρίς να κλείνει το ενεργειακό χάσμα. Η μελέτη μονωτών και των ενεργειακών τους ζωνών υπό το πρίσμα της τοπολογίας έχει σε πρώτη προσέγγιση ως σκοπό να κατατάξει τις Χαμιλτονιανές $H(\boldsymbol{k})$ σε τοπολογικές κλάσεις. Πέραν του θεωρητικού ενδιαφέροντος, υπάρχουν φυσικές συνέπειες που μπορούν να ελεγχθούν πειραματικά σε συστήματα με μη τετριμμένη τοπολογία.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε δύο υλικά που βρίσκονται σε ξεχωριστή τοπολογική φάση και βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους, όπως συμβαίνει π.χ όταν έχουμε έναν τοπολογικό μονωτή και έναν απλό μονωτή. Τότε, στη διεπιφάνεια τους θα πρέπει να έχουμε μία τοπολογική μετάβαση φάσης, με αποτέλεσμα το ενεργειακό χάσμα να είναι τοπικά μηδενικό. Το φαινόμενο αυτό είναι μια εκδήλωση μιας πολύ σημαντικής αρχής η οποία αναφέρεται ως **bulk-boundary correspondence** και συσχετίζει τα τοπολογικά αναλλοίωτα στο σύνορο με τα αντίστοιχα στο bulk.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν βρεθεί σε πολλά φυσικά συστήματα φυσικές ποσότητες των οποίων η τιμή εξαρτάται από κάποιο τοπολογικό αναλλοίωτο, το οποίο παίρνει ακέραιες τιμές. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η αγωγιμότητα στο κβαντικό φαινόμενο Hall. Το ενδιαφέρον όμως με αυτές τις ποσότητες είναι ότι παρουσιάζουν κάποια ασυνήθιστα χαρακτηριστικά τα οποία ενδεχομένως να φανούν χρήσιμα και σε επίπεδο εφαρμογών. Αρχικά, έχουν πολύ αυστηρά καθορισμένη τιμή, επιτρέποντας μετρήσεις πολύ υψηλής ακρίβειας. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι ακόμα και κάτω από ισχυρές διαταραχές είναι αρκετά δύσκολο να αλλάξει η τιμή του τοπολογικού αναλλοίωτου. Για τους μονωτές συγκεκριμένα, αυτό αντιστοιχεί στο γεγονός ότι για να αλλάξει η τοπολογική τους κλάση πρέπει αναγκαστικά να περάσουν από μία μεταλλική κατάσταση.

Όσα αναφέρουμε ίσως μοιάζουν «νεφελώδη», αφού δεν είναι σαφές το πώς υπεισέρχεται σε μαθηματικό επίπεδο η τοπολογία. Στην πραγματικότητα υπάρχουν πιο αυστηροί μαθηματικοί ορισμοί, αλλά δεν θα τους παρουσιάσουμε αναλυτικά εδώ. Ο λόγος είναι η τεχνική δυσκολία τους και η ανάγκη προχωρημένου μαθηματικού υποβάθρου στην αλγεβρική τοπολογία. Η Φυσική που κρύβεται πίσω από τους αυστηρούς ορισμούς μπορεί να γίνει κατανοητή και σε ένα μικρότερο επίπεδο αυστηρότητας, για

αυτό ακολουθούμε αυτή την πορεία.

4.3 Σύνδεση Τοπολογίας και Συμμετρίας

Πριν μελετήσουμε την τοπολογία κρυσταλλικών στερεών με περιοδική συμμετρία, θα θέλαμε να αναφέρουμε μία γενικότερη σύνδεση που υπάρχει μεταξύ της τοπολογίας και της συμμετρίας για ένα μη αλληλεπιδρών σύστημα. Αναφέραμε προηγουμένως ότι ο τοπολογικός χαρακτήρας ενός μονωτή πρέπει να είναι ανθεκτικός κάτω από διαταραχές της Χαμιλτονιανής $\mathcal{H}$. Δηλαδή, τα τοπολογικά χαρακτηριστικά δεν αλλάζουν κάτω από συνεχείς παραμορφώσεις της Χαμιλτονιανής που δεν οδηγούν σε κλείσιμο του ενεργειακού χάσματος. Τέτοιες παραμορφώσεις αντιστοιχούν σε διαταραχές που εν γένει σπάνε κάποιες χωρικές συμμετρίες. Αν θεωρήσουμε για παράδειγμα ότι η Χαμιλτονιανή $\mathcal{H}$ χαρακτηρίζεται από μία χωρική συμμετρία $\mathcal{O}$, τότε θα υπάρχει ένας μοναδιακός τελεστής $\hat{\mathcal{O}}$, τέτοιος ώστε $\left[\mathcal{H}, \hat{\mathcal{O}}\right] = 0$. Σε αυτή την περίπτωση, αν το σύστημα χαρακτηρίζεται από κάποια τοπολογικά αναλλοίωτα, αυτά θα πρέπει να εξακολουθούν να το χαρακτηρίζουν όταν για την «διαταραγμένη» Χαμιλτονιανή $\mathcal{H}'$, δεν ισχύει ότι $\left[\mathcal{H}', \hat{\mathcal{O}}\right] = 0$. Εφ' όσον οι διαταραχές αυτές οδηγούν σε μία «τυχαία» Χαμιλτονιανή με χάσμα, οι μόνες συμμετρίες που μπορούν να τη χαρακτηρίζουν είναι διακριτές και αντιμοναδιακές συμμετρίες, οι οποίες σε αντίθεση με τις μοναδιακές διατηρούνται και σε συστήματα με ατέλειες (disordered).

Οι δύο αντιμοναδιακές συμμετρίες που υπάρχουν είναι η Συμμετρία Αντιστροφής του χρόνου (TRS) Θ καθώς επίσης και συμμετρία συζυγίας σωματιδίου - οπής (PHS) Ξ. Ακόμα, ο συνδυασμός τους ορίζει τη λεγόμενη χειλαρική συμμετρία $\Pi = \Xi\Theta$. Ανάλογα με το υπό μελέτη σύστημα, για τις δυνατές τιμές των τελεστών Θ^2, Ξ^2 ισχύει $\Theta^2 = 0, \pm 1$ και $\Xi^2 = 0, \pm 1$. Αν λάβουμε υπ' όψιν και την πιθανότητα να έχουμε παρουσία χειραλικής συμμετρίας χωρίς την ύπαρξη των άλλων δύο, προκύπτουν 10 δυνατοί συνδυασμοί συμμετριών οι οποίοι περιγράφουν την μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή. Στο σχήμα 4.1 βλέπουμε το είδος του τοπολογικού αναλλοίωτου που πρέπει να αναμένουμε ανάλογα τις υπάρχουσες συμμετρίες και την διάσταση του συστήματος. Στα σημεία στα οποία υπάρχει παύλα σημαίνει ότι το σύστημα δεν μπορεί να χαρακτηριστεί από κάποιο τοπολογικό αναλλοίωτο, το $\mathbb{Z}$ αναλλοίωτο σημαίνει ότι η τοπολογία μπορεί να χαρακτηριστεί από κάποιον ακέραιο αριθμό που μπορεί να πάρει εν γένει οποιαδήποτε τιμή, ενώ το $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτο δηλώνει την ύπαρξη αποκλειστικά δύο διακριτών τοπολογικών κλάσεων. Ο χαρακτηρισμός αυτός επιτυγχάνεται με χρήση της τοπολογικής θεωρίας K (K-theory).[43]

4.4 Bloch Bundle

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, σε ένα στερεό με περιοδική συμμετρία, υπάρχει ένας καλώς ορισμένος κβαντικός αριθμός $\boldsymbol{k}$ ο οποίος χαρακτηριζεί τις ηλεκτρονιακές ιδιοκαταστάσεις $\psi_{\boldsymbol{k}}$, ενώ η ιδιοκατάσταση $|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle$ μπορεί να γραφεί στη μορφή $|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = e^{i\boldsymbol{kr}}\,|u_{\boldsymbol{k}}\rangle$ όπου η $|u_{\boldsymbol{k}}\rangle$ έχει την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais. Είναι εύκολο να δειχθεί ότι

Symmetry					d		
System	Cartan label	Θ^2	Ξ^2	Π^2	1	2	3
Wigner–Dyson	A	0	0	0	–	$\mathbb{Z}$	–
	AI	1	0	0	–	–	–
	AII	−1	0	0	–	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$
Chiral	AIII	0	0	1	$\mathbb{Z}$	–	$\mathbb{Z}$
	BDI	+1	+1	1	$\mathbb{Z}$	–	–
	CII	−1	−1	1	$\mathbb{Z}$	–	$\mathbb{Z}_2$
BdG	D	0	1	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	–
	C	0	−1	0	–	$\mathbb{Z}$	–
	DIII	−1	+1	1	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$
	CI	+1	−1	1	–	–	$\mathbb{Z}$

Σχήμα 4.1: Οι 10 κλάσεις συμμετρίας κατηγοριοποιημένες με βάση τις τιμές των τελεστών Θ^2, Ξ^2, Π^2. Η τιμή 0 αντιστοιχεί στην περίπτωση που το σύστημα δεν παρουσιάζει την αντίστοιχη συμμετρία. Η τιμή d αναφέρεται στη διάσταση του συστήματος. Βλέπουμε πως η ύπαρξη και το είδος κάποιου τοπολογικού αναλλοίωτου καθορίζεται από την διάσταση και τις συμμετρίες. Η παραπάνω εικόνα συχνά στην βιβλιογραφία αποκαλείται *the tenfold way*.[43]

οι καταστάσεις $|u_{\boldsymbol{k}}\rangle$είναι ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής $H(\boldsymbol{k}) = e^{-i\boldsymbol{kr}} H e^{i\boldsymbol{kr}}$ με αντίστοιχες ιδιοενέργειες $E_{\boldsymbol{k}}$. Λύνοντας την εξίσωση ιδιοτιμών $H(\boldsymbol{k})\,|u_{n,\boldsymbol{k}}\rangle = E_{n,\boldsymbol{k}}\,|u_{n,\boldsymbol{k}}\rangle$ για όλα τα $\boldsymbol{k}$ που ανήκουν στην πρώτη ζώνη Brillouin προσδιορίζονται πλήρως οι επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις και μπορούμε να κατασκευάσουμε το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών (band structure), δηλαδή το σύνολο των συναρτήσεων $E_n(\boldsymbol{k}), \boldsymbol{k} \in BZ, n \in \mathbb{N}$. Λόγω της περιοδικότητας της $H(\boldsymbol{k})$ στον αντίστροφο χώρο η Brillouin Zone είναι κι αυτή περιοδική και έχει μια τοροειδή τοπολογία, δηλαδή είναι $BZ \cong T^d = \mathbb{S}^1 \otimes \cdots \otimes \mathbb{S}^1$, όπου d η διάσταση του συστήματος.

Ένα στερεό μπορούμε να θεωρήσουμε ότι σχετίζεται με ένα vector bundle το οποίο συχνά καλούμε *Bloch Bundle*. Συγκεκριμένα, το base manifold είναι η Brillouin Zone, δηλαδή ο τόρος $\mathbb{T}^d$ και σε κάθε σημείο του base manifold αντιστοιχίζουμε έναν χώρο Hilbert $H_{\boldsymbol{k}} \cong \mathbb{C}^m$, όπου m η διάσταση του χώρου Hilbert, στον οποίο δρα η Bloch Χαλμιλτονιανή $H(\boldsymbol{k})$. Σε περιοδικά πλέγματα διάστασης $d \leq 3$ έχει αποδειχθεί ότι αυτό το vector bundle είναι τετριμμένο, δηλαδή είναι ισομορφικό με το καρτεσιανό γινόμενο $\mathbb{T}^d \times \mathbb{C}^m$.[44] Το γεγονός αυτό σχετίζεται με το ότι η συνολική καμπυλότητα Berry μηδενίζεται.

Στους μονωτές, το βασικό χαρακτηριστικό είναι ότι οι κατειλημμένες ζώνες διαχωρίζονται από τις άδειες μέσω ενός ενεργειακού χάσματος. Έτσι μπορούν να οριστούν δύο subbundles, το bundle σθένους και το bundle αγωγιμότητας. Πρέπει να τονίσουμε ότι παρά το γεγονός ότι το συνολικό bundle είναι τετριμμένο, αυτό δε συνεπάγεται ότι και τα subbundles θα είναι κατ΄ ανάγκη τετριμμένα. Συγκεκριμένα, η τοπολογική θεωρία των μονωτών ασχολείται με τις μη τετριμμένες τοπολογικές ιδιότητες του bundle σθένους.

Θα προσπαθήσουμε να δώσουμε ένα γεωμετρικό αντίστοιχο ώστε να γίνουν διαισθητικά όσα αναφέραμε. Ένας κύλινδρος αποτελεί ένα τετριμμένο fiber bundle αφού πρόκειται για το καρτεσιανό γινόμενο πολλαπλοτήτων $\mathbb{S}_1 \times [0,1]$. Αντίθετα, η λωρίδα του Möbius, ενώ τοπικά έχει την ίδια δομή, «παγκόσμια» (globally) διαφέρει. Ο λόγος είναι ότι παρουσιάζει μία στροφή (twist) η οποία καθιστά τις δύο επιφάνειες τοπολογικά διαφορετικές. Παρόμοια είναι η κατάσταση και στο πιο αφηρημένο bundle σθένους, όπου η παρουσία κάποιου «twist» οδηγεί σε μη τετριμμένη τοπολογία.

4.5 Κβαντικό Φαινόμενο Hall - TKNN Invariant

Το κβαντικό φαινόμενο Hall εμφανίζεται όταν περιορίζονται ηλεκτρόνια στις δύο διαστάσεις παρουσία ισχυρού μαγνητικού πεδίου και ήταν η πρώτη σαφής ένδειξη της σημασίας που μπορεί να αποκτήσει η τοπολογία για τη Φυσική Στερεάς Κατάστασης.[20] Παρότι συνήθως όταν αναφερόμαστε στο φαινόμενο Hall θεωρούμε ελεύθερα ηλεκτρόνια, εμείς δεν θα περιοριστούμε τόσο και θα θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα περιοδικό δισδιάστατο πλέγμα, όπως συμβαίνει σε ένα δισδιάστατο στερεό.

Προηγουμένως είδαμε ότι η τοπολογία κάνει την εμφάνιση της μέσω της Brillouin Zone T^d. Στην περίπτωση που έχουμε και μαγνητικό πεδίο δεν είναι προφανές ότι εξακολουθεί να υπάρχει ο κβαντικός αριθμός $\boldsymbol{k}$ άρα και να έχουμε μία καλώς ορισμένη Brillouin Zone. Ο λόγος είναι ότι το μαγνητικό πεδίο σπάει την συμμετρία μετατόπισης στο πλέγμα, μέσω της οποίας εμφανιζόταν η κρυσταλλική ορμή. Ωστόσο, υπάρχει τρόπος να οριστεί η λεγομένη *μαγνητική Brillouin Zone,* μέσω τελεστών μετατόπισης που λαμβάνουν υπ΄ όψιν και την μαγνητική ροή.[45]

Ενδιαφερόμαστε για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας Hall, σε ένα σύστημα διαστάσεων $L \times L$ που βρίσκεται στο επίπεδο xy. Θεωρούμε επίσης ότι έχουμε ένα ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του άξονα y και ένα μαγνητικό πεδίο κατά μήκος του άξονα z. Θα προσεγγίσουμε το πρόβλημα με θεωρία διαταραχών, θεωρώντας δηλαδή το ηλεκτρικό πεδίο ως μία διαταραχή $V_p = eEy$. Τότε η νέα ιδιοκατάσταση θα είναι :

$$|n\rangle_E = |n\rangle + \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle m| (-eEy) |n\rangle}{E_n - E_m} |m\rangle + \dots \tag{4.18}$$

Έστω v_x η ταχύτητα των ηλεκτρονίων στον άξονα x και $f(E_n)$ η κατανομή Fermi-Dirac. Τότε, η αναμενόμενη τιμή της πυκνότητας ρεύματος στον άξονα x δίνεται από τη σχέση

$$\langle j_x \rangle_E = \sum_n f(E_n) \langle n|_E \left(\frac{ev_x}{L^2}\right) |n\rangle_E$$

$$= \langle j_x \rangle_{E=0} + \frac{1}{L^2} \sum_n f(E_n) \times \sum_{m(\neq n)} \left(\frac{\langle n| ev_x |m\rangle \langle m| (-eEy) |n\rangle}{E_n - E_m} + \frac{\langle n| (-eEy) |m\rangle \langle m| (ev_x) |n\rangle}{E_n - E_m} \right) \tag{4.19}$$

Άμα πάρουμε την εξίσωση κίνησης του Heisenberg $\frac{d}{dt}y = u_y = \frac{1}{i\hbar}[y, H]$, θα έχουμε:

$$\langle m| u_y |n\rangle = \frac{1}{i\hbar}[\langle m| yH |n\rangle - \langle m| Hy |n\rangle]$$

$$= \frac{1}{i\hbar}[E_n \langle m| y |n\rangle - \langle n| yH |m\rangle = \frac{1}{i\hbar}(E - E_m) \langle m| y |n\rangle \tag{4.20}$$

Για την αγωγιμότητα Hall θα ισχύει:

$$\sigma_{xy} = \frac{\langle j_x \rangle_E}{E} = -\frac{i\hbar e^2}{L^2} \sum_{n \neq m} f(E_n) \frac{\langle n| v_x |m\rangle \langle m| v_y |n\rangle - \langle n| v_y |m\rangle \langle m| v_x |n\rangle}{(E_n - E_m)^2} \tag{4.21}$$

Αντικαθιστώντας τις καταστάσεις Bloch, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ταυτότητα:

$$\langle u_{m\boldsymbol{k'}}| u_\mu |u_{n\boldsymbol{k}}\rangle = \frac{1}{\hbar}(E_{n\boldsymbol{k}} - E_{m\boldsymbol{k'}}) \langle u_{m\boldsymbol{k'}}| \frac{\partial}{\partial k_\mu} |u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \tag{4.22}$$

Μπορεί να αποδειχθεί ότι τότε οδηγούμαστε στην σχέση:

$$\sigma_{xy} = -\frac{ie^2}{\hbar L^2} \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{n \neq m} f(E_{n\boldsymbol{k}}) \times \left(\frac{\partial}{\partial k_x} \langle u_{n\boldsymbol{k}}| \frac{\partial}{\partial k_y} |u_{n\boldsymbol{k}}\rangle - \frac{\partial}{\partial k_y} \langle u_{n\boldsymbol{k}}| \frac{\partial}{\partial k_x} |u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \right) \tag{4.23}$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της σύνδεσης Berry $\boldsymbol{a}_n(\boldsymbol{k}) = -i \langle u_{n\boldsymbol{k}}| \nabla_k |u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$,καταλήγουμε ότι:

$$\sigma_{xy} = \nu \frac{e^2}{h} \tag{4.24}$$

$$\nu = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^2\boldsymbol{k}}{2\pi} \left(\frac{\partial a_{n,y}}{\partial k_x} - \frac{\partial a_{n,x}}{\partial k_y} \right) = \sum_n \nu_n \tag{4.25}$$

όπου:

$$\nu_n = \int_{BZ} \frac{d^2\boldsymbol{k}}{2\pi} \left(\frac{\partial a_{n,y}}{\partial k_x} - \frac{\partial a_{n,x}}{\partial k_y}) \right) = \frac{1}{2\pi} \oint_{\partial BZ} d\,\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{a}_n(\boldsymbol{k}) = -\frac{1}{2\pi} \gamma_n(\partial BZ) \tag{4.26}$$

Ο παράγοντας φάσης όμως μπορεί να είναι αποκλειστικά ίσος με κάποιο πολλαπλάσιο του 2π επειδή η κυματοσυνάρτηση είναι μονότιμη, άρα η αγωγιμότητα Hall είναι κβαντισμένη σε ακέραια πολλαπλάσια της ποσότητας e^2/h. Ο ακέραιος ν καλείται TKNN invariant.

Παρατήρηση. Όπως έχουμε αναφέρει και προηγουμένως, το αν ο μονωτής είναι τετριμμένος τοπολογικά ή όχι εξαρτάται από τις τοπολογικές ιδιότητες του Bundle σθένους B_n. Η τοπολογία του Bloch bundle σθένους στις δύο διαστάσεις περιγράφεται από τον πρώτο αριθμό Chern.[42] Στην περίπτωση που δεν έχουμε άλλες συμμετρίες, το $\mathbb{Z}$ τοπολογικό αναλλοίωτο στις άρτιες διαστάσεις αποδεικνύεται ότι είναι ο αριθμός Chern

$$C_\nu = \frac{1}{\nu!(2\pi)^\nu} \int_{BZ} Tr(\mathcal{F}^\nu) \tag{4.27}$$

όπου $\mathcal{F}$ είναι η two-form καμπυλότητα που αντιστοιχεί στο Bloch Bundle και η ολοκληρωτέα ποσότητα $ch_\nu(\mathcal{F}) = \frac{1}{\nu!}\left(\frac{\mathcal{F}}{2\pi}\right)^\nu$ είναι ο ν-οστός χαρακτήρας Chern.[42]

4.6 $\mathbb{Z}_2$ Αναλλοίωτο

4.6.1 Συμμετρία Χρονικής Αντιστροφής και ενεργειακές ζώνες

Στην περίπτωση του κβαντικού φαινομένου Hall έχουμε ένα χαρακτηριστικό σύστημα στο οποίο σπάει η συμμετρία αντιστροφής του χρόνου λόγω ύπαρξης μαγνητικού πεδίου. Εμείς όμως ενδιαφερόμαστε και για συστήματα που διατηρούν αυτή τη συμμετρία, τα οποία καλούμε Time Reversal Invariant. Ο τελεστής χρονικής αναστροφής αποτελεί μία ιδιάζουσα περίπτωση, καθώς δεν είναι μοναδιακός όπως έχουμε συνηθίσει από τις συνήθεις συμμετρίες, αλλά *αντιμοναδιακός* και *αντιγραμμικός*. Γενικά η μορφή ενός αντιγραμμικού τελεστή Θ είναι

$$\Theta = UK \tag{4.28}$$

όπου U είναι ένας μοναδιακός τελεστής και K είναι ο τελεστής μιγαδικής συζυγίας. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που έχουμε ένα σύστημα που αποτελείται από σωματίδια με σπιν 1/2 ο τελεστής χρονικής αναστροφής είναι ίσος με

$$\Theta = -is_y K \tag{4.29}$$

όπου s_y ο τελεστής του σπιν κατά τον άξονα y που δίνεται από έναν πίνακα Pauli. Παρατηρούμε ότι $\Theta^2 = -1$.

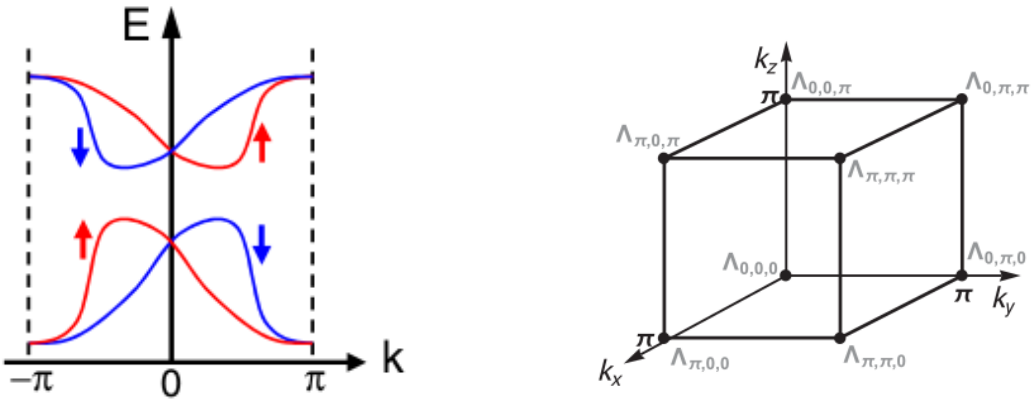
Θεωρούμε τώρα την Χαμιλτονιανή $\mathcal{H}$ ενός περιοδικού συστήματος και την αντίστοιχη Bloch Χαμιλτονιανή $H(\boldsymbol{k})$. Οι δύο Χαμιλτονιανές συνδέονται με τη σχέση [31]

$$H(\boldsymbol{k}) = e^{-i\boldsymbol{kr}}\mathcal{H}e^{i\boldsymbol{kr}} \tag{4.30}$$

Αν θεωρήσουμε ότι το σύστημα χαρακτηρίζεται από τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου, ισχύει ότι $[\mathcal{H}, \Theta] = 0$. Τότε, μπορεί να δειχθεί ότι:

$$H(-\boldsymbol{k}) = \Theta H(\boldsymbol{k})\Theta^{-1} \tag{4.31}$$

Οδηγούμαστε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι καταστάσεις με αντίθετους κβαντικούς αριθμούς $\boldsymbol{k}$ και $-\boldsymbol{k}$ έχουν την ίδια ενέργεια και καλούνται ζεύγη Kramer. Οι αντίστοιχες ενεργειακές ζώνες που ορίζονται καλούνται ζεύγη ενεργειακών ζωνών Kramer. Πρέπει



Σχήμα 4.2: Αριστερά: Παραδείγματα ενεργειακών ζωνών που είναι ζεύγη Kramer σε ένα μονοδιάστατο σύστημα. Με κόκκινο σημειώνονται οι καταστάσεις που έχουν σπίν πάνω και με μπλε οι καταστάσεις που έχουν σπιν κάτω. Σε αυτό το σχήμα υπάρχουν δύο σημεία TRIM , για $k = 0$ και για $k = \pi$, που είναι ισοδύναμο με το $k = -\pi$. [46] Δεξιά: Τα σημεία TRIM σε μία κυβική ζώνη Brillouin. Βλέπουμε ότι στις τρεις διαστάσεις τα σημεία TPIM γίνονται οκτώ. Γενικά, για ένα δ-διάστατο υλικό, ο αριθμός των σημείων TRIM είναι 2^d. [47]

εδώ να παρατηρήσουμε ότι εντός της ζώνης Brillouin, υπάρχουν τα σημεία TRIM, τα οποία είναι τέτοια ώστε

$$\boldsymbol{k} = -\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G} = \boldsymbol{\Lambda} \implies \boldsymbol{\Lambda} = \frac{\boldsymbol{G}}{2}$$

Σε αυτά τα σημεία οι καταστάσεις Bloch εκφυλίζονται και αυτός ο εκφυλισμός προστατεύεται από την συμμετρία αντιστροφής χρόνου Στη συνέχεια θα εισάγουμε βασικές έννοιες από την σύγχρονη θεωρία της πόλωσης, οι οποίες έχουν κεντρικό ρόλο στη μελέτη των τοπολογικών μονωτών.

4.6.2 Σύγχρονη θεωρία της Πόλωσης Φορτίου

Έστω ένα μονοδιάστατο σύστημα ηλεκτρονίων μήκους L που χαρακτηρίζεται από τη συμμετρία αντιστροφής του χρόνου και έχει σταθερά πλέγματος ίση με τη μονάδα. Θεωρούμε ότι πρόκειται για έναν μονωτή, δηλαδή είναι κατειλημμένες $2N$ ενεργειακές ζώνες. Λόγω του θεωρήματος Bloch, οι ιδιοκαταστάσεις θα είναι της μορφής

$$|\psi_{n,k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} |u_{n,k}\rangle \tag{4.32}$$

Ορίζουμε τις αντίστοιχες συναρτήσεις Wannier

$$|R, n\rangle = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{-ik(R-r)} |u_{n,k}\rangle \tag{4.33}$$

όπου R είναι ένα πλεγματικό διάνυσμα. Όπως θα εξηγήσουμε και στο επόμενο κεφάλαιο, η συνολική πόλωση του φορτίου για ένα μονοδιάστατο σύστημα δίνεται από το άθροισμα πάνω σε όλα τα κέντρα των συναρτήσεων Wannier. Είναι δηλαδή

$$\begin{aligned} P &= \sum_n \langle 0, n| \, r \, |0, n\rangle \\ &= \sum_n \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{L} \int \int dk_1 dk_2 e^{i(k_2-k_1)r} \langle u_{n,k_1}| \, r \, |u_{n,k_2}\rangle \\ &= \sum_n \frac{1}{2\pi} \int dk_x i \langle u_{n,k_x}| \, \nabla_{k_x} \, |u_{n,k_x}\rangle \end{aligned} \tag{4.34}$$

όπου $r \equiv x$. Από τον ορισμό της σύνδεσης Berry A, βλέπουμε απευθείας ότι

$$P = \frac{1}{2\pi} \int dk_x A(k_x) \tag{4.35}$$

όπου το ολοκλήρωμα στην πόλωση μπορεί να υπολογιστεί κατά μήκος μίας κλειστής καμπύλης στην πρώτη ζώνη Brillouin. Άμα εκτελέσουμε έναν μετασχηματισμό βαθμίδας της μορφής $|u(k)\rangle \to e^{i\phi(k)} |u(k)\rangle$, τότε η πόλωση μετασχηματίζεται ως

$$P \to P + m \tag{4.36}$$

όπου m είναι ακέραιος αριθμός. Παρότι η πόλωση δεν είναι gauge-invariant ποσότητα, οι αλλαγές στην πόλωση που προκύπτουν από αδιαβατικές και συνεχείς αλλαγές της Χαμιλτονιανής κατά μήκος μίας κλειστής καπύλης είναι gauge-invariant.

4.6.3 Πόλωση Χρονικής Αναστροφής (Time-Reversal Polarization)

Σε όσα έχουμε αναφέρει μέχρι στιγμής για την πόλωση φορτίου, δεν έχουμε χρησιμοποιήσει το γεγονός ότι το σύστημα μας χαρακτηρίζεται από την συμμετρία αντιστροφής του χρόνου. Θα πρέπει με κάποιο τρόπο να ενσωματώσουμε την πληροφορία αυτή. Διαισθητικά μιλώντας, αυτό σημαίνει ότι δεν είναι ανάγκη να μελετήσουμε την «πλήρη» ζώνη Brillouin όταν υπολογίζουμε ιδιότητες του συστήματος αλλά αρκεί να περιοριστούμε στην μισή ζώνη. Εναλλακτικά, επειδή οι ενεργειακές ζώνες είναι σε ζεύγη, μπορούμε αντίστοιχα να υπολογίσουμε ιδιότητες του συστήματος εξετάζοντας αποκλειστικά μία ζώνη από κάθε ζεύγος Kramer. Μελετώντας την μία ζώνη από ένα ζεύγος Kramer μπορούμε στη συνέχεια να αντλήσουμε πληροφορία για την άλλη ζώνη μέσω της συμμετρίας χρονικής αναστροφής. Συμπερασματικά, η τακτική για να μελετήσουμε την πόλωση φορτίου όταν έχουμε TRS είναι είτε να εξετάσουμε όλες τις ενεργειακές ζώνες στην μισή ζώνη Brillouin ή να μελετήσουμε τις μισές ζώνες στην πλήρη ζώνη Brillouin.

Θεωρούμε τώρα ένα σύστημα που αποτελείται από $2N$ ενεργειακές ζώνες και χαρακτηρίζεται από την συμμετρία χρονικής αναστροφής. Συμβολίζουμε τις ιδιοκαταστάσεις του συστήματος ως $|u^s_{k,a}\rangle$ όπου ο δείκτης s αναφέρεται στο ζεύγος Kramer και παίρνει

τις τιμές $s = I, II$ ενώ ο δείκτης a αναφέρεται στην ενεργειακή ζώνη $a = 1, \dots N$. Τότε, η δράση του τελεστή χρονικής αναστροφής σε μια τυχούσα ιδιοκατάσταση θα είναι

$$|u^I_{-k,a}\rangle = e^{i\chi_{k,a}} T |u^{II}_{k,a}\rangle \tag{4.37}$$

ενώ αν δράσουμε ξανά με τον T θα έχουμε

$$T |u^I_{-k,a}\rangle = T e^{i\chi_{k,a}} T |u^{II}_{k,a}\rangle = e^{-i\chi_{k,a}} T^2 |u^{II}_{k,a}\rangle = -e^{-i\chi_{k,a}} |u^{II}_{k,a}\rangle \tag{4.38}$$

δηλαδή ισχύει ότι

$$|u^{II}_{-k,a}\rangle = -e^{i\chi_{-k,a}} T |u^I_{k,a}\rangle \tag{4.39}$$

Θα εξετάσουμε ξεχωριστά τις πολώσεις των ζευγών Kramer, έτσι ορίζουμε τα μεγέθη

$$P^s = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk A^s(k), \qquad A^s(k) = i \sum_a \langle u^s_{k,a}| \nabla_k |u^s_{k,a}\rangle \tag{4.40}$$

όπου ο δείκτης $s = I, II$. Για $s = I$, η παραπάνω σχέση γίνεται

$$P^I = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} \left(A^I(k) + A^I(-k)\right)$$

Μπορούμε να συσχετίσουμε όμως το $A^I(-k)$ με το $A^{II}(k)$ ως εξής

$$\begin{aligned}
A^I(-k) &= -i \sum_a \langle u^I_{-k,a}| \nabla_k |u^I_{-ka}\rangle \\
&= -i \sum_a e^{-i\chi_{k,a}} \langle T u^{II}_{k,a}| \nabla_k e^{i\chi_{k,a}} T |u_{k,a}\rangle \\
&= -i \sum_a \langle T u^{II}_{k,a}| \nabla_k |T u^{II}_{k,a}\rangle - i \sum_a i \nabla_k \chi_{k,a} \langle T u^{II}_{k,a} | T u^{II}_{k,a}\rangle \\
&= -i \sum_a \langle T u^{II}_{k,a}| \nabla_k |T u^{II}_{k,a}\rangle + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a} \langle T u^{II}_{k,a}| e^{-i\chi_{k,a}} e^{i\chi_{k,a}} |T u^{II}_{k,a}\rangle \\
&= -i \sum_a \langle T u^{II}_{k,a}| \nabla_k |T u^{II}_{k,a}\rangle + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a} \langle u^I_{-k,a} | u^I_{-k,a}\rangle \\
&= -i \sum_a \langle T u^{II}_{k,a}| \nabla_k |T u^{II}_{k,a}\rangle + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a}
\end{aligned} \tag{4.41}$$

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης 4.41 μπορεί να τροποποιηθεί άμα θεωρήσουμε κατά τα γνωστά ότι $T = UK$, οπότε και θα έχουμε ότι

$$\begin{aligned}
\sum_a \langle T u^{II}_{k,a}| \nabla_k |T u^{II}_{k,a}\rangle &= \left(U_{mn} u^{II*}_{k,a,n}\right)^* \nabla_k U_{mp} u^{II*}_{k,a,p} = \left(U^\dagger\right)_{nm} U_{mp} u^{II}_{k,a,n} \nabla_k u^{II*}_{k,a,p} \\
&= u^{II}_{k,a,n} \nabla_k u^{II*}_{k,a,n} = -u^{II*}_{k,a,n} \nabla_k u^{II}_{k,a,n} = -\langle u^{II}_{k,a}| \nabla_k |u^{II}_{k,a}\rangle
\end{aligned} \tag{4.42}$$

Τελικά λοιπόν προκύπτει ότι

$$A^I(-k) = i\sum_a \langle u^{II}_{k,a}|\nabla_k|u^{II}_{k,a}\rangle + \sum_a \nabla_k\chi_{k,a} = A^{II}(k) + \sum_a \nabla_k\chi_{k,a} \tag{4.43}$$

Επομένως, η πόλωση θα είναι ίση με

$$\begin{aligned} P^I &= \frac{1}{2\pi}\left(\int_0^\pi \left(A^I(k) + A^{II}(k)\right) + \int_0^\pi \sum_a \nabla_k\chi_{k,a}\right) \\ &= \frac{1}{2\pi}\left(\int_0^\pi A(k) + \sum_a \left(\chi_{\pi,a} - \chi_{0,a}\right)\right) \end{aligned} \tag{4.44}$$

όπου $A(k) = A^I(k) + A^{II}(k)$.

Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης 4.44 μπορεί να γραφεί και εναλλακτικά, εισάγοντας τον λεγόμενο sewing matrix B_{mn}, όπου

$$B_{mn}(k) = \langle u_{-k,m}|T|u_{k,n}\rangle \tag{4.45}$$

Θα δείξουμε αρχικά ότι ο παραπάνω πίνακας είναι μοναδιακός.

Απόδειξη. Αρκεί να δείξουμε ότι $B^*_{\alpha\theta}B_{a\beta} = \delta_{\theta\beta}$. Πράγματι, για τα στοιχεία μήτρας ισχύει ότι

$$B_{\alpha\beta} = (u_{-k,a})^* U_{mn}(u_{k,\beta})^*_n \tag{4.46}$$

Επομένως έχουμε ότι:

$$\begin{aligned} B^*_{\alpha\theta}B_{a\beta} &= [(u_{-k,a})_p(u_{k,a})^*_m]U^*_{pr}(u_{k,\theta})_r U_{mn}(u_{k,\beta})^*_n \\ &= U^*_{pr}(u_{k,\theta})_r U_{pn}(u_{k,\beta})^*_n \\ &= (U^\dagger)_{rp}U_{pn}(u_{k,\theta})_r(u_{k,\beta})^*_n \\ &= \delta_{rn}(u_{k,\theta})_r(u_{k,\beta})^*_n \\ &= \delta_{\theta\beta} \end{aligned} \tag{4.47}$$

οπότε πράγματι αποδείχθηκε το ζητούμενο. □

Ακόμα, αν αντικαταστήσουμε τις 4.37 και 4.39 στην 4.45 θα προκύψει ότι

$$B^{II,I}_{mn}(k) = \langle u^{II}_{-k,m}|T|u^I_{k,n}\rangle = \langle u^{II}_{-k,m}| - e^{-i\chi_{-k}n}|u^{II}_{-k,m}\rangle = -\delta_{mn}e^{-i\chi_{-k}n} \tag{4.48}$$

Τέλος, είναι εύκολο να δειχθεί ότι

$$B^{I,II}_{mn}(k) = -B^{II,I}_{mn}(-k) \tag{4.49}$$

Από τα παραπάνω, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι ο πίνακας B είναι block-διαγώνιος όπου οι block πίνακες είναι της μορφής

$$\begin{bmatrix} 0 & -e^{-i\chi_{-k,n}} \\ e^{-i\chi_{k,n}} & 0 \end{bmatrix} \tag{4.50}$$

Παρατηρούμε ότι ανεξαρτήτως των τιμών των $\chi_{k,n}$, για $k = 0, \pi$ ο πίνακας γίνεται αντισυμμετρικός. Επομένως ο πίνακας B για $k = 0, \pi$ είναι αντισυμμετρικός και τριδιαγώνιος και η Pfaffian[48] του θα ισούται με

$$Pf\left[B(\pi)\right] = e^{-i\sum_a \chi_{\pi,a}} \quad , Pf\left[B(0)\right] = e^{-i\sum_a \chi_{0,a}} \tag{4.51}$$

Με βάση αυτή την παρατήρηση, μπορούμε να δούμε ότι

$$\sum_a \left(\chi_{\pi,a} - \chi_{0,a}\right) = i \log\left[\frac{Pf\left[B\left(\pi\right)\right]}{Pf\left[B\left(0\right)\right]}\right] \tag{4.52}$$

Έτσι τελικά, για την πόλωση της ζώνης I, ισχύει ότι

$$P^I = \frac{1}{2\pi}\left(\int_0^\pi dkA(k) + i\log\left[\frac{Pf\left[B\left(\pi\right)\right]}{Pf\left[B\left(0\right)\right]}\right]\right) \tag{4.53}$$

Άμα προσθέσουμε τις πολώσεις των ενεργειακών ζωνών I, II θα προκύψει η ολική πόλωση φορτίου P, η οποία είναι ίση με

$$P = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} dkA(k) = P^I + P^{II} \tag{4.54}$$

Μπορεί να αποδειχθεί ότι η αλλαγή στην πόλωση αν το k_y κινηθεί κατά μήκος μίας κλειστής καμπύλης (π.χ από 0 εώς 2π) ισούται με τον αριθμό Chern και μηδενίζεται για TR συστήματα.[49] Θα ορίσουμε ωστόσο μία νέα ποσότητα, την πόλωση χρονικής αναστροφής $P_T = P^I - P^{II} = 2P^I - P$, η οποία ισούται με

$$P_T = \frac{1}{2\pi}\left(\int_0^\pi dkA(k) - \int_{-\pi}^0 dkA(k) + 2i\log\left[\frac{Pf\left[B\left(\pi\right)\right]}{Pf\left[B\left(0\right)\right]}\right]\right) \tag{4.55}$$

Για να απλοποιήσουμε την παραπάνω έκφραση πρέπει να υπολογίσουμε την διαφορά μεταξύ του $A(k)$ και του $A(-k)$. Για να το πετύχουμε αυτό, χρειάζεται να ορίσουμε κάποια μεγέθη ακόμα.

4.6.4 Μη αβελιανή σύνδεση Berry

Μέσω του πίνακα sewing μπορούν να συσχετιστούν οι καταστάσεις Bloch με αντίθετους κβαντικούς αριθμούς k. Συγκεκριμένα είναι

$$\begin{aligned} |u_{-k,a}\rangle &= \sum_\beta \langle Tu_{k,\beta}|u_{-k,a}\rangle\, |u_{k,\beta}\rangle \\ &= \sum_\beta B^*_{\alpha\beta}(k) T\, |u_{\beta,k}\rangle \end{aligned} \tag{4.56}$$

Ακόμα, ισχύει ότι

$$B_{\beta\alpha}(-k) = \langle u_{\beta,k}| \Theta |u_{\alpha,-k}\rangle = -\langle u_{\alpha,-k}| \Theta |u_{\beta,k}\rangle = -B_{\alpha\beta}(k)$$

Θα θέλαμε τώρα να συσχετίσουμε την μη αβελιανή σύνδεση Berry στο σημείο k με την αντίστοιχη στο σημείο $-k$. Έχουμε ότι:

$$\begin{aligned}
a_i^{\alpha\beta}(-k) &= i\langle u_{-k,\alpha}| \partial_{-k_i} |u_{-k,\beta}\rangle \\
&= -iB_{\alpha\theta}(k) B^*_{\beta\gamma}(k) (u_{k\theta})_n U^*_{mn} U_{mp} \partial_k (u_{k\gamma})^*_p \\
&- iB_{\alpha\theta}(k) \left(\partial_k B^*_{\beta\gamma}(k)\right) (u_{k\theta})_n U^*_{mn} U_{mp} (u_{k\gamma})^*_p \\
&= -iB_{\alpha\theta}(k) B_{\beta,\gamma}(k)^* (u_{k\theta})_n \partial_k (u_{k\gamma})^*_n - iB_{\alpha\theta}(k) \left(\partial_k B_{\beta,\gamma}(k)^*\right) (u_{k\theta})_n (u_{k\gamma})^*_n \\
&= B_{\alpha\theta}(k) \left(-i (u_{k\theta})_n \partial_k (u_{k\gamma})^*_n\right) B^*_{\beta\gamma} - iB_{\alpha\theta}\partial_k B^*_{\beta\theta}
\end{aligned} \tag{4.57}$$

Όμως, ισχύει επίσης ότι $a_i^{\gamma\theta}(k) = i\langle u_{k\gamma}| \partial_k |u_{k\theta}\rangle = i (u_{k,\gamma})^*_n \partial_k (u_{k\theta})_n$, βλέπουμε ότι $\alpha_i^{\theta\gamma*}(k) = -i (u_{k,\theta})_n \partial_k (u_{k\gamma})^*_n$. Επομένως, η εξίσωση 4.57 σε μορφή πινάκων γράφεται ως

$$a_i(-k) = B(k) \alpha_i^*(k) B^\dagger(k) - iB\partial_i B^\dagger \tag{4.58}$$

Η αβελιανή σύνδεση Berry είναι απλώς το άθροισμα των διαγώνιων στοιχείων της μη αβελιανής σύνδεσης. Είναι δηλαδή

$$\begin{aligned}
A_i(-k) &= Tr[a_i(-k)] = Tr\left[B^\dagger(k)B(k)a_i^*(k)\right] - Tr\left[iB\partial_i B^\dagger\right] \\
&= Tr[a_i(k)] + iTr\left[B^\dagger(k)\partial_i B(k)\right] = A_i(k) + iTr\left[B^\dagger(k)\partial_i B(k)\right]
\end{aligned} \tag{4.59}$$

όπου χρησιμοποιήσαμε το γεγονός ότι τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα a_i είναι πραγματικοί αριθμοί και το γεγονός ότι $B\partial_i B^\dagger = -(\partial_i B)B^\dagger$. Τελικά λοιπόν , καταφέραμε να υπολογίσουμε την διαφορά μεταξύ των $A(k)$ και $A(-k)$, αφού από την 4.59 προκύπτει απευθείας ότι

$$A_i(k) - A_i(-k) = -iTr\left[B^\dagger(k)\partial_i B(k)\right] \tag{4.60}$$

4.6.5 Δείκτης $\mathbb{Z}_2$

Αντικαθιστώντας την σχέση 4.60 στην σχέση 4.55 θα έχουμε ότι

$$\begin{aligned}
P_T &= \frac{1}{2\pi}\left(\int_0^\pi dkA(k) - \int_{-\pi}^0 dkA(k) + 2i\log\left[\frac{Pf[B(\pi)]}{Pf[B(0)]}\right]\right) \\
&= \frac{1}{2\pi i}\left(\int_0^\pi dkTr\left[B^\dagger\nabla_k B\right] - 2\log\left[\frac{Pf[B(\pi)]}{Pf[B(0)]}\right]\right)
\end{aligned} \tag{4.61}$$

Γνωρίζοντας ότι ο πίνακας B είναι block-διαγώνιος και χρησιμοποιώντας την σχέση 4.50 έχουμε ότι

$$\begin{pmatrix} 0 & -e^{i\chi_{-k,n}} \\ e^{i\chi_{k,n}} & 0 \end{pmatrix} \nabla_k \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\chi_{k,n}} \\ -e^{-i\chi_{-k,n}} & 0 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & -e^{i\chi_{-k,n}} \\ e^{i\chi_{k,n}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \nabla_k e^{-i\chi_{k,n}} \\ -\nabla_k e^{-i\chi_{-k,n}} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\nabla_k x_{-k,n} & 0 \\ 0 & -i\nabla_k x_{k,n} \end{pmatrix} \tag{4.62}$$

Έτσι ο πρώτος όρος γίνεται:

$$tr(B^\dagger(k)\nabla_k B(k)) = -i\sum_{n=1}^{N}(\nabla_k\chi_{k,n} + \nabla_k\chi_{-k,n}) = \nabla_k \log\left(Det\left[B\left(k\right)\right]\right) \tag{4.63}$$

Επομένως έχουμε

$$\begin{aligned} P_T &= \frac{1}{2\pi i}\left(\int_0^\pi dk\nabla_k \log\left[Det\left[B(k)\right]\right] - 2\log\left[\frac{Pf\left[B\left(\pi\right)\right]}{Pf\left[B\left(0\right)\right]}\right]\right) \\ &= \frac{1}{\pi i}\log\left[\frac{\sqrt{Det\left[B(\pi)\right]}}{Pf\left[B(\pi)\right]}\frac{Pf\left[B(0)\right]}{\sqrt{Det\left[B(\pi)\right]}}\right] \end{aligned} \tag{4.64}$$

Χρησιμοποιώντας την ιδιότητα της Pfaffian $Det\left[B\right] = Pf\left[B\right]^2$, προκύπτει ότι το όρισμα του λογαρίθμου είναι είτε ίσο με +1 είτε ίσο με -1. Επειδή $log(-1) = i\pi$, είναι $P_\theta = \pm 1$. Ο ακέραιος αυτός ωστόσο ορίζεται modulo 2 λόγω της απροσδιοριστίας του λογαρίθμου. Με άλλα λόγια, ένας μετασχηματισμός βαθμίδας θα αλλάξει την τιμή του P_T κατά έναν άρτιο ακέραιο. Επόμενως, η πόλωση P_T είναι ένας $\mathbb{Z}_2$ δείκτης που χαρακτηρίζει έναν TR μονωτή.

Την πόλωση χρονικής αναστροφής την έχουμε ορίσει για ένα μονοδιάστατο σύστημα. Ωστόσο οι τοπολογικοί μονωτές είναι δισδιάστατα και τρισδιάστατα υλικά. Αυτό που έχουμε να κάνουμε, είναι να εξετάσουμε τις αλλαγές της πόλωσης κατά τη μεταβολή μίας περιοδικής παραμέτρου. Έχοντας κατά νου ότι σε ένα κρυσταλλικό στερεό η περιοδική παράμετρος είναι μία ακόμα συνιστώσα της κρυσταλλικής ορμής, θα συμβολίσουμε αυτή την παράμετρο ως k_y. Σε έναν πλήρη κύκλο της k_y (από 0 έως και 2π), η Χαμιλτονιανή $H(k_y)$ είναι TR συμμετρική για $k_y = 0, \pi$. Αυτό μπορούμε να το δούμε και από την εξίσωση 4.37. Όταν θεωρήσουμε την εξέλιξη της Χαμιλτονιανής γύρω από μία κυκλική μεταβολή, το τοπολογικό αναλλοίωτο Δ ορίζεται ως η διαφορά της πόλωσης χρονικής αντιστροφής P_T στον μισό κύκλο. Είναι δηλαδή:

$$\Delta = P_T(k_y = \pi) - P_T(k_t = 0) \tag{4.65}$$

Η τιμή του Δ έχει απροσδιοριστία $\mod 2$ και μας δίνει ένα $\mathbb{Z}_2$ τοπολογικό αναλλοίωτο που χαρακτηρίζει το χώρο Hilbert του συστήματος. Διαισθητικά, όταν το P_T αλλάζει κατά τη μεταβολή του k_y από 0 έως $\pi(\Delta = 1)$, έχουμε έναν «twisted» χώρο Hilbert. Εναλλακτικά, όταν $\Delta = 0$, ο χώρος είναι τετριμμένος και δεν υπάρχει αλλαγή στο P_T. Τελικά, αντικαθιστώντας στην 4.65 το τοπολογικό αναλλοίωτο Δ δίνεται από τη σχέση

$$(-1)^{\Delta} = \prod_{i=1}^{4} \frac{\sqrt{Det\left[B\left(\Lambda_i\right)\right]}}{Pf\left[B\left(\Lambda_i\right)\right]} \tag{4.66}$$

όπου Λ_i τα σημεία TRIM.

4.6.6 Γενίκευση στις 3 διαστάσεις

Στις 3 διαστάσεις η εύρεση τοπολογικών αναλλοίωτων παρουσιάζει ποιοτικές διαφορές. Αρχικά, οι Moore και Balent έδειξαν χρησιμοποιώντας θεωρία ομοτοπίας ότι υπάρχουν 4 τοπολογικά αναλλοίωτα τύπου $\mathbb{Z}_2$.[50] Εμείς δεν θα περιγράψουμε τα μαθηματικά επιχειρήματα που χρησιμοποίησαν, αλλά θα δώσουμε μία ποιοτική περιγραφή. Θεωρούμε για απλότητα ένα κυβικό σύστημα με πλεγματική σταθερά $\alpha = 1$, στο οποίο υπάρχουν οχτώ σημεία TRIM, τα οποία θα συμβολίζουμε ως Λ_{mnl},όπου $m, n, l = 0, \pi$. Σε αυτά τα σημεία κάθε ζεύγος ενεργειακών ζωνών Kramer γίνεται εκφυλισμένο.

Το κάθε ένα από τα έξι επίπεδα $x, y, z = 0, x, y, z = \pm\pi$ (είναι έξι διότι το +π ταυτίζεται με το -π) έχουν τις συμμετρίες που είχε η αντίστοιχη 2D Brillouin Zone, επομένως χαρακτηρίζονται από ένα $\mathbb{Z}_2$ τοπολογικό αναλλοίωτο. Συμβολίζουμε αυτά τα έξι αναλλοίωτα με $x_0, x_1, y_0, y_1, z_0, z_1$. Όμως, θα πρέπει επίσης να ισχύει ότι $x_0x_1 = y_0y_1 = z_0z_1$ επειδή όλα προκύπτουν από το γινόμενο $\prod_{i=1}^{8} \frac{\sqrt{Det[B(\Lambda_i)]}}{Pf[B(\Lambda_i)]}$. Οπότε,οι δύο επιπλέον σχέσεις περιορίζουν τις δυνατές αναλλοίωτες ποσότητες σε τέσσερις.

Αν συμβολίσουμε με $\delta(\Lambda_i) = \frac{\sqrt{Det[B(\Lambda_i)]}}{Pf[B(\Lambda_i)]}$, τότε αποδεικνύεται ότι οι $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτες ποσότητες $\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$ θα δίνονται από τις σχέσεις:

$$(-1)^{\nu_0} = \prod_{n_j=0,\pi} \delta(\Lambda_{n_1,n_2,n_3}) \tag{4.67}$$

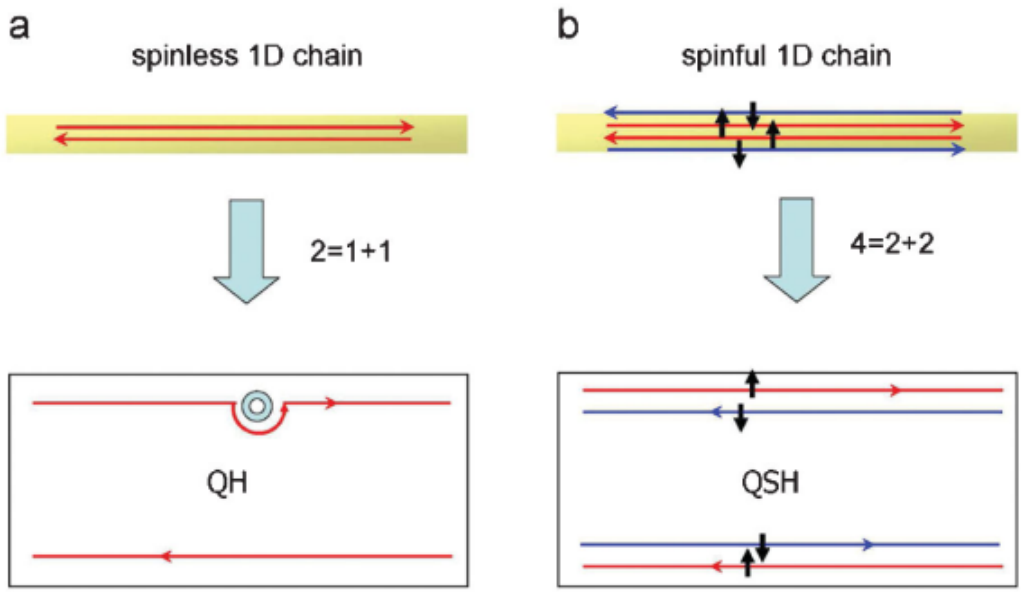
$$(-1)^{\nu_i} = \prod_{n_{j\neq i}=0,\pi;n_i=\pi} \delta(\Lambda_{n_1,n_2,n_3}) \tag{4.68}$$

Τα τρισδιάστατα υλικά τα οποία παρουσιάζουν μη τετριμμένη τοπολογία (δηλαδή κάποιο ν_i δεν είναι μηδενικό) καλούνται Τοπολογικοί Μονωτές. Όταν $\nu_0 = 1$ έχουμε έναν ισχυρό τοπολογικό μονωτή, ενώ όταν $\nu_0 = 0$ και $\nu_i = 1$ για κάποιο $i = 1, 2, 3$ έχουμε έναν ασθενή τοπολογικό μονωτή.

4.7 Εξωτικές ιδιότητες - Επιφανειακές καταστάσεις

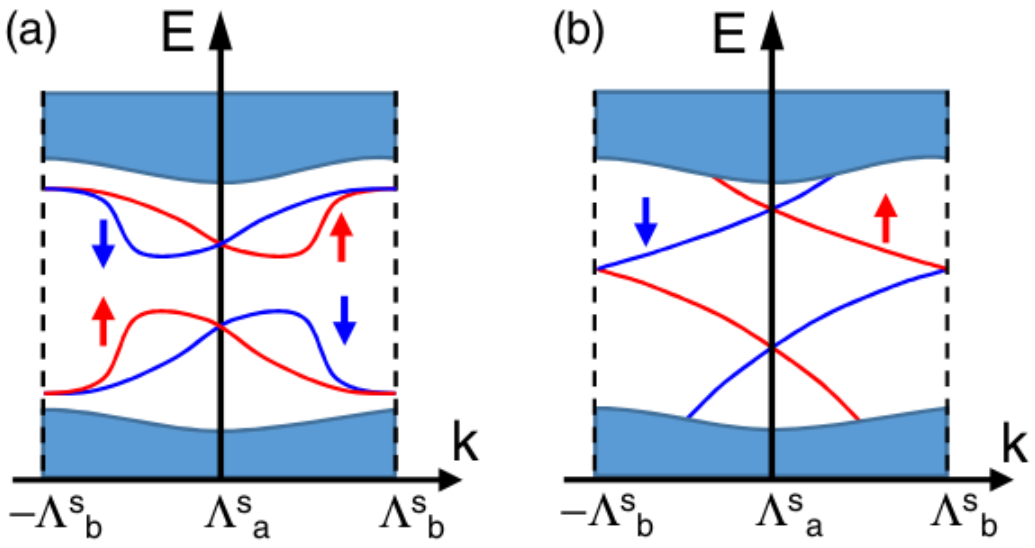
Τόσο στους τοπολογικούς μονωτές όσο και στο κβαντικό φαινόμενο Hall η μη τετριμμένη τοπολογία στο bulk γίνεται εμφανής μέσω των αναδυόμενων επιφανειακών καταστάσεων. Αυτές οι καταστάσεις είναι «ανθεκτικές» κάτω από διαταραχές και αποτελούν τη βάση των μελλοντικών εφαρμογών που θα στηρίζονται σε χρήση τοπολογικών υλικών.

Αρχικά, θα θέλαμε να κάνουμε μία σύγκριση μεταξύ των επιφανειακών καταστάσεων που συναντάμε στο κβαντικό φαινόμενο Hall σε σχέση με τους αντίστοιχους δισδιάστατους τοπολογικούς μονωτές, που εναλλακτικά καλούνται και Spin - Hall Insulators. Στο σχήμα 4.3 βλέπουμε τις επιφανειακές καταστάσεις για τις δύο διαφορετικές περιπτώσεις. Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση που έχουμε έναν δισδιάστατο τοπολογικό μονωτή (δεξιά), καταστάσεις με αντίθετο σπιν διαδίδονται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Λόγω της συσχέτισης του σπιν με την κατεύθυνση την κίνησης αυτές οι καταστάσεις καλούνται helical states (καταστάσεις καθορισμένης ελικότητας). Έτσι, παρά το γεγονός ότι το συνολικό ηλεκτρικό ρεύμα είμαι μηδενικό, έχουμε ένα μη μηδενικό ρεύμα σπιν. Αντίθετα, στην περίπτωση του κβαντικού φαινομένου Hall έχουμε ένα μη μηδενικό ηλεκτρικό ρεύμα στα άκρα με το σπιν να μην αποτελεί σημαντικό βαθμό ελευθερίας.



Σχήμα 4.3: Σύγκριση του φαινομένου Hall και του κβαντικού σπιν φαινομένου Hall. Αριστερά: Επιφανειακές καταστάσεις στο κβαντικό φαινόμενο Hall. Παρατηρούμε ότι στις δύο πλευρές τα ρεύματα έχουν αυστηρά αντίθετη κατεύθυνση και δεν επηρεάζονται από την παρουσία ατελειών. Δεξία: Επιφανειακές καταστάσεις στο κβαντικό σπιν φαινόμενο Hall. Σε κάθε πλευρά έχουμε ρεύματα δύο κατευθύνσεων που εξαρτώνται από τον προσανατολισμό του σπιν. Οι συμβολικές εξισώσεις αναφέρονται στον συνολικό αριθμό των βαθμών ελευθερίας των επιφανειακών καταστάσεων στην κάθε περίπτωση. [27]

Από την ανάλυση που κάναμε σε σχέση με το $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτο, μπορούν να προκύψουν κάποια σημαντικά αποτελέσματα σε σχέση με την μορφή των επιφανειακών καταστάσεων σε έναν τοπολογικό μονωτή. Όπως είναι γνωστό, επιφανειακές καταστάσεις μπορούμε να συναντήσουμε και σε έναν συνήθη μονωτή. Στο σχήμα 4.4 βλέπουμε ένα παράδειγμα συνήθους μονωτή (αριστερά) και τοπολογικού μονωτή (δεξία). Ο γενικός κανόνας είναι



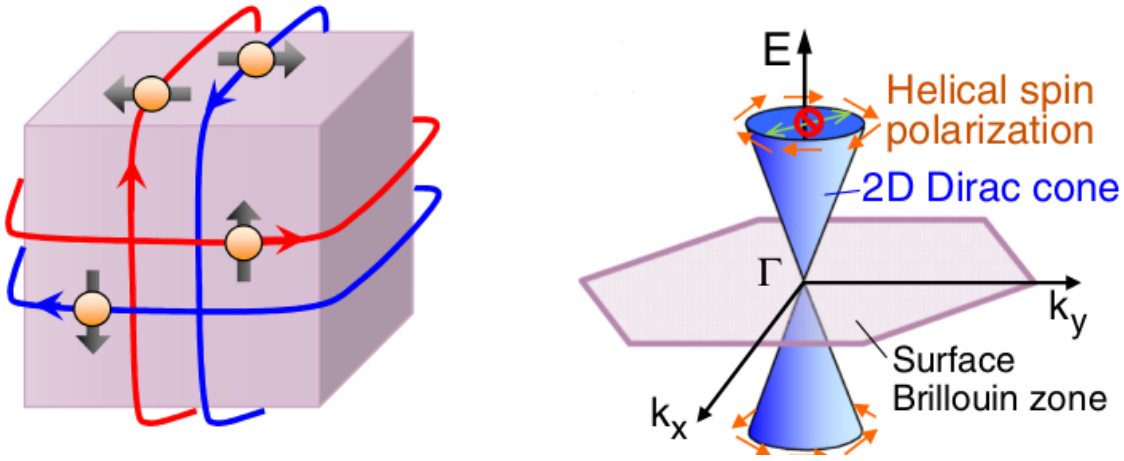
Σχήμα 4.4: Αριστερά: Οι επιφανειακές καταστάσεις ενός τετριμμένου τοπολογικού μονωτή. Η ενέργεια Fermi μπορεί να τέμνει είτε τέσσερις φορές είτε καμία φορά τις ενεργειακές ζώνες, δηλαδή έχουμε άρτιο αριθμό ζευγών Kramer. Δεξιά: Οι επιφανειακές καταστάσεις ενός τοπολογικού μονωτή. Παρατηρούμε ότι τα ζεύγη Kramer «αλλάζουν ταίρι». Η ενέργεια Fermi θα τέμνει υποχρεωτικά ένα ζεύγος Kramer, δηλαδή περιττό αριθμό. [46]

πως όταν έχουμε έναν απλό μονωτή, η ενέργεια Fermi τέμνει άρτιο αριθμό ζευγών Kramer, ενώ όταν έχουμε τοπολογικό μονωτή τέμνει περιττό αριθμό.

Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό που παρουσιάζουν οι επιφανειακές καταστάσεις των τοπολογικών μονωτών είναι η ύπαρξη *κώνων Dirac*. Κώνος Dirac καλείται μία περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi που παρουσιάζει γραμμική σχέση διασποράς. Στο σχήμα 4.4 , στη δεξιά εικόνα βλέπουμε δύο τέτοιους κώνους οι οποίοι συναντώνται στα λεγόμενα *σημεία* Dirac. Η ονομασία τους σχετίζεται με το γεγονός ότι τα άμαζα σχετικιστικά σωματίδια παρουσιάζουν αντίστοιχη σχέση διασποράς και η δυναμική τους καθορίζεται από την εξίσωση του Dirac. Αναμένουμε λοιπόν οι φορείς του φορτίου να έχουν πολύ μεγάλη ευκινησία, κάτι που είναι επιθυμητό σε πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών.

Όσα είπαμε για τους δισδιάστατους μονωτές, γενικεύονται και στην τρισδιάστατη περίπτωση. Στο σχήμα 4.5 μπορούμε να δούμε τη μορφή των επιφανειακών καταστάσεων στις τρεις διαστάσεις. Στην αριστερή εικόνα, σε αντιστοιχία με τη δισδιάστατη περίπτωση, βλέπουμε ηλεκτρόνια με αντίθετο σπιν να κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις στην επιφάνεια ενός κύβου. Παρόμοια, στην δεξιά εικόνα βλέπουμε την σχέση διασποράς για τις επιφανειακές καταστάσεις ενός τοπολογικού μονωτή. Παρατηρούμε πως πρόκειται για έναν κώνο Dirac, όπου το σπιν έχει καθορισμένη «γωνία» σε σχέση με την κρυσταλλική ορμή. Το φαινόμενο αυτό συχνά αναφέρεται ως spin-momentum locking.

Τέλος, πολλά υποσχόμενες εφαρμογές των τοπολογικών υλικών έχουμε σε συστήματα spintronics, σε κατασκευή τρανσιστορ για κβαντικούς υπολογιστές καθώς και γενικότερα σε προχωρημένες μαγνητοηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Για να γίνουν βέβαια εφικτές αυτές οι εφαρμογές, θα πρέπει να είναι εύκολο να αναπτυχθούν τα διάφορα τοπολογικά υλικά στο εργαστήριο, αλλά και να αποδειχθούν λειτουργικά σε ένα τεχνολογικό και εμπορικό πλαίσιο.



Σχήμα 4.5: Αριστερά: Οι επιφανειακές καταστάσεις ενός τρισδιάστατου τοπολογικού μονωτή. Όπως και στην δισδιάστατη περίπτωση, η κατεύθυνση κίνησης των επιφανειακών ρευμάτων είναι απόλυτα συσχετισμένη με την τιμή του σπιν. Δεξιά: Η γενίκευση ενός κώνου Dirac σε δύο διαστάσεις. Όπως και στην μονοδιάστατη περίπτωση, οι επιφανειακές καταστάσεις είναι καταστάσεις καθορισμένης ελικότητας.[46]

5 Συναρτήσεις Wannier - Μελέτη τοπολογικών ιδιοτήτων υλικών

Σε ένα κρυσταλλικό στερεό στην εικόνα του ανεξάρτητου ηλεκτρονίου, η βασική κατάσταση προσδιορίζεται πλήρως από τις μονοσωματιδιακές καταστάσεις Bloch $\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$. Ο κβαντικός αριθμός $\boldsymbol{k}$ αποτελεί την *κρυσταλλική ορμή* και παίρνει τιμές μέσα στην πρώτη ζώνη Brillouin, ενώ το n είναι ο δείκτης της ενεργειακής ζώνης. Συνήθως προτιμάμε να δουλεύουμε με τις καταστάσεις Bloch, αφού άλλωστε αποτελούν ιδιοσυναρτήσεις της Χαμιλτονιανής, όμως αυτό δεν είναι υποχρεωτικό. Συγκεκριμένα, μέσω ενός μοναδιακού μετασχηματισμού μπορούμε να κάνουμε μία *αλλαγή βάσης* από τις συναρτήσεις Bloch στις συναρτήσεις Wannier, οι οποίες έχουν το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ότι είναι εντοπισμένες στο χώρο. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στα βασικά χαρακτηριστικά των συναρτήσεων Wannier και θα δούμε πώς αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για υπολογισμούς σε υλικά με τοπολογικές ιδιότητες.

5.1 Εισαγωγικές έννοιες

Οι συναρτήσεις Wannier $w_{n\boldsymbol{R}}$ κατασκευάζονται μέσω των ιδιοκαταστάσεων Bloch $|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ χρησιμοποιώντας τον μοναδιακό μετασχηματισμό:

$$w_{n\boldsymbol{R}}(\boldsymbol{r}) \equiv |\boldsymbol{R}, n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{BZ} d\boldsymbol{k} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle \tag{5.1}$$

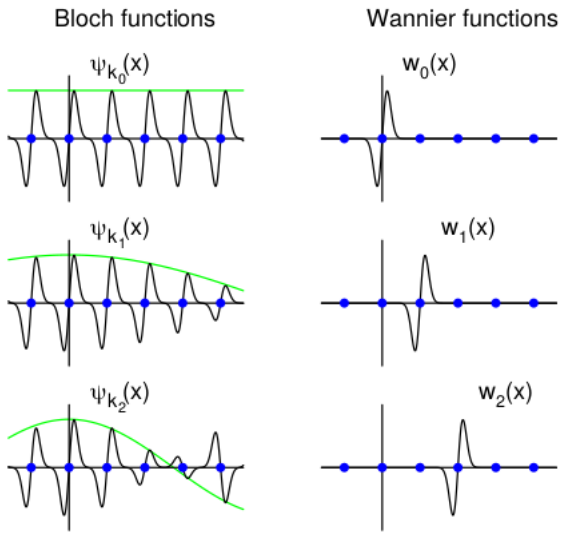
όπου n είναι η ενεργειακή ζώνη, $\boldsymbol{R}$ ένα πλεγματικό διάνυσμα και V ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας. Στη συνέχεια, θα υιοθετήσουμε τη σύμβαση ότι οι συναρτήσεις Bloch είναι κανονικοποιημένες στη θεμελιώδη κυψελίδα, δηλαδή ότι ισχύει $\int_V d\boldsymbol{r}|\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 = 1$. Επίσης, ορίζουμε το $\langle f|g\rangle$ να ισούται με το ολοκλήρωμα f^*g πάνω σε όλο το χώρο. Έτσι, το εσωτερικό γινόμενο $\langle\psi_{n\boldsymbol{k}}|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ δεν είναι μονάδα, αλλά αποκλίνει σύμφωνα με τον κανόνα:

$$\langle\psi_{n\boldsymbol{k}}|\psi_{m\boldsymbol{k}'}\rangle = \frac{(2\pi)^3}{V}\delta_{nm}\delta^3(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') \tag{5.2}$$

Με βάση αυτή τη σύμβαση, είναι εύκολο να ελεγχθεί ότι οι συναρτήσεις Wannier είναι κανονικοποιημένες, δηλαδή ισχύει ότι $\langle\boldsymbol{R}n|\boldsymbol{R}'m\rangle = \delta_{\boldsymbol{R}\boldsymbol{R}'}\delta_{nm}$. Ακόμα, η εξίσωση (5.1) αποτελεί ουσιαστικά έναν μετασχηματισμό Fourier, με τον αντίστροφο του να είναι ο:

$$|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle = \sum_{\boldsymbol{R}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}|\boldsymbol{R}n\rangle \tag{5.3}$$

Οι εξισώσεις (5.1) και (5.3) αποτελούν έναν μοναδιακό μετασχηματισμό μεταξύ καταστάσεων Bloch και Wannier. Επομένως και τα δύο σύνολα συναρτήσεων περιέχουν



Σχήμα 5.1: Αριστερά: Οι συναρτήσεις Bloch ψ_{k_i} για τρεις διαφορετικές τιμές του k. Δεξιά : Οι συναρτήσεις Wannier w_i που αντιστοιχούν στην ίδια ενεργειακή ζώνη. Οι μπλε τελείες συμβολίζουν τα άτομα ενώ η πράσινη καμπύλη είναι ο «φάκελος» των συναρτήσεων Bloch. Φαίνεται εύκολα ότι όταν βρισκόμαστε στην ίδια ζώνη n, οι συναρτήσεις w_i μετασχηματίζονται η μία στην άλλη με μετατόπιση κατά ένα πλεγματικό διάνυσμα.[51]

ακριβώς την ίδια φυσική πληροφορία και «παράγουν» τον ίδιο υπόχωρο που ορίζεται από την ενεργειακή ζώνη n.

Τα παραπάνω μπορούν να γίνουν πιο προσιτά διαισθητικά θεωρώντας ένα toy model.[51] Έστω ότι έχουμε μία απομονωμένη ζώνη n η οποία περιγράφει ένα μονοδιάστατο σύστημα που αποτελείται από p τροχιακά γύρω άπο κάθε άτομο. Τότε, όπως βλέπουμε στο Σχήμα 5.1, οι συναρτήσεις Wannier θα είναι τα εντοπισμένα τροχιακά στα διάφορα σημεία του πλέγματος.

5.1.1 Ελευθερία Βαθμίδας

Από την κβαντομηχανική γνωρίζουμε ότι έχουμε μία ελευθερία βαθμίδας στην επιλογή των ιδιοκαταστάσεων. Αυτό σημαίνει ότι οι καταστάσεις

$$|\tilde{\psi}_{n\boldsymbol{k}}\rangle = e^{i\phi_n(\boldsymbol{k})}\,|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle \tag{5.4}$$

ή ισοδύναμα

$$|\tilde{u}_{n\boldsymbol{k}}\rangle = e^{i\phi_n(\boldsymbol{k})}\,|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \tag{5.5}$$

περιέχουν ακριβώς την ίδια φυσική πληροφορία με τις $\psi_{n\boldsymbol{k}}$. Εδώ θεωρούμε ότι η $\phi_n(\boldsymbol{k})$ είναι οποιαδήποτε πραγματική συνάρτηση που είναι περιοδική στον αντίστροφο χώρο.

Θα λέμε ότι έχουμε μία *λεία* βαθμίδα όταν το $\nabla_{\boldsymbol{k}} |u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ είναι καλώς ορισμένο σε όλα τα $\boldsymbol{k}$.

Η ελευθερία βαθμίδας έχει σημαντικές συνέπειες στην μελέτη των Wannier Functions. Ο λόγος είναι ότι έχει φανεί ότι διαφορετικές επιλογές βαθμίδας στις συναρτήσεις Bloch οδηγούν σε μεγάλες διαφοροποιήσεις στις αντίστοιχες συναρτήσεις Wannier. Οι διαφοροποιήσεις αυτές αφορούν τόσο το σχήμα όσο το εύρος των συναρτήσεων. Θα δούμε στη συνέχεια ότι υπάρχει τρόπος να «επιλέξουμε» τα κατάλληλα Wannier Functions με βασικό κριτήριο τον μέγιστο εντοπισμό στον ευθύ χώρο.

5.1.2 Πολλαπλές Ζώνες

Σε ένα πραγματικό φυσικό σύστημα, συνήθως έχουμε ενεργειακές ζώνες οι οποίες δεν είναι απομονωμένες αλλά εκφυλίζονται σε ένα ή περισσότερα σημεία στον χώρο των $\boldsymbol{k}$. Για αυτό το λόγο θα θέλαμε να γενικεύσουμε όσα αναφέραμε στην περίπτωση που έχουμε πολλαπλές ζώνες. Έστω λοιπόν ένα manifold που αποτελείται από J ενεργειακές ζώνες, οι οποίες εν γένει τέμνονται σε κάποια σημεία στην πρώτη ζώνη Brillouin. Αυτές οι ζώνες είναι αποκομμένες από τα υψηλότερα και χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα, υπό την έννοια ότι υπάρχει ένα πεπερασμένο ενεργειακό χάσμα. Η γενίκευση του μετασχηματισμού βαθμίδας όπως ορίστηκε στην σχέση (5.4) είναι:

$$|\tilde{\psi}_{n\boldsymbol{k}}\rangle = \sum_{m=1}^{J} U_{mn}^{(\boldsymbol{k})} |\psi_{m\boldsymbol{k}}\rangle \tag{5.6}$$

όπου $U_{mn}^{(\boldsymbol{k})}$ είναι ένας μοναδιακός πίνακας διάστασης J ο οποίος είναι περιοδικός ως συνάρτηση του $\boldsymbol{k}$. Το γεγονός ότι ο προβολικός τελεστής $P_{\boldsymbol{k}} = \sum_{n=1}^{J} |\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle \langle\psi_{n\boldsymbol{k}}|$ παραμένει αναλλοίωτος κάτω από αυτό τον μετασχηματισμό σημαίνει ότι μετασχηματισμένες καταστάσεις $|\tilde{\psi}_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ περιέχουν την ίδια φυσική πληροφορία με τις $|\tilde{\psi}_{n\boldsymbol{k}}\rangle$. Πρέπει όμως παρόλ΄ αυτά να τονίσουμε ότι αυτές οι νέες καταστάσεις δεν είναι πλέον ιδιοσυναρτήσεις της Χαμιλτονιανής, ενώ ο δείκτης n δεν καθορίζει την ενεργειακή ζώνη με την συνήθη έννοια.

Ο ορισμός των Wannier Functions στην σχέση (5.1) γίνεται προβληματικός στην περίπτωση που έχουμε εκφυλισμένες ζώνες. Συγκεκριμένα, στα σημεία εκφυλισμού οι ενεργειακές ζώνες γίνονται μη αναλυτικές συναρτήσεις με αποτέλεσμα οι συναρτήσεις Wannier να μην είναι καν εντοπισμένες στον πραγματικό χώρο. Χρησιμοποιώντας όμως την ελευθερία βαθμίδας της εξίσωσης (5.6), μπορούμε να βρούμε μετασχηματισμένες συναρτήσεις $|\tilde{\psi}_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ οι οποίες να είναι λείες, δηλαδή να ισχύει ότι το $\nabla_{\boldsymbol{k}} |\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ είναι καλώς ορισμένο για όλα τα $\boldsymbol{k}$. Έτσι τελικά, οι συναρτήσεις Wannier ορίζονται ως εξής:

$$|\boldsymbol{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\boldsymbol{k} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \sum_{m=1}^{J} U_{mn}^{(\boldsymbol{k})} |\psi_{m\boldsymbol{k}}\rangle \tag{5.7}$$

5.2 Μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier

Το βασικό ερώτημα που προκύπτει από την εξίσωση (5.7) είναι πώς γίνεται η επιλογή του κατάλληλου μοναδιακού μετασχηματισμού $U^{(\boldsymbol{k})}_{mn}$. Η πιο διαδεδομένη προσέγγιση είναι να εισαχθεί ένα *κριτήριο εντοπισμού* ώστε να υπολογιστεί εκείνο το $U^{(\boldsymbol{k})}_{mn}$ που να ικανοποιεί αυτό το κριτήριο. Πιο συγκεκριμένα, ορίζουμε το συναρτησιακό εντοπισμού

$$\begin{aligned}\Omega &= \sum_n \left(\langle \mathbf{0}n| r^2 |\mathbf{0}n\rangle - \langle \mathbf{0}n| \boldsymbol{r} |\mathbf{0}n\rangle^2\right) \\ &= \sum_n \left(\langle r^2\rangle_n - \bar{\boldsymbol{r}}_n^2\right)\end{aligned} \tag{5.8}$$

όπου το $\bar{\boldsymbol{r}}_n$ καλείται το κέντρο της συνάρτησης Wannier. Το συναρτησιακό Ω μας δίνει το άθροισμα των spreads των J συναρτήσεων Wannier στην θεμελιώδη κυψελίδα. Σκοπός είναι να εκφράσουμε το Ω συναρτήσει των καταστάσεων Bloch, ώστε να διαλέξουμε στη συνέχεια το $U^{(\boldsymbol{k})}_{mn}$ που ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό. Αρχικά, πρέπει να παρατηρήσουμε ότι η εξίσωση (5.8) μπορεί να γραφεί ως

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega} \tag{5.9}$$

όπου

$$\Omega_I = \sum_n \left(\langle \mathbf{0}n| r^2 |\mathbf{0}n\rangle - \sum_{\boldsymbol{R}m} |\langle \boldsymbol{R}m| \boldsymbol{r} |\mathbf{0}n\rangle|^2 \right) \tag{5.10}$$

και

$$\tilde{\Omega} = \sum_n \sum_{\boldsymbol{R}m \neq \mathbf{0}n} |\langle \boldsymbol{R}n| \boldsymbol{r} |\mathbf{0}n\rangle|^2 \tag{5.11}$$

Και οι δύο όροι είναι θετικοί, ενώ έχει αποδειχθεί[52] ότι ο όρος Ω_I είναι αναλλοίωτος κάτω από μετασχηματισμούς βαθμίδας, δηλαδή δεν εξαρτάται από τον πίνακα $U^{(\boldsymbol{k})}_{mn}$. Για να ελαχιστοποιήσουμε λοιπόν το Ω αρκεί η ελαχιστοποίηση του $\tilde{\Omega}$. Για να συσχετίσουμε τις εξισώσεις (5.10) και (5.11) με τις καταστάσεις Bloch, θα χρησιμοποιήσουμε τις σχέσεις[53]:

$$\langle \boldsymbol{R}n| \boldsymbol{r} |\mathbf{0}n\rangle = i\frac{V}{(2\pi)^3} \int d\boldsymbol{k} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \langle u_{n\boldsymbol{k}}| \nabla_{\boldsymbol{k}} |u_{m\boldsymbol{k}}\rangle \tag{5.12}$$

και

$$\langle \boldsymbol{R}n| r^2 |\mathbf{0}n\rangle = -\frac{V}{(2\pi)^3} \int d\boldsymbol{k} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \langle u_{n\boldsymbol{k}}| \nabla^2_{\boldsymbol{k}} |u_{m\boldsymbol{k}}\rangle \tag{5.13}$$

Σε ένα ρεαλιστικό πρόβλημα, οι καταστάσεις $|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ υπολογίζονται χρησιμοποιώντας κώδικα DFT. Για αυτό το λόγο, στην πράξη χρειάζεται να κάνουμε μία διακριτοποίηση της Brillouin Zone χρησιμοποιώντας ένα πλέγμα τύπου Monkhorst-Pack[54].

Γενικά, για οποιαδήποτε λεία συνάρτηση $f(\boldsymbol{k})$ ορισμένη στο πλέγμα μπορεί να δειχθεί ότι η κλίση της υπολογίζεται αριθμητικά ως εξής:

$$\nabla f(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{b}} w_{\boldsymbol{b}} \boldsymbol{b}[f(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{b}) - f(\boldsymbol{k})] + \mathcal{O}(b^2) \tag{5.14}$$

όπου έχουμε θεωρήσει ένα «κέλυφος» από γειτονικά k-points, με το $\boldsymbol{b}$ να είναι ένα διάνυσμα που ενώνει το $\boldsymbol{k}$ με ένα από τα γειτονικά σημεία ενώ το w_b είναι ένας γεωμετρικός παράγοντας που εξαρτάται από τη γεωμετρία του κελύφους και τον αριθμό των σημείων που περιέχει. Ακόμα, ισχύει ότι

$$|\nabla f(\boldsymbol{k})|^2 = \sum_{\boldsymbol{b}} w_{\boldsymbol{b}} [f(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{b}) - f(\boldsymbol{k})]^2 + \mathcal{O}(b^3) \tag{5.15}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω σχέσεις στις εξισώσεις (5.12) και (5.13), βλέπουμε ότι για να υπολογίσουμε τα στοιχεία μήτρας τελικά χρειαζόμαστε όλους τους όρους της μορφής:

$$M_{mn}^{(\boldsymbol{k},\boldsymbol{b})} = \langle u_{m\boldsymbol{k}} | u_{n,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{b}} \rangle$$

Από την στιγμή που υπολογιστούν αυτά τα "overlaps" η διαδικασία του wannierization γίνεται ανεξάρτητη από τους ab-initio υπολογισμούς. Με αντικατάσταση στις εξισώσεις (5.10) και (5.11) μπορεί να προκύψει ότι:

$$\bar{r}_n = -\frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{b}} w_b \boldsymbol{b}\, Im\left(\ln M_{nn}^{(\boldsymbol{k},\boldsymbol{b})}\right) \tag{5.16}$$

$$\langle r^2 \rangle_n = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{b}} w_b \left(\left(1 - |M_{nn}^{(\boldsymbol{k},\boldsymbol{b})}|^2\right) + \left(Im\, \ln M_{nn}^{(\boldsymbol{k},\boldsymbol{b})}\right)^2 \right) \tag{5.17}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega} =& \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{b}} w_b \sum_{m \neq n} |M_{mn}^{(\boldsymbol{k},\boldsymbol{b})}|^2 \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{k,b} w_b \sum_{n} \left(-Im\left(\ln M_{nn}^{(\boldsymbol{k},\boldsymbol{b})}\right) - \boldsymbol{b} \cdot \bar{\boldsymbol{r}}_n\right)^2 \end{aligned} \tag{5.18}$$

$$\Omega_I = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{b}} w_b \left(J - \sum_{mn} |M_{mn}^{(\boldsymbol{k},\boldsymbol{b})}|^2 \right) \tag{5.19}$$

όπου N είναι ο αριθμός των κυψελίδων. Εδώ πρέπει να τονίσουμε ότι οι εξισώσεις που παραθέσαμε δεν είναι μοναδικές, υπό την έννοια ότι μπορούμε να βρούμε και εναλλακτικές εκφράσεις που να συμφωνούν με τις παραπάνω εξισώσεις στην ίδια τάξη ακρίβειας.

5.3 Υβριδικές συναρτήσεις Wannier

Είναι χρήσιμο πολλές φορές να κάνουμε τον μετασχηματισμό Wannier σε μία διάσταση μόνο, αφήνοντας τις κυματοσυνάρτησεις απεντοπισμένες με χαρακτήρα Bloch στις υπόλοιπες διαστάσεις. Αυτές οι συναρτήσεις καλούνται υβριδικές συναρτήσεις Wannier και ορίζονται ως

$$|l, n\boldsymbol{k}_{\parallel}\rangle = \frac{c}{2\pi}\int_0^{2\pi/c} |\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle\, e^{-ilk_{\perp}c} dk_{\perp} \tag{5.20}$$

όπου $\boldsymbol{k}_{\parallel}$ είναι το κυματάνυσμα στις απεντοπισμένες κατευθύνσεις και $k_{\perp}, l, c$ είναι το κυματάνυσμα, ο δείκτης της κυψελίδας και η διάσταση της κυψελίδας κατά την διεύθυνση του εντοπισμού.

5.4 Υπολογισμοί με το Wannier90

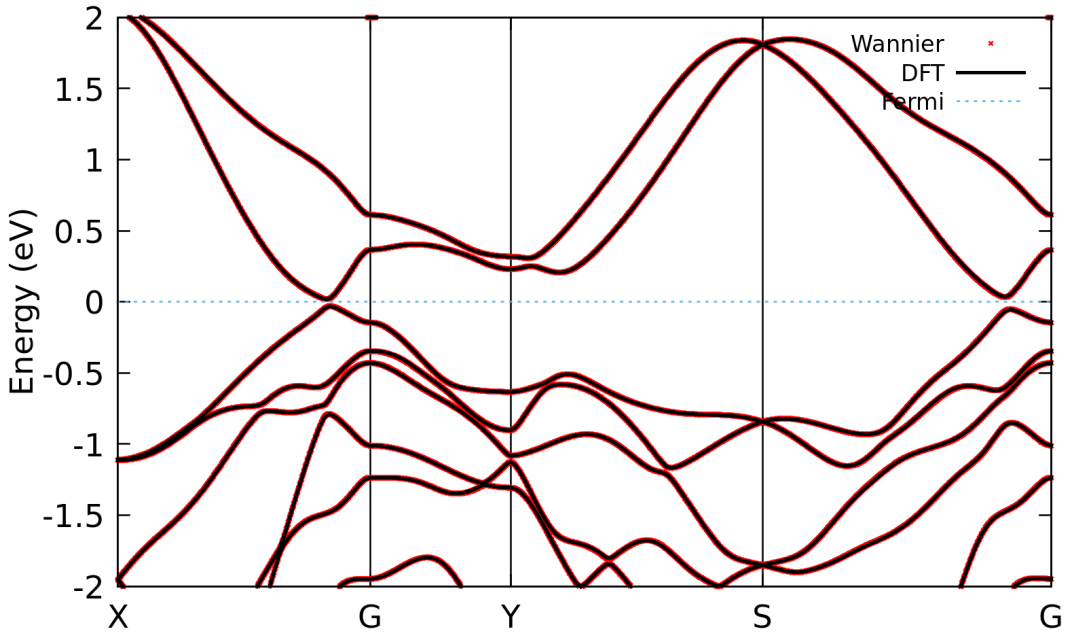
Το Wannier90 είναι ένα λογισμικό ανοικτού κώδικα μέσω του οποίου μπορούμε να υπολογίσουμε μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier. Συνήθως χρησιμοποιείται ως post-processing εργαλείο σε συνδυασμό με κώδικες DFT έτσι ώστε να χρησιμοποιήσει τις καταστάσεις Bloch που έχουν υπολογιστεί. Έχει αρκετές δυνατότητες που το καθιστούν χρήσιμο σε πολλά διαφορετικά πεδία της φυσικής στερεάς κατάστασης. Για παράδειγμα, χρησιμοποιείται σε υπολογισμούς ενεργειακών ζωνών, επιφανειών Fermi, ανώμαλης αγωγιμότητας Hall κ.ά. [55]

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ενδιαφερόμαστε κυρίως για την περιγραφή μίας ενεργειακής περιοχής κοντά στην ενέργεια Fermi μέσω συναρτήσεων Wannier. Σκοπός μας σε πρώτη προσέγγιση είναι να κατασκευάσουμε συναρτήσεις Wannier με μικρά spreads οι οποίες να παρουσιάζουν τις ίδιες ενεργειακές ζώνες με αυτές που προέκυψαν από τους DFT υπολογισμούς. Τα υλικά στα οποία θα εφαρμόσουμε την παραπάνω μέθοδο είναι το Bi_2Se_3, το MoS_2-1T' καθώς και κράματα της μορφής $MoSe_{2\text{-}x}S_x$- 1T′.

Παρά το γεγονός ότι η κεντρική ιδέα του wannierisation δεν είναι αρκετά σύνθετη θεωρητικά, στους πρακτικούς υπολογισμούς εμφανίζονται συχνά τεχνικές δυσκολίες. Αρχικά, όσα περιγράψαμε στις προηγούμενες ενότητες αφορούσαν ενεργειακές ζώνες οι οποίες είναι απομονωμένες, δηλαδή έχουν ένα πεπερασμένο ενεργειακό χάσμα από τις υπόλοιπες ζώνες του υλικού. Ωστόσο, πολλές φορές ενδιαφερόμαστε για ενεργειακές ζώνες οι οποίες δεν είναι απομονωμένες, αλλά «entangled» (συμπλεγμένες). Χωρίς να μπούμε σε τεχνικές λεπτομέρειες, υπάρχει τρόπος να αντιμετωπιστεί η συγκεκριμένη κατάσταση.[56] Το μόνο που θα αναφέρουμε εδώ είναι ότι για να επιλέξουμε κατάλληλα τις παραμέτρους που απαιτεί το wannierisation πρέπει να φροντίσουμε να έχουμε μία καλή εικόνα του ατομικού χαρακτήρα των ενεργειακών ζωνών.

5.4.1 MoS_2

Στο σχήμα 5.2 βλέπουμε τις ενεργειακές ζώνες όπως τις υπολογίσαμε με το Wannier90 σε σχέση με τους αντίστοιχους DFT υπολογισμούς. Παρατηρούμε ότι και με τις δύο



Σχήμα 5.2: Υπολογισμός των ενεργειακών ζωνών του $MoS_2 - 1T'$ με χρήση του Quantum ESPRESSO και του Wannier90 κοντά στο επίπεδο Fermi. Βλέπουμε ότι το wannierisation κρίνεται επιτυχημένο αφού έχουμε σχεδόν απόλυτη ταύτιση των ενεργειακών ζωνών με τις δύο μεθόδους.

μεθόδους παίρνουμε ακριβώς το ίδιο ενεργειακό φάσμα κοντά στην ενέργεια Fermi, επομένως η διαδικασία του Wannierisation είναι επιτυχημένη.

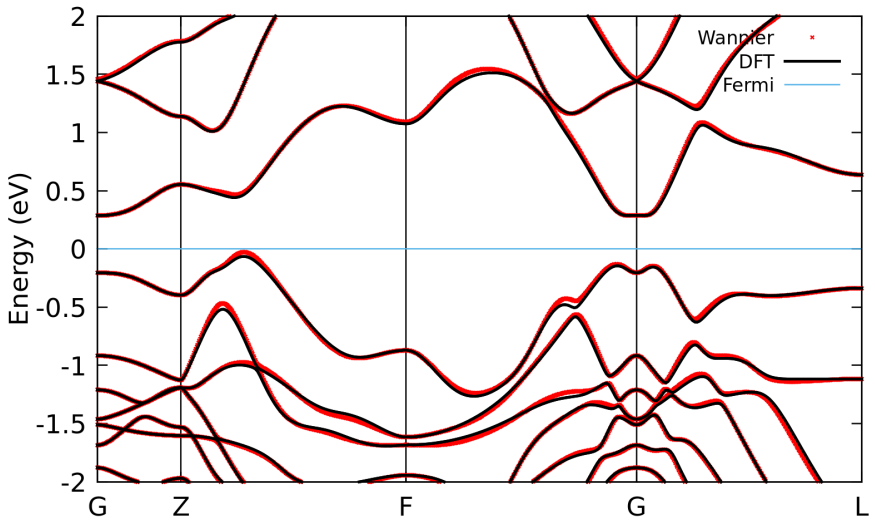
5.4.2 Bi_2Se_3

Στο σχήμα 5.3 βλέπουμε τις ενεργειακές ζώνες του Bi_2Se_3 υπολογισμένες μέσω του Wannier90 σε σχέση με τους αντίστοιχους υπολογισμούς με το Quantum ESPRESSO. Το αποτέλεσμα είναι ικανοποιητικό παρά τις μικρές επιμέρους διαφορές.

5.4.3 $MoSe_{2-x}S_x$

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράψαμε αναλυτικά το δισδιάστατο TMDC MoS_2−1T′. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία[57] ότι μπορεί να δημιουργηθεί ακριβώς η ίδια δομή αντικαθιστώντας το θείο (S) με σελήνιο (Se), όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.4. Ακόμα, είναι γνωστό ότι και στις δύο περιπτώσεις το υλικό είναι ένας δισδιάστατος τοπολογικός μονωτής.[58] Για αυτό το λόγο, παρουσιάζει ενδιαφέρον να μελετήσουμε τις τοπολογικές ιδιότητες κραμάτων της μορφής $MoSe_{2-x}S_x$, όπου $x = 0, 0.5, 1, 1.5$.

Γενικά, για $x = 0.5, 1, 1.5$, υπάρχουν περισσότερες από μία δυνατές δομές που μπορούν να προκύψουν, ανάλογα με τη θέση που τοποθετούμε τα άτομα των Se, S στην κυψελίδα. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές δομές για $x = 1$, δύο διαφορετικές δομές για



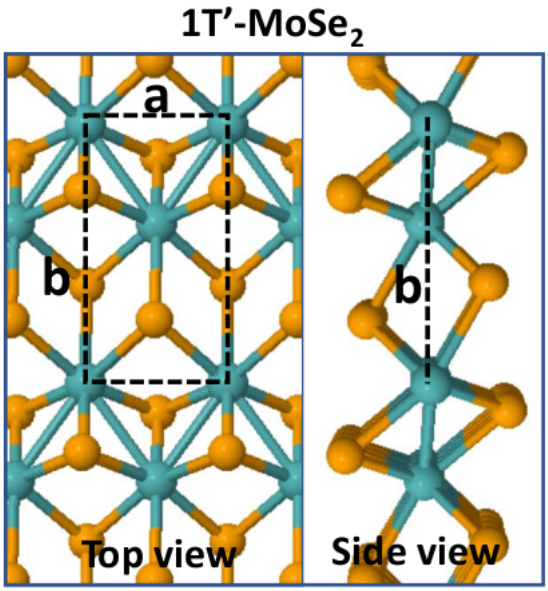
Σχήμα 5.3: Οι ενεργειακές ζώνες του Bi_2Se_3 όπως προκύπτουν από DFT υπολογισμούς και από το Wannier90. Παρατηρούμε σχεδόν απόλυτη ταύτιση με εξαίρεση κάποιες μεμονωμένες περιοχές.

$x = 0.5$ και δύο δομές για $x = 1.5$, τις οποίες μπορούμε να δούμε στα σχήματα 5.5, 5.6, 5.7.

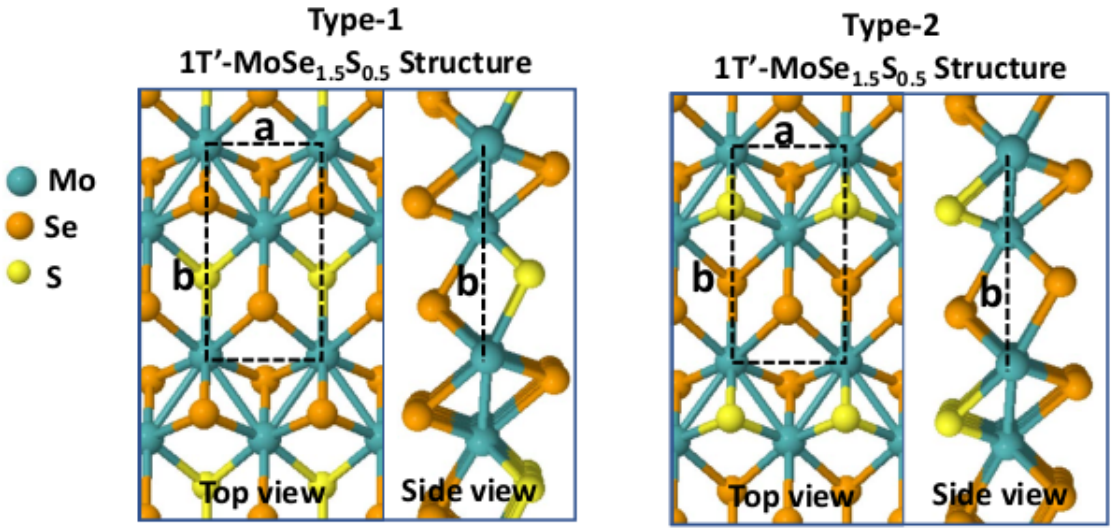
Υπολογίσαμε λοιπόν τις ενεργειακές ζώνες με χρήση του Quantum ESPRESSO, ενώ παράλληλα κατασκευάσαμε ένα tight-binding μοντέλο με χρήση του Wannier90. Στα σχήματα 5.8, 5.9, 5.10 μπορούμε να δούμε τα αντίστοιχα αποτελέσματα. Παρατηρούμε ότι προκύπτουν οι ίδιες σχέσεις διασποράς και με τις δύο μεθόδους, άρα το wannierization είναι επιτυχημένο. Ακόμα, στον πίνακα 1 μπορούμε να δούμε τις τιμές των ενεργειακών χασμάτων που υπολογίσαμε.

Χημικός Τύπος	E_g (eV)
$MoSe_2$	0.030
$MoSe_{1.5}S_{0.5}$- 1η δομή	0.026
$MoSe_{1.5}S_{0.5}$- 2η δομή	0.003
$MoSe_1S_1$- 1η δομή	0.012
$MoSe_1S_1$- 2η δομή	0.033
$MoSe_1S_1$- 3η δομή	0.075
$MoSe_{0.5}S_{1.5}$- 1η δομή	0.018
$MoSe_{0.5}S_{1.5}$- 2η δομή	0.056

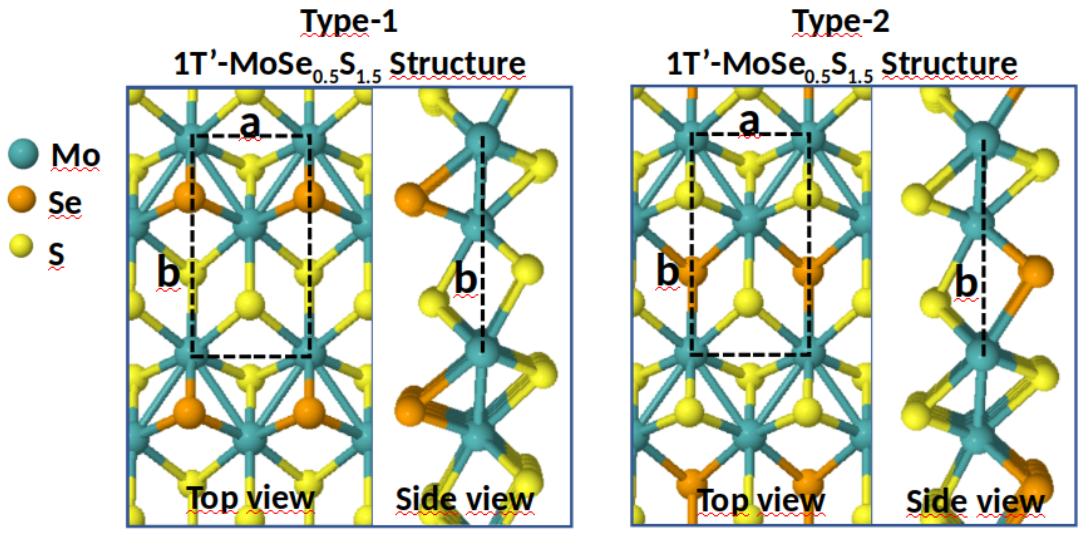
Πίνακας 1: Οι τιμές των ενεργειακών χασμάτων E_g για τα διάφορα κράματα όπως προέκυψαν από τους DFT υπολογισμούς.



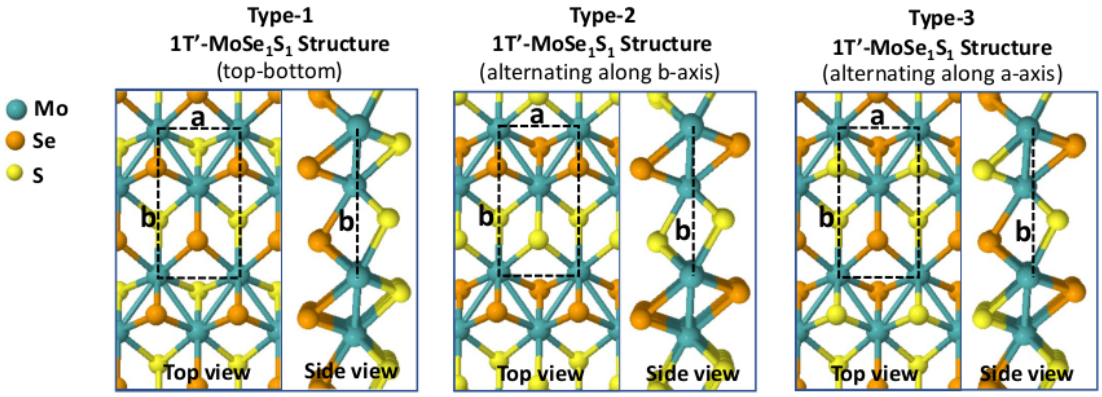
Σχήμα 5.4: Η κάτοψη και η πλαϊνή όψη του $MoSe_2-1T'$. Οι πράσινες μπάλες αναπαριστούν τα άτομα Mo ενώ οι πορτοκαλί μπάλες αναπαριστούν τα άτομα S.



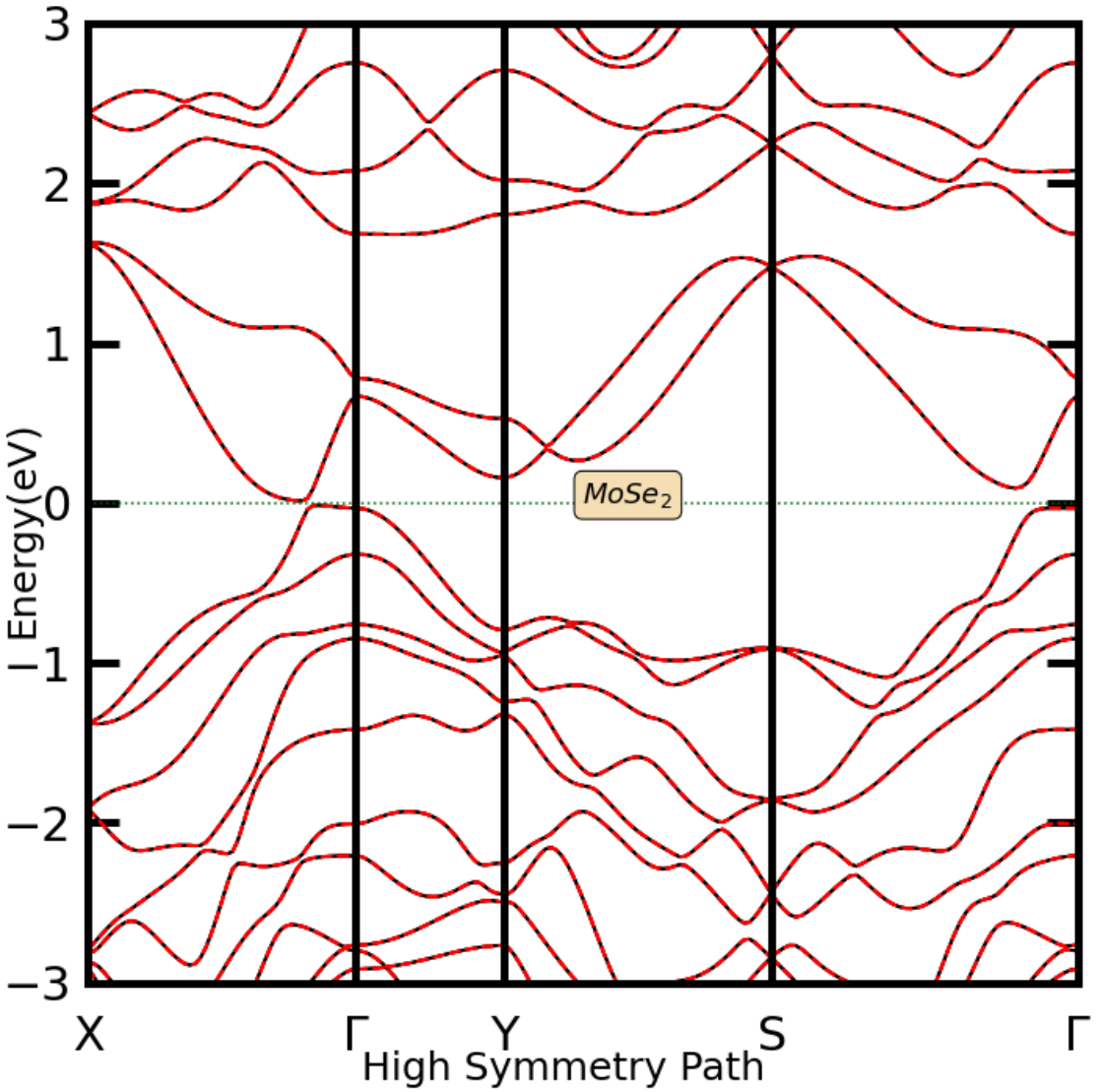
Σχήμα 5.5: Οι δύο διαφορετικές δομές για το $MoSe_{1.5}S_{0.5}$ για τις οποίες εκτελέσαμε υπολογισμούς.



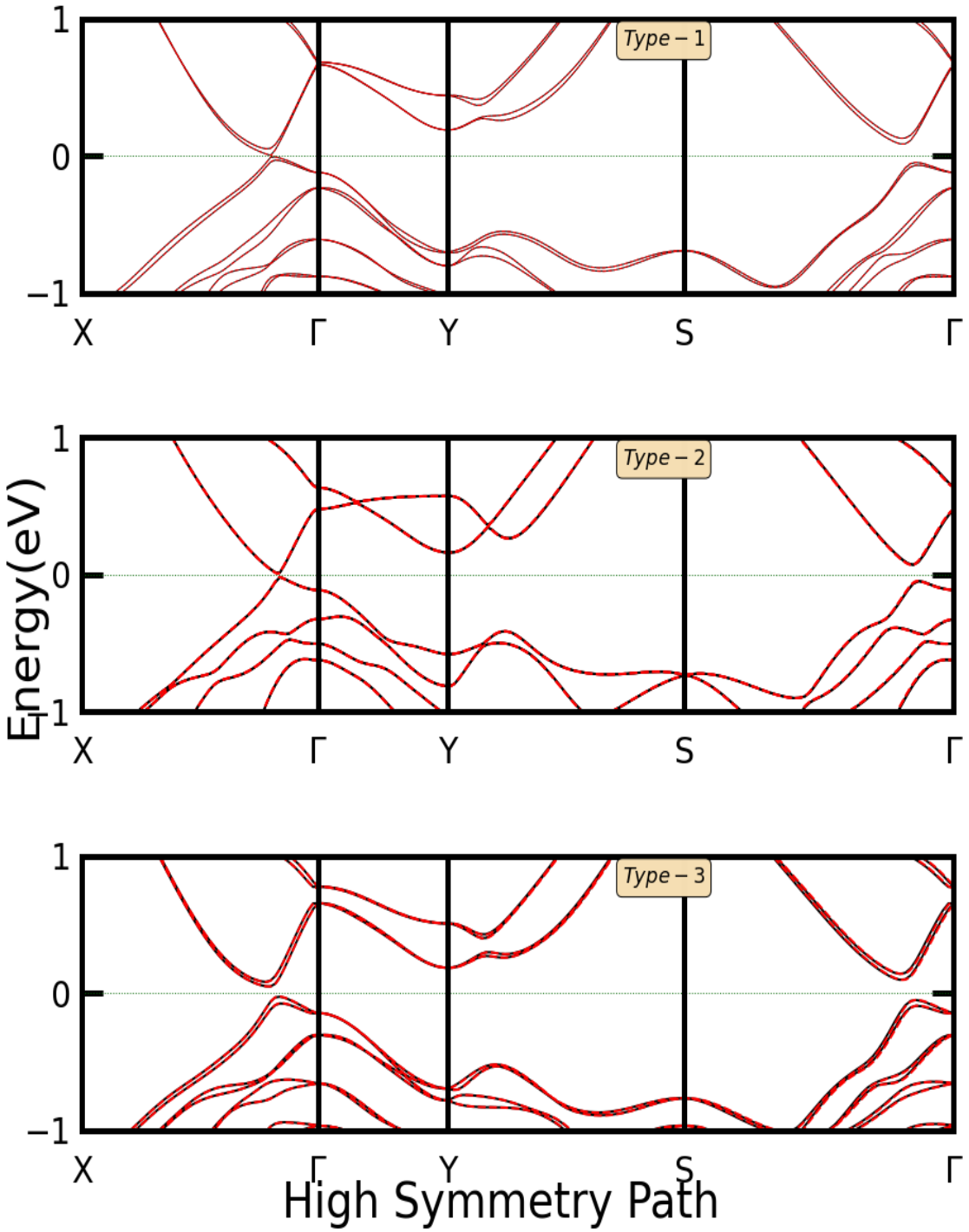
Σχήμα 5.6: Οι δύο διαφορετικές δομές για το $\mathrm{MoSe}_{0.5}S_{1.5}$ για τις οποίες εκτελέσαμε υπολογισμούς.



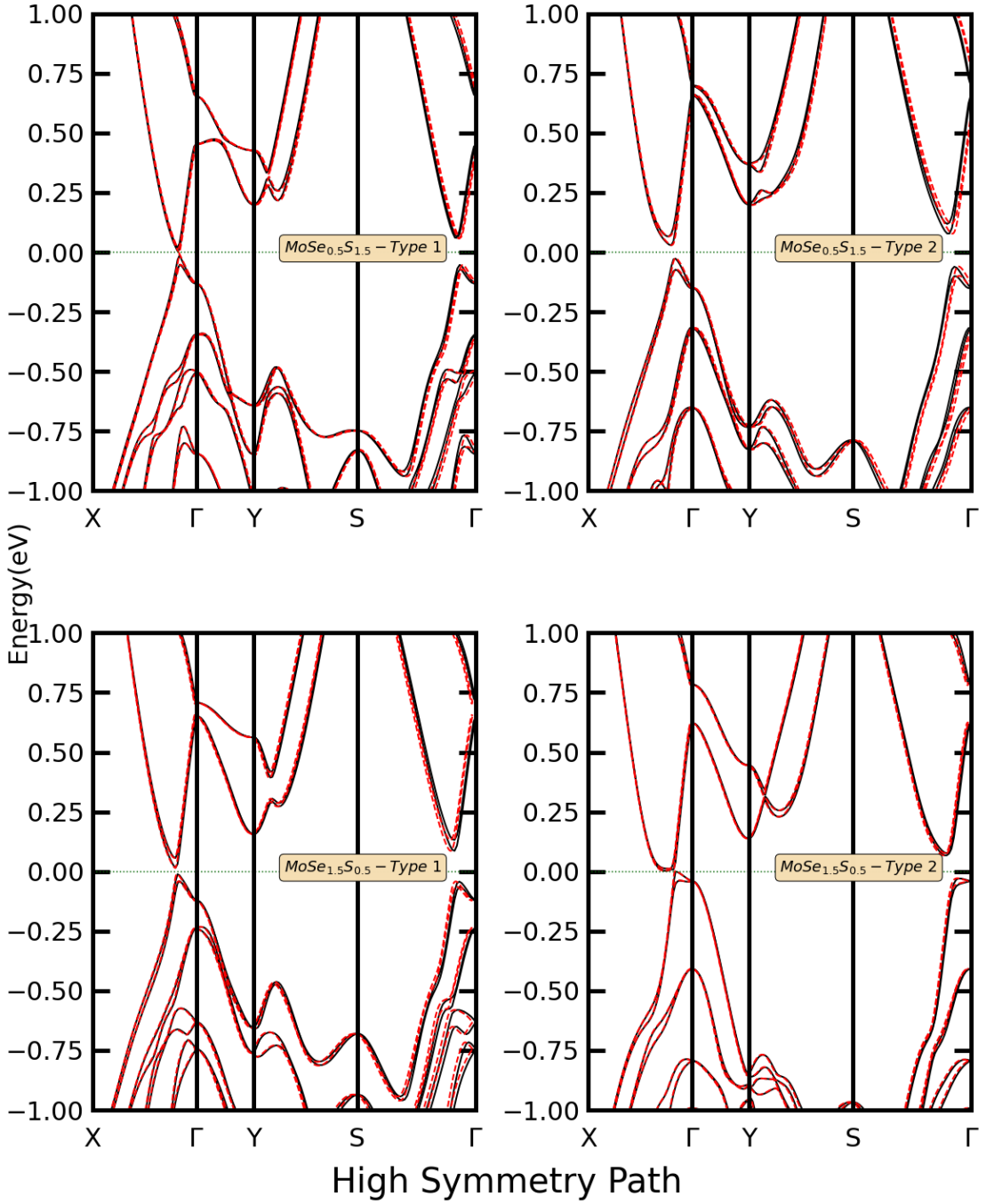
Σχήμα 5.7: Οι τρεις διαφορετικές δομές του $\mathrm{MoSe_1S_1}$ για τις οποίες εκτελέσαμε υπολογισμούς.



Σχήμα 5.8: Οι ενεργειακές ζώνες του $MoSe_2S$ υπολογισμένες μέσω του Quantum Espresso και του Wannier90. Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο DFT αποτέλεσμα ενώ το κόκκινο χρώμα στο Wannierization. Παρατηρούμε ότι πρόκειται για ημιαγωγό άμεσου χάσματος.



Σχήμα 5.9: Οι ενεργειακές ζώνες των τριών διαφορετικών κραμάτων $MoSe_1S_1$ υπολογισμένες μέσω του Quantum Espresso και του Wannier90. Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο DFT αποτέλεσμα ενώ το κόκκινο χρώμα στο wannierization.



Σχήμα 5.10: Οι ενεργειακές ζώνες των κραμάτων $MoSe_{1.5}S_{0.5}$ και $MoSe_{0.5}S_{1.5}$ υπολογισμένες μέσω του Quantum Espresso και του Wannier90. Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο DFT αποτέλεσμα ενώ το κόκκινο χρώμα στο wannierization.

5.5 Υπολογισμοί $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτου με χρήση του Wannier Tools

Το Wannier Tools είναι ένα λογισμικό ανοικτού κώδικα μέσω του οποίου μελετώνται φυσικές ιδιότητες ενός tight-binding μοντέλου, όπως για παράδειγμα προκύπτει από τις μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier[59]. Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε την σύνδεση των συναρτήσεων Wannier με τις τοπολογικές ιδιοτήτες της ύλης, ώστε να δούμε πώς μπορούμε με αριθμητικές μεθόδους να βγάλουμε συμπεράσματα για την τοπολογική κλάση στην οποία ανήκει ένα υλικό.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο είδαμε πώς προκύπτει το $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτο για μονωτές όταν δεν σπάει η συμμετρία αντιστροφής του χρόνου. Σκοπός μας τώρα είναι βρούμε μια έκφραση για το τοπολογικό αναλλοίωτο που να μας επιτρέπει να το προσδιορίσουμε αριθμητικά. Υπενθυμίζουμε ότι στη μία διάσταση η συνάρτηση Wannier που ανήκει στην μοναδιαία κυψελίδα R δίνεται από τη σχέση

$$|Rn\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} dk e^{-ik(R-x)} |u_{nk}\rangle \tag{5.21}$$

Ορίζουμε το κέντρο της συνάρτησης Wannier (WCC) $\bar{x}_n$ ως την αναμενόμενη τιμή του τελεστή της θέσης στην κατάσταση $|0n\rangle$, είναι δηλαδή

$$\bar{x}_n = \langle 0n| \hat{X} |0n\rangle \tag{5.22}$$

Λόγω της σχέσης 5.12, μπορεί να γραφεί επίσης ως

$$\bar{x}_n = \frac{i}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} dk \langle u_{nk}| \partial_k |u_{nk}\rangle \tag{5.23}$$

Γενικά, όταν έχουμε περισσότερες από μια ενεργειακές ζώνες, τα $\bar{x}_n$ εξαρτώνται από την επιλογή βαθμίδας. Ωστόσο, το άθροισμα όλων των WCC είναι μία gauge-invariant ποσότητα, modulo ένα πλεγματικό διάνυσμα, δηλαδή $\mod 1$ με βάση το συμβολισμό μας.

Θεωρούμε τώρα ένα σύστημα που εξαρτάται από μία κυκλική παράμετρο t και χαρακτηρίζεται από τη συμμετρία χρονικής αναστροφής. Πιο συγκεκριμένα, για την Χαμιλτονιανή του συστήματος θα ισχύει

$$\begin{aligned} H[-t] &= \Theta H[t] \Theta^{-1} \\ H[t+T] &= H[t] \end{aligned}$$

Τότε μπορεί να αποδειχθεί[60] ότι το τοπολογικό αναλλοίωτο Δ, σχετίζεται με τα WCC και πιο συγκεκριμένα είναι ίσο με

$$\Delta = \sum_{\alpha}\left[\bar{x}_a^I(T/2) - \bar{x}_\alpha^{II}(T/2)\right] - \sum_{\alpha}\left[\bar{x}_a^I(0) - \bar{x}_\alpha^{II}(0)\right] \tag{5.24}$$

όπου οι δείκτες I, II αναφέρονται σε ζεύγη Kramer ενώ το $\bar{x}_a$ είναι το κέντρο της συνάρτησης Wannier που αντιστοιχεί στο ζεύγος Kramer a. Στην πραγματικότητα, η

ισχύς της παραπάνω σχέσης έχει εξάρτηση από την επιλογή βαθμίδας που θα κάνουμε για τις συναρτήσεις Wannier. Όμως, η βαθμίδα που επιλέγουμε για τις μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier ικανοποιεί τις απαραίτητες συνθήκες οπότε μπορούμε να βασίσουμε τους υπολογισμούς μας σε αυτές. Θα παρουσιάσουμε τώρα μέσω ενός απλού παραδείγματος την διαδικασία μέσω της οποίας καθορίζουμε την τιμή του Δ θεωρώντας το t ως μία απλή κυκλική παράμετρο. Στη συνέχεια θα το εξειδικεύσουμε για την περίπτωση που η παράμετρος αυτή είναι κάποια συνιστώσα της κρυσταλλικής ορμής $\boldsymbol{k}$.

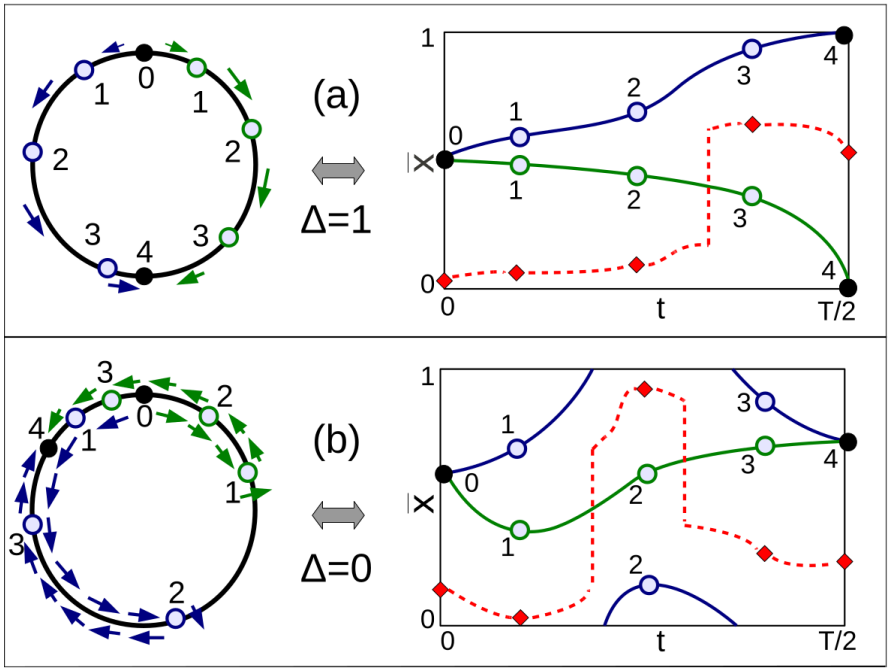
5.5.1 Η πορεία των WCC

Η βασική ιδέα για να αξιοποιήσουμε την εξίσωση 5.24 είναι να υπολογίσουμε την θέση των WCCs για διάφορες τιμές του t. Στη συνέχεια, κάνουμε μία γραφική παράσταση μέσω της οποίας μπορούμε να «ακολουθήσουμε» την πορεία των WCCs. Θα θεωρήσουμε αρχικά την περίπτωση που έχουμε δύο ενεργειακές ζώνες, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.11. Η μπλε γραμμή και η πράσινη γραμμή αναπαριστούν την εξέλιξη των WCCs για διάφορους χρόνους t_i , $i = 1, \ldots, 4$. Λόγω του γεγονότος ότι το $\bar{x}_n$ ορίζεται $\mod 1$, τοπολογικά κινείται πάνω σε έναν μοναδιαίο κύκλο ακτίνας 1. Το πάνω σχήμα δείχνει την περίπτωση που το $\mathbb{Z}_2$ αναλλοίωτο είναι ίσο με τη μονάδα ενώ το κάτω σχήμα δείχνει την περίπτωση που είναι μηδενικό. Στο πάνω σχήμα, παρατηρούμε ότι τα WCCs «αλλάζουν ζεύγη», δηλαδή δύο ζώνες που ανήκουν στο ίδιο ζεύγος Kramer για $t = 0$, δεν επανενώνονται για $t = T/2$. Ισοδύναμα, αυτό εκφράζεται από το γεγονός ότι «τυλίγουν» τον κύκλο, δηλαδή επανενώνονται με τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν «τυλίξει» τον μοναδιαίο κύκλο μία φορά. Αντιθέτως, στην δεύτερη περίπτωση τα WCCs δεν αλλάζουν ζεύγη ούτε «τυλίγουν» τον κύκλο. Γενικότερα, το σύστημα θα χαρακτηρίζεται από περιττό τοπολογικό αναλλοίωτο $\mathbb{Z}_2$ αν τυλίγουν τον κύκλο περιττό αριθμό φορών, ενώ αντίστοιχα θα το τοπολογικό αναλλοίωτο θα είναι άρτιο αν τον τυλίγουν άρτιο αριθμό φορών.

Εν γένει η παραπάνω μέθοδος δουλεύει για αυθαίρετο αριθμό ενεργειακών ζωνών (δηλαδή μεγαλύτερο αριθμό συναρτήσεων Wannier). Τότε μπορούμε να φέρουμε μία αυθαίρετη συνεχή καμπύλη η οποία ξεκινάει από ένα κενό στο $t = 0$ και να καταλήγει σε ένα κενό στο $t = T/2$. Άμα αυτή η καμπύλη τέμνει τις ζώνες περιττό αριθμό φορών τότε το σύστημα έχει περιττό τοπολογικό αριθμό, ενώ αντίστοιχα αν τέμνει τις ζώνες άρτιο αριθμό φορών, έχει άρτιο τοπολογικό αριθμό. [60]

5.5.2 WCC και ενεργειακές ζώνες

Στην περίπτωση που έχουμε έναν δισδιάστατο μονωτή, μπορούμε να κάνουμε απευθείας την ταυτοποίηση των k, t με τα k_1, k_2 που είναι οι συνιστώσες τις κρυσταλλικής ορμής. Κατ΄ αναλογία, όπως η Χαμιλτονιανή $H(k, t)$ σέβεται την TRS της $H(x)$ για $t = 0, T/2$, έτσι και η Χαμιλτονιανή $H(k_1, k_2)$ περιγράφει ένα «φανταστικό» μονοδιάστατο σύστημα με Χαμιλτονιανή $H(x)$, που σέβεται την TRS για $k_2 = 0, \pi$. Οι συναρτήσεις Wannier αυτού του ενεργού συστήματος είναι υβριδικές συναρτήσεις Wannier οι οποίες έχουν μετασχηματιστεί κατά Fourier μόνο στην μία κατεύθυνση ενώ παραμένουν εκτεταμένες



Σχήμα 5.11: Η εξέλιξη των κέντρων των συναρτήσεων Wannier ως συνάρτηση του χρόνου t. Εφ΄ όσον οι τιμές που παίρνει το $\bar{x}$ μπορούμε να τις αναπαραστήσουμε μέσω ενός μοναδιαίου κύκλου, ενώ οι τιμές του t αποτελούν ένα ευθύγραμμο τμήμα, τα (x, t) ορίζουν μία κυλινδρική πολλαπλότητα. Αριστερά λοιπόν αναπαριστούμε αυτή την πολλαπλότητα μέσω διαδοχικών κυκλικών τομών, ενώ δεξιά την έχουμε «ανοίξει» θεωρώντας τα άκρα κατάλληλα ταυτοποιήμενα. Οι μπλε και οι πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στην χρονική εξέλιξη των WCCs, ενώ τα κόκκινα σημεία βρίσκονται στην μέση του μεγαλύτερου κενού μεταξύ των WCCs για κάθε χρονική στιγμή. Πάνω βλέπουμε έναν $\mathbb{Z}_2$ μονωτή, αφού τα κέντρα των συναρτήσεων Wannier τυλίγουν τον κύλινδρο, ενώ αντίθετα κάτω βλέπουμε έναν τετριμμένο μονωτή. [60]

στην δεύτερη κατεύθυνση. Τελικά, ο τοπολογικός δείκτης $\mathbb{Z}_2$ προσδιορίζεται με την διαδικασία που περιγράψαμε προηγουμένως.

Στην περίπτωση που έχουμε έναν τρισδιάστατο μονωτή, η τοπολογική του φάση περιγράφεται όπως έχουμε ήδη αναφέρει από έναν ισχυρό δείκτη ν_0 και από τρεις ασθενείς δείκτες ν_i. Ακόμα , υπάρχουν οχτώ σημεία TRIM που βρίσκονται στις κορυφές ενός παραλληλεπίπεδου και ορίζουν έξι έδρες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.2. Αν περιοριστούμε σε μία έδρα, η Χαμιλτονιανή $H(\boldsymbol{k})$ εξαρτάται από δύο συνιστώσες της κρυσταλλικής ορμής και έτσι μπορούμε να ακολουθήσουμε την διαδικασία που περιγράφηκε και για τους δισδιάστατους μονωτές. Αφού έχουμε έξι έδρες, τελικά θα έχουμε στη διάθεση μας έξι $\mathbb{Z}_2$ αριθμούς για $k_i = 0, \pi$. Τελικά, οι δείκτες ν_i προσδιορίζονται από τις σχέσεις

$$\nu_0 = \mathbb{Z}_2(k_i = 0) + \mathbb{Z}_2(k_i = \pi) \tag{5.25}$$
$$\nu_1 = \mathbb{Z}_2(k_1 = \pi) \tag{5.26}$$
$$\nu_2 = \mathbb{Z}_2(k_2 = \pi) \tag{5.27}$$
$$\nu_3 = \mathbb{Z}_2(k_3 = \pi) \tag{5.28}$$

Όσα αναφέραμε, ισχύουν για τη μελέτη της τοπολογίας των ενεργειακών ζωνών ενός τυχαίου συστήματος. Άμα το συστήμα ωστόσο χαρακτηρίζεται και από άλλες συμμετρίες, όπως είναι η συμμετρία αναστροφής, οι υπολογισμοί γίνεται να απλοποιηθούν ακόμα παραπάνω.[61]

5.6 Επιφανειακές καταστάσεις - Spin Texture

Οι επιφανειακές καταστάσεις υπολογίζονται μέσω των επιφανειακών συναρτήσεων Green για ένα ημιάπειρο σύστημα (SGF). Η επιφανειακή φασματική συνάρτηση $A(\boldsymbol{k}_\parallel, \omega)$ υπολογίζεται από τη σχέση

$$A(\boldsymbol{k}_\parallel, \omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \to 0} ImTrG_s\left(\boldsymbol{k}_\parallel, \omega + i\eta\right) \tag{5.29}$$

ενώ το spin texture υπολογίζεται από τη σχέση

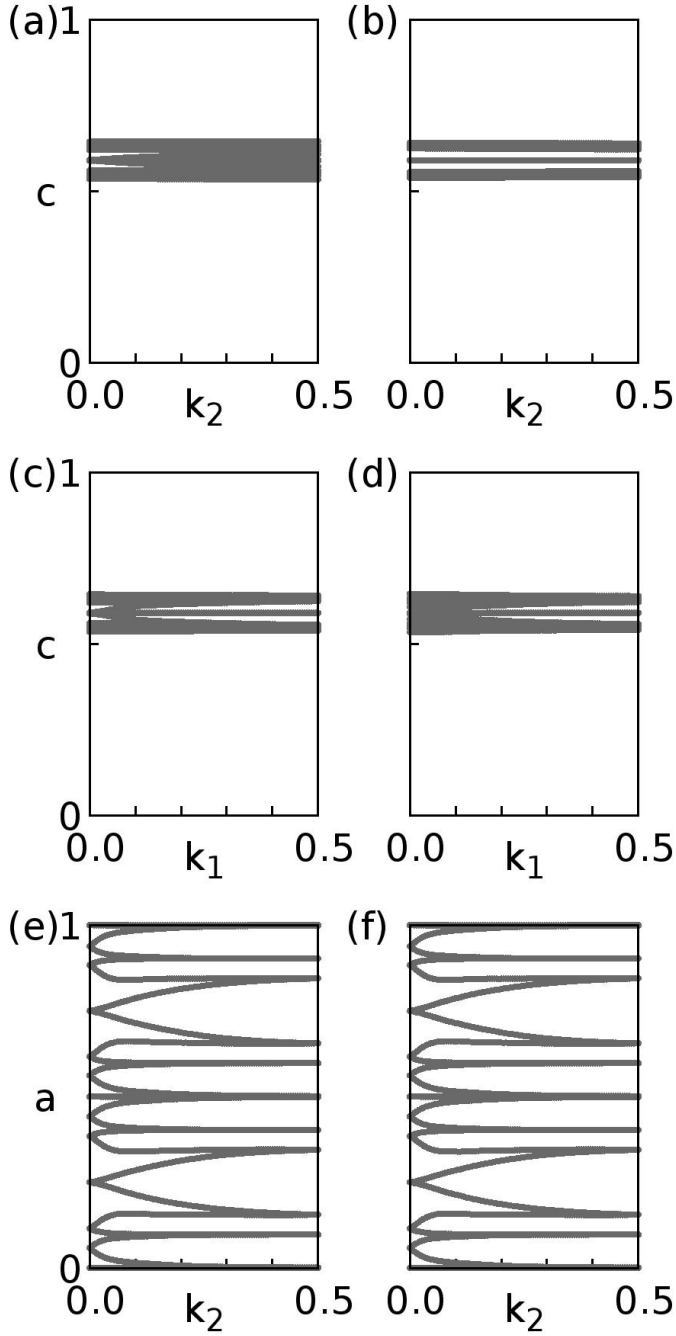
$$\boldsymbol{S}(\boldsymbol{k}_\parallel, \omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \to 0} ImTr\left[\boldsymbol{\sigma} G_s\left(\boldsymbol{k}_\parallel, \omega + i\eta\right)\right] / A(\boldsymbol{k}_\parallel, \omega) \tag{5.30}$$

όπου $\boldsymbol{\sigma}$ είναι οι πίνακες Pauli.[59] Η φυσική σημασία του spin texture είναι ότι μπορεί να μας δώσει την σχέση μεταξύ κρυσταλλικής ορμής και σπιν, δηλαδή την γωνία που σχηματίζουν μεταξύ τους.

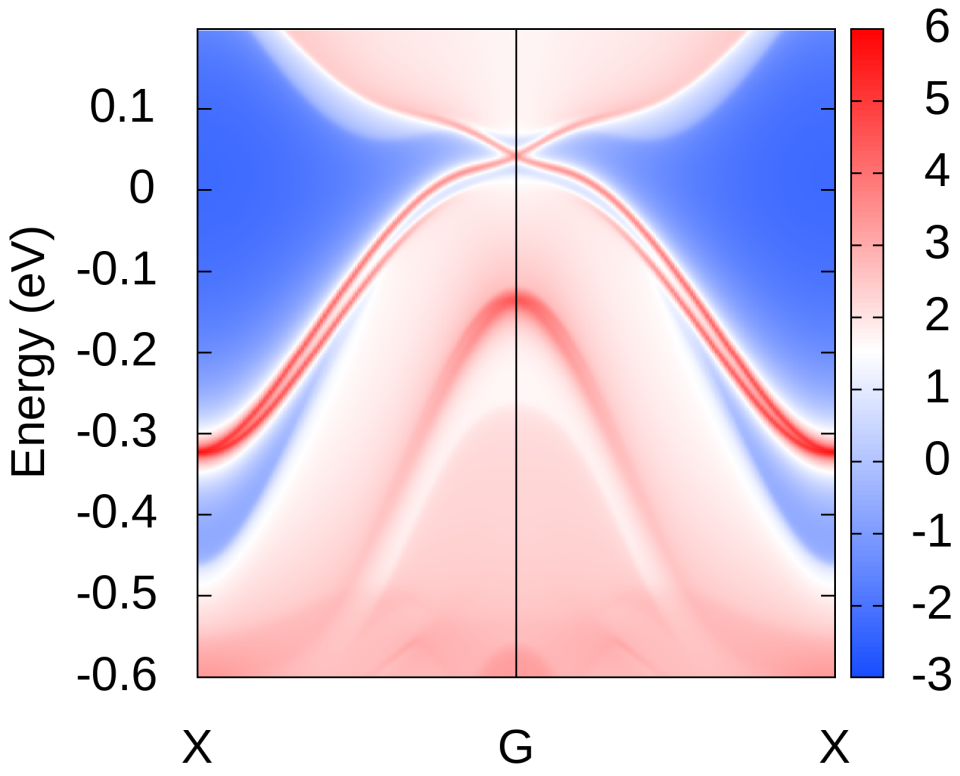
5.7 Υπολογισμοί για το MoS_2

$\mathbb{Z}_2$ Αναλλοίωτο

Χρησιμοποιώντας το tight-binding μοντέλο που κατασκευάσαμε στο τρίτο κεφάλαιο για το MoS_2-1T', ελέγξαμε τις τοπολογικές ιδιότητες του υλικού. Συγκεκριμένα, στο σχήμα 5.12 βλέπουμε την πορεία των κέντρων των συναρτήσεων Wannier. Επειδή πρόκειται για δισδιάστατο υλικό, αρκεί να ελέγξουμε τον τοπολογικό δείκτη στο επίπεδο $k_1 - k_2$. Από το διάγραμμα φαίνεται εύκολα ότι πρόκειται για έναν διδιάστατο ισχυρό τοπολογικό μονωτή.



Σχήμα 5.12: Υπολογισμός της εξέλιξης των κέντρων των συναρτήσεων Wannier με το Wannier Tools. Στην πρώτη σειρά υπολογίζουμε για το επίπεδο $k_2 - k_3$, στη δεύτερη σειρά για το επίπεδο $k_1 - k_3$ και στην τρίτη σειρά για το επίπεδο $k_1 - k_2$. Βλέπουμε ότι οι τέσσερις δείκτες είναι ίσοι με 0 ενώ οι άλλοι δύο είναι ίσοι με 1. Στη δισδιάστατη εικόνα, ο δείκτης που έχει σημασία είναι μόνο της εικόνας (e) οπότε το $MoS_2{-}1T'$ είναι ένας ισχυρός τοπολογικός μονωτής.



Σχήμα 5.13: Οι επιφανειακές καταστάσεις του MoS_2-1T' στην επιφάνεια (100). Είναι ξεκάθαρο ότι παρότι στο bulk είναι μονωτής, παρουσιάζει μεταλλικές επιφανειακές καταστάσεις που έχουν τη μορφή ενός κώνου Dirac.

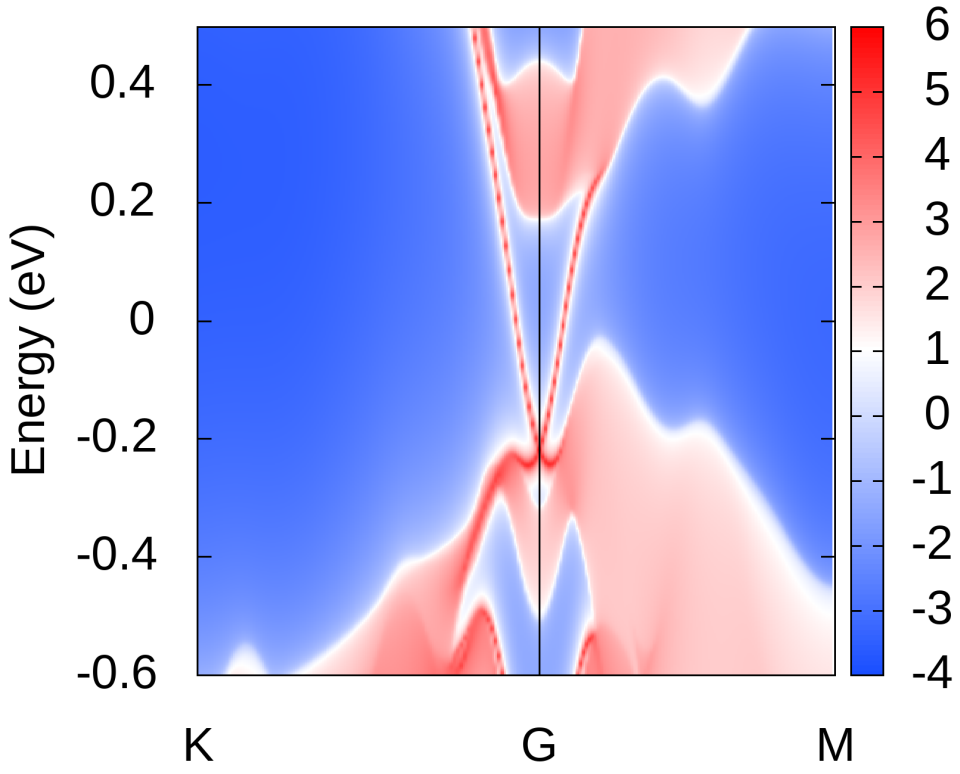
Επιφανειακές Καταστάσεις

Στο σχήμα 5.13 μπορούμε να δούμε τις επιφανειακές καταστάσεις για την επιφάνεια (100) του MoS_2-1T'. Είναι σαφής η ύπαρξη επιφανειακών αγώγιμων καταστάσεων, που έχουν τη μορφή ενός κώνου Dirac.

5.8 Υπολογισμοί για το Bi_2Se_3

$\mathbb{Z}_2$ Αναλλοίωτο

Για τον υπολογισμό τοπολογικών ιδιοτήτων του Bi_2Se_3 χρησιμοποιήσαμε το tight-binding μοντέλο που κατασκευάσαμε στο κεφάλαιο 3. Στο σχήμα 5.15 βλέπουμε την εξέλιξη των κέντρων των συναρτήσεων Wannier για τα 6 επίπεδα TRIM. Είναι δηλαδή

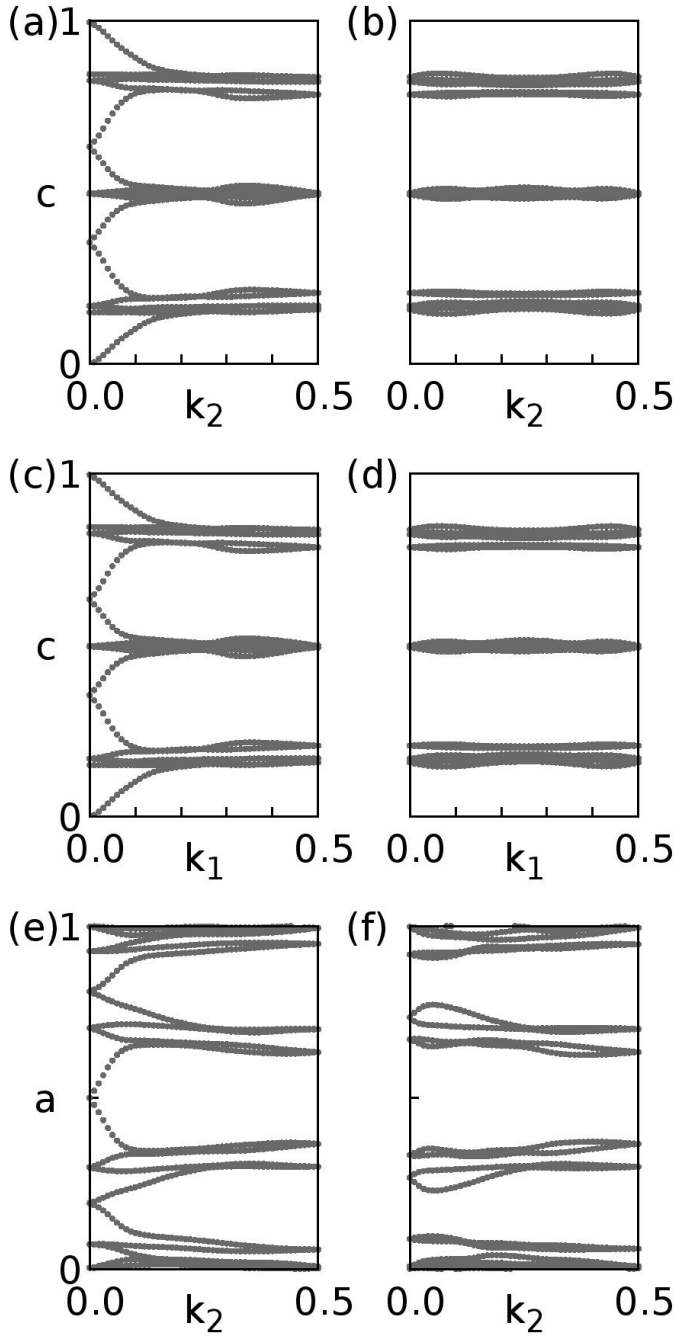


Σχήμα 5.14: Οι επιφανειακές καταστάσεις του Bi_2Se_3 στην επιφάνεια (001). Παρατηρούμε την ύπαρξη αγώγιμων καταστάσεων με τη μορφή ενός κώνου Dirac.

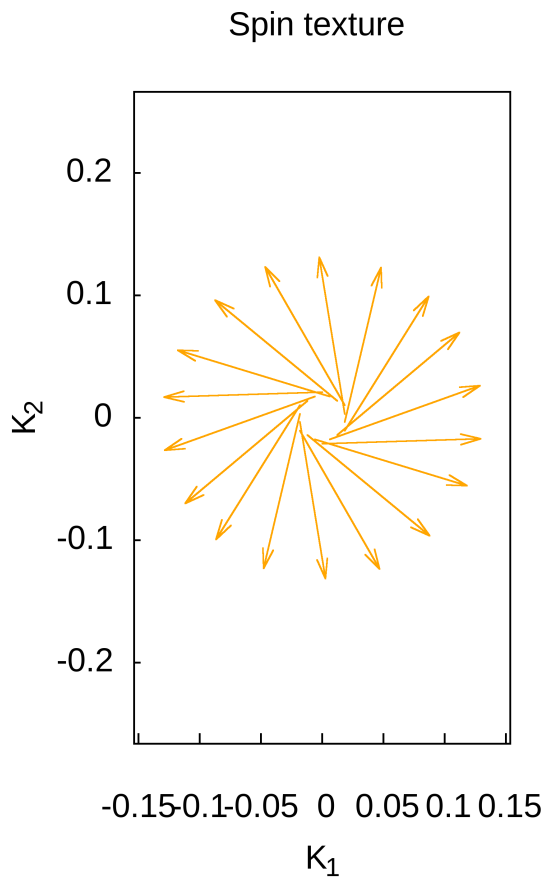
συγκεκριμένα (a) k1=0.0 (b) k1=0.5 (c) k2=0.0 (d) k2=0.5 (e) k3=0.0, (f) k3=0.5. Από τις εξισώσεις 5.25 - 5.28 συμπεραίνουμε ότι οι τοπολογικοί δείκτες του Bi_2Se_3 είναι (1·000).

Επιφανειακές Καταστάσεις - Spin Texture

Στο σχήμα 5.14 βλέπουμε τις επιφανειακές καταστάσεις του Bi_2Se_3 στην επιφάνεια (001). Είναι σαφής η ύπαρξη ενός κώνου Dirac, όπως άλλωστε αναμέναμε από την θεωρία.



Σχήμα 5.15: Υπολογισμός της εξέλιξης των κέντρων των συναρτήσεων Wannier με το Wannier Tools. Παρατηρούμε ότι οι εικόνες (a),(c),(e) αναπαριστούν ένα σύστημα που χαρακτηρίζεται από μη τετριμμένη τοπολογία. Έτσι συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για έναν ισχυρό τοπολογικό μονωτή, με τοπολογικούς δείκτες (1·000).



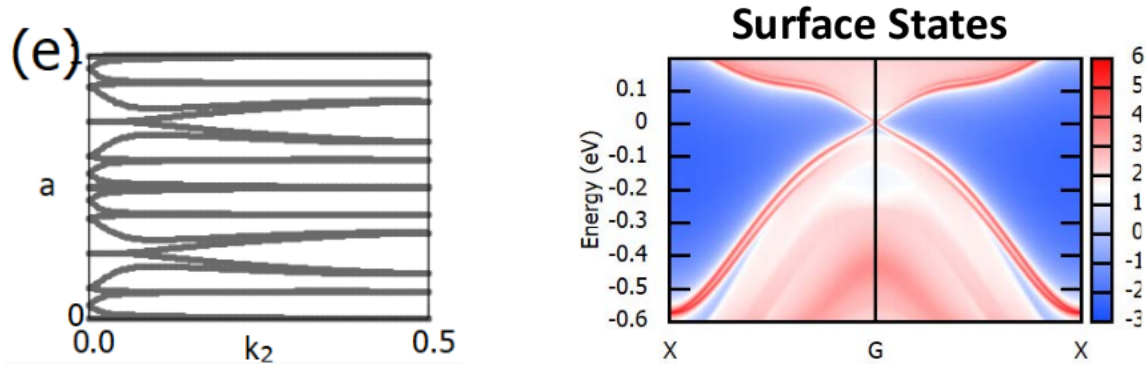
Σχήμα 5.16: Το spin texture για το Bi_2Se_3. Παρατηρούμε ότι το σπιν έχει καθορισμένη γωνία σε σχέση με την κρυσταλλική ορμή, ένα φαινόμενο που καλείται spin-momentum locking.

5.9 Υπολογισμοί για κράματα $MoSe_{2-x}S_x$

Με βάση το tight-binding μοντέλο που κατασκευάσαμε για τα διάφορα κράματα της μορφής $MoSe_{2-x}S_x$, υπολογίσαμε το $\mathcal{Z}_2$ αναλλοίωτο. Ενδεικτικά στο σχήμα 5.17 μπορούμε να δούμε τις επιφανειακές καταστάσεις και την εξέλιξη των WCCs για $x = 0$. Παρατηρούμε ότι τα κέντρα των συναρτήσεων Wannier αλλάζουν ζεύγη, ενώ αντίστοιχα εμφανίζεται ένας κώνος Dirac.

Τα αποτελέσματα για όλα τα κραματα μπορούμε να τα δούμε στον πίνακα 2. Παρατηρούμε ότι το τοπολογικό αναλλοίωτο εξαρτάται τόσο από την στοιχειομετρία όσο και από την θέση των ατόμων στην κυψελίδα. Η εξάρτηση από τη στοιχειομετρία ουσιαστικά σημαίνει ότι σε κάποιες τιμές του x συμβαίνει μία τοπολογική μετάβαση φάσης, κατά την οποία το κράμα μετατρέπεται από τοπολογικό μονωτή σε τετριμμένο μονωτή και αντίστροφα. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό στη βιβλιογραφία και έχει παρατηρηθεί σε πολλά υλικά. [62, 63, 64]

Η εξάρτηση από την θέση των ατόμων στην κυψελίδα ωστόσο είναι ένα αποτέλεσμα που εκ πρώτης όψεως δεν μοιάζει προφανές. Ένα αντίστοιχο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και στο TMDC $Mo_{0.5}Cr_{0.5}Se_2$.[65] Έχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον η εύρεση μίας βαθύτερης ερμηνείας του παραπάνω φαινομένου. Το κεντρικό ερώτημα είναι πώς μία όχι τόσο σημαντική αλλαγή στη δομή του υλικού μπορεί να προκαλέσει μία σημαντική αλλαγή στην τοπολογία του Χώρου Hilbert του συστήματος. Η μελέτη της τοπολογίας των κραμάτων τοπολογικών υλικών γενικότερα μπορεί να αποδειχθεί διαφωτιστική ως προς το πόσο έντονη είναι η «ανθεκτικότητα» της τοπολογικής φάσης της ύλης.



Σχήμα 5.17: Αριστερά: Η εξέλιξη των κέντρων των συναρτήσεων Wannier στο επίπεδο $k_1 - k_2$ για το $MoSe_2$. Επειδή πρόκειται για δισδιάστατο υλικό αρκεί αυτό το γράφημα για να προσδιοριστεί ο τοπολογικός δείκτης $\mathcal{Z}_2$. Παρατηρούμε ότι $\mathcal{Z}_2 = 1$. Δεξιά: Οι επιφανειακές καταστάσεις του $MoSe_2$. Είναι σαφής η ύπαρξη ενός κώνου Dirac, όπως αναμένουμε από υλικό με μη τετριμμένη τοπολογία.

<table>
<tr><th></th><th>$\boldsymbol{x = 0}$</th><th>$\boldsymbol{x = 0.5}$</th><th>$\boldsymbol{x = 1}$</th><th>$\boldsymbol{x = 1.5}$</th><th>$\boldsymbol{x = 2}$</th></tr>
<tr><td rowspan="3">$\mathcal{Z}_2$</td><td rowspan="3">1</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td rowspan="3">1</td></tr>
<tr><td rowspan="2">0</td><td>1</td><td rowspan="2">0</td></tr>
<tr><td>0</td></tr>
</table>

Πίνακας 2: Η τιμή του τοπολογικού αναλλοίωτου για τα διάφορα alloys της μορφής $MoSe_{2-x}S_x$. Για ένα συγκεκριμένο x, η κάθε σειρά αντιστοιχεί στις διαφορετικές δομές για τις οποίες εκτέλεσαμε υπολογισμούς, όπως αυτές φαίνονται στις εικόνες 5.5, 5.6 και 5.7.

6 Ηλεκτρονικές και Μαγνητικές Ιδιοτήτες Καρβονιτριδίων

Το φαινόμενο του μαγνητισμού στη φυσική στερεάς κατάστασης παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον τόσο σε θεωρητικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο εφαρμογών. Παρά το γεγονός ότι πολλές εκφάνσεις του μαγνητισμού έχουν εγγενώς έναν περίπλοκο many-body χαρακτήρα, υπάρχουν πολλά συστήματα τα οποία περιγράφονται επαρκώς με την DFT. Σε αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε τις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες δισδιάστατων δομών με βάση τον άνθρακα και το άζωτο, τις οποίες καλούμε καρβονιτρίδια. Αυτό που θα δούμε είναι ότι εμφυτεύοντας άτομα μετάλλων σε κάποιες δομές μπορούμε να διαφοροποιήσουμε σημαντικά τόσο τον ηλεκτρονικό όσο και τον μαγνητικό χαρακτήρα του υλικού, κάτι που είναι επιθυμητό και σε επίπεδο εφαρμογών.

6.1 Band Magnetism

Αφετηρία για την περιγραφή του μαγνητισμού στην εικόνα του ανεξάρτητου ηλεκτρονίου είναι η πυκνότητα των καταστάσεων g_E. Στους υπολογισμούς που δε λαμβάνουμε υπ΄ όψιν τα μαγνητικά φαινόμενα, θεωρούμε ότι κάθε ενεργειακό επίπεδο είναι διπλά εκφυλισμένο λόγω του σπιν και μπορεί να καταληφθεί από δύο ηλεκτρόνια. Ωστόσο, αν θεωρήσουμε ότι η τιμή του σπιν προκαλεί μία διαφοροποίηση στα ενεργειακά επίπεδα, τότε προκύπτουν δύο διαφορετικές πυκνότητες καταστάσεων, τις οποίες συμβολίζουμε με $g_\uparrow$ και $g_\downarrow$. Ένα τέτοιο παράδειγμα βλέπουμε στο σχήμα 6.1.

Στο επίπεδο της DFT, πλέον θα υπάρχουν Kohn-Sham τροχιακά της μορφής $\phi_i^\pm(\boldsymbol{r})$, όπου ο πάνω δείκτης αναφέρεται στην κατεύθυνση του σπιν. Αντίστοιχα λοιπόν ορίζονται οι πυκνότητες σπιν, οι οποίες είναι ίσες με

$$n^\pm(\boldsymbol{r}) = \sum_i |\phi_i^\pm(\boldsymbol{r})|^2 \tag{6.1}$$

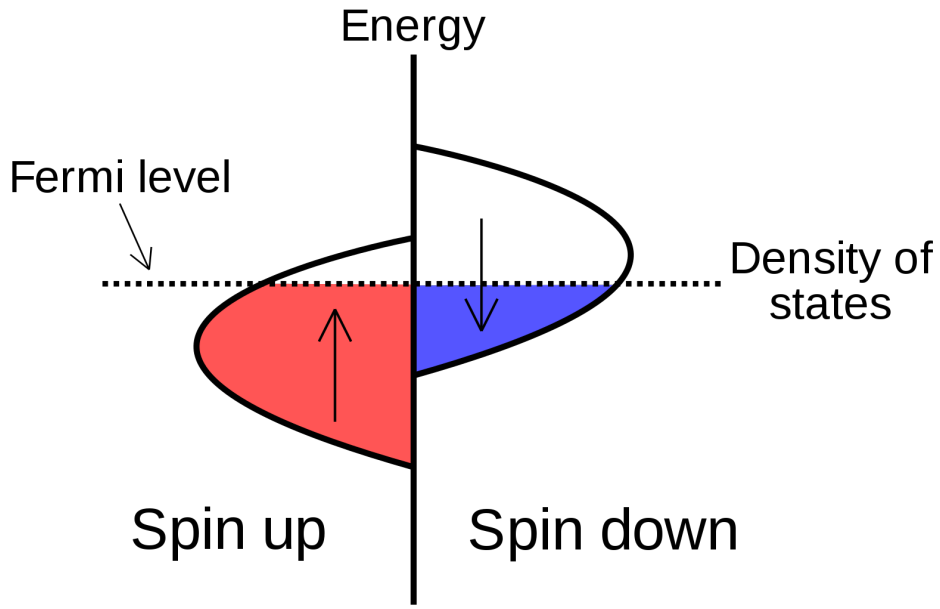
Τα τροχιακά προκύπτουν από τις εξισώσεις Kohn-Sham, οι οποίες λαμβάνουν υπ΄ όψιν την κατεύθυνση του σπιν και είναι της μορφής

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\boldsymbol{r}}^2 + V_{eff}^\pm(\boldsymbol{r})\right]\phi_i^\pm(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i^\pm \phi_i^\pm(\boldsymbol{r}) \tag{6.2}$$

όπου το ενεργό δυναμικό θα είναι

$$V_{eff}^\pm(\boldsymbol{r}) = e^2 \int \frac{n(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} + V_{ext}^\pm(\boldsymbol{r}) + V_{xc}^\pm(\boldsymbol{r}) \tag{6.3}$$

Λύνοντας τις μονοσωματιδιακές εξισώσεις 6.2 προσδιορίζουμε τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις και κατά συνέπεια είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε με τις συνήθεις



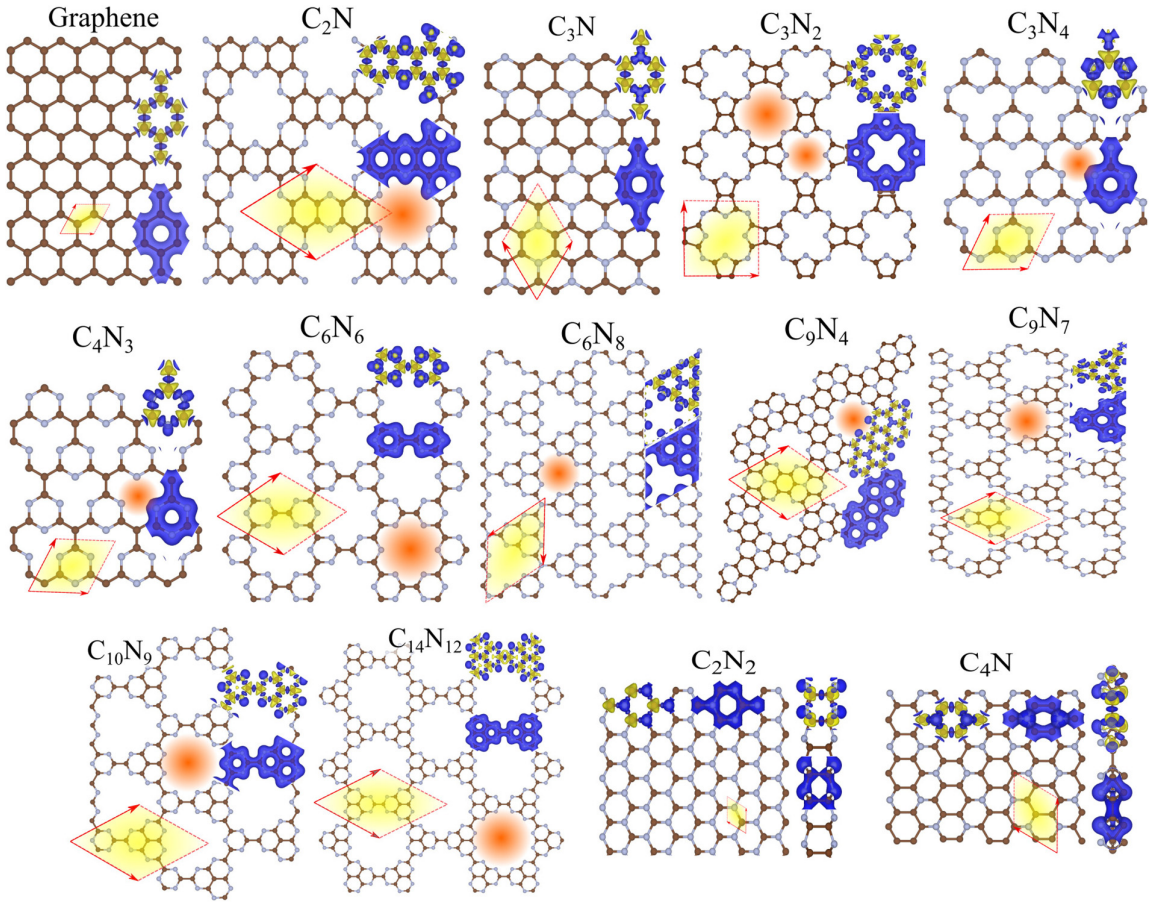
Σχήμα 6.1: Οι πυκνότητες καταστάσεων $g_\uparrow$ και $g_\downarrow$ σε ένα μεταλλικό σύστημα, όπου έχουμε θεωρήσει ότι λόγω των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής έχει αρθεί ο εκφυλισμός για τις δύο καταστάσεις του σπιν. Παρατηρούμε ότι έχουμε μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων με σπιν πάνω σε σχέση με σπιν κάτω, οπότε στο αντίστοιχο σύστημα θα παρουσιάζεται εγγενής μαγνήτιση.

μεθόδους τις ενεργειακές ζώνες και την πυκνότητα των καταστάσεων για κάθε κατεύθυνση του σπιν. Στην περίπτωση που οι ενεργειακές ζώνες για τις δύο κατευθύνσεις του σπιν είναι πλήρως εκφυλισμένες τότε το σύστημα μας είναι μη μαγνητικό, ενώ σε αντίθετη περίπτωση χαρακτηρίζεται από μία μη μηδενική μαγνήτιση M. Ο λόγος είναι ότι προφανώς στο σύστημα υπάρχει διαφορετικός αριθμός ηλεκτρονίων με σπιν πάνω σε σχέση με τα ηλεκτρόνια με σπιν κάτω.

6.2 Δισδιάστατα Καρβονιτρίδια (2DCN)

Τα δισδιάστατα καρβονιτρίδια είναι μία νέα κατηγορία δισδιάστατων υλικών που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια.[66] Αποτελούνται από άτομα άνθρακα και αζώτου που σχηματίζουν δομές παρόμοιες με αυτή του γραφενίου. Ο χημικός τύπος τους είναι της μορφής C_nN_m, όπου ανάλογα με τα n, m προκύπτει και μία διαφορετική περιοδική διάταξη των ατόμων. Γενικά, έχει βρεθεί ότι τα διάφορα αλλότροπα παρουσιάζουν ξεχωριστές και ποικίλες ηλεκτρονικές, οπτικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, οπότε παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον και σε επίπεδο εφαρμογών.

Στο σχήμα 6.2 βλέπουμε τις σημαντικότερες γεωμετρικές δομές των δισδιάστατων

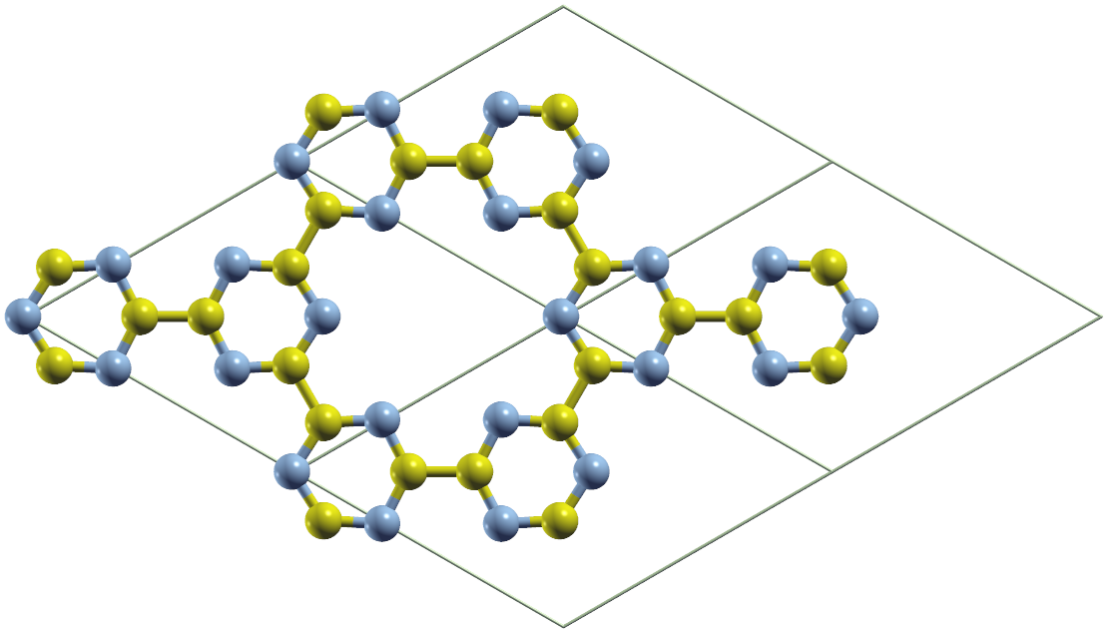


Σχήμα 6.2: Η δομή του γραφενίου σε σύγκριση με τις διάφορες δομές των δισδιάστατων καρβονιτριδίων όπως έχουν προκύψει από υπολογισμούς DFT[67]. Το κόκκινο παραλληλόγραμμο αποτελεί την θεμελιώδη κυψελίδα ενώ απεικονίζονται σχηματικά και οι πυκνότητες φορτίου. Τα μπλε άτομα συμβολίζουν τα άτομα του αζώτου, ενώ αντίστοιχα τα καφέ άτομα συμβολίζουν τα άτομα του άνθρακα. Τέλος, οι πορτοκαλί περιοχές συμβολίζουν τις «οπές» του κρυστάλλου.

καρβονιτριδίων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι αρκετές από αυτές τις δομές έχουν «οπές», δηλαδή έναν εκτεταμένο χώρο στον οποίο δεν υπάρχουν άτομα. Εμείς, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μελετήσαμε με υπολογισμούς DFT το αλλότροπο C_6N_6 (σχήμα 6.3) και συναφή συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία των οπών θα μας δώσει την δυνατότητα να εξετάσουμε το ενδεχόμενο εμφύτευσης μεταλλικών στοιχείων στον «κενό» χώρο της δομής.

6.3 Υπολογισμοί για τη δομή C_6N_6

Εκτελέσαμε υπολογισμούς ηλεκτρονικών ιδιοτήτων για την δομή C_6N_6 με χρήση του κώδικα Quantum Espresso. Επιλέξαμε αρκετά πυκνό πλέγμα στον αντίστροφο χώρο μεγέθους $23 \times 23 \times 1$, ενώ την ενέργεια αποκοπής την επιλέξαμε ίση με 70 Ry. Στις



Σχήμα 6.3: Η δισδιάστατη δομή C_6N_6 και η αντίστοιχη θεμελιώδης κυψελίδα. Με κίτρινο συμβολίζονται τα άτομα του άνθρακα ενώ με μπλέ συμβολίζονται τα άτομα του αζώτου.

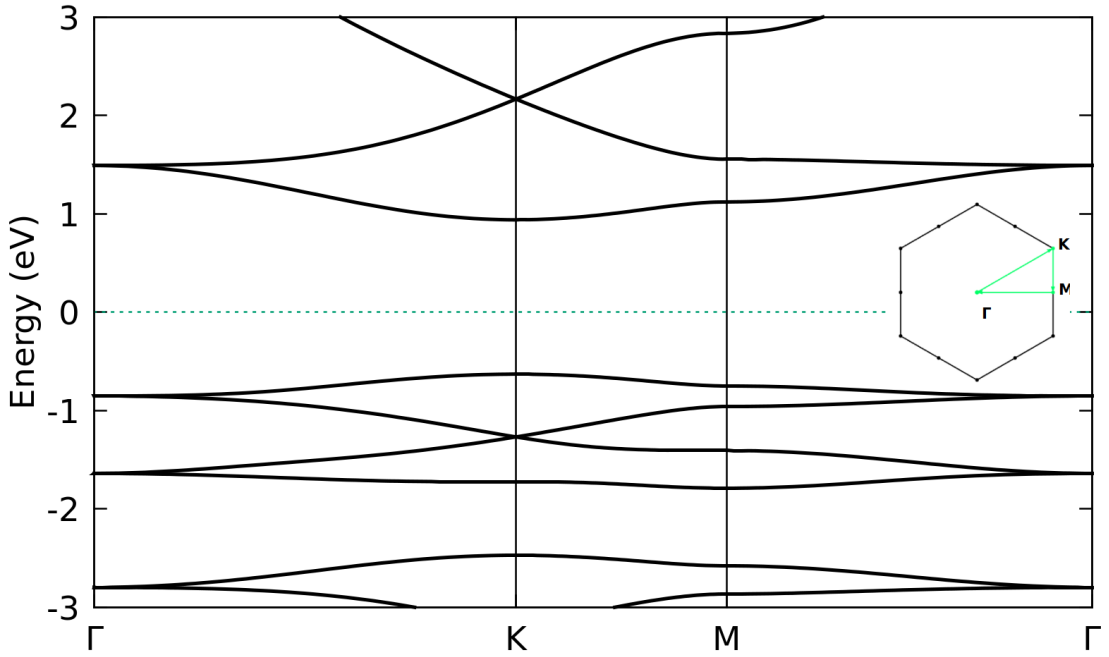
εικόνες 6.4 και 6.5 μπορούμε να δούμε τις ενεργειακές ζώνες και την πυκνότητα των καταστάσεων που προέκυψαν από τους υπολογισμούς. Παρατηρούμε ότι πρόκειται για ημιαγωγό άμεσου χάσματος, όπως αναμένανεμε από τη βιβλιογραφία.[67]

6.3.1 Υπολογισμοί για περισσότερα φύλλα

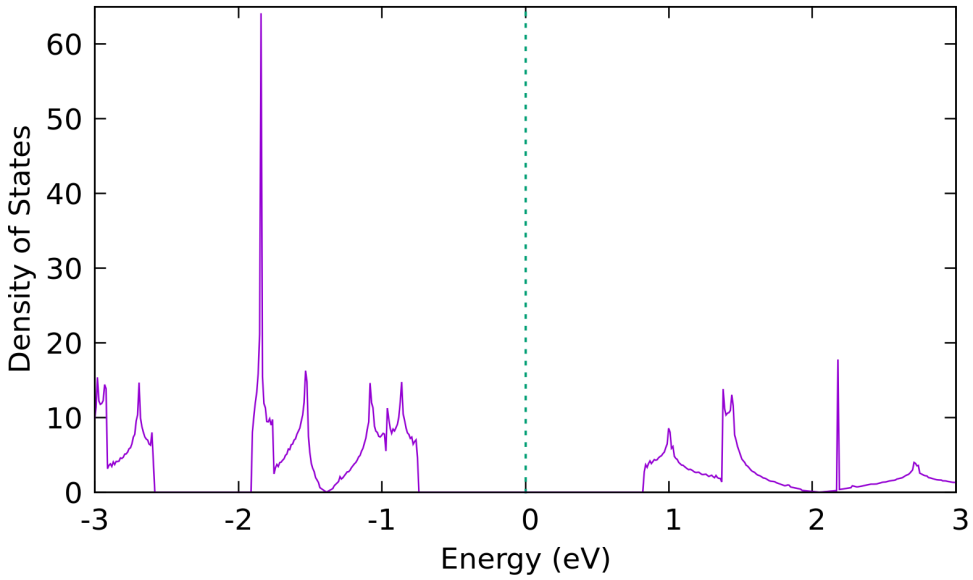
Ένα ενδιαφέρον θέμα που αξίζει να μελετήσουμε, είναι το κατά πόσο υπάρχει διαφοροποίηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του C_6N_6 άμα θεωρήσουμε ότι το υλικό αποτελείται από περισσότερα από ένα δισδιάστατα στρώματα. Μέσω των υπολογισμών DFT αναμένουμε να βρούμε τη βέλτιστη γεωμετρία της δομής και στη συνέχεια να υπολογίσουμε τις αντίστοιχες ηλεκτρονικές ιδιότητες.

Στην περίπτωση που έχουμε δύο φύλλα, δοκιμάσαμε αρχικά να θεωρήσουμε ότι η διάταξη των ατόμων στα δύο φύλλα είναι πανομοιότυπη. Ωστόσο, από τους υπολογισμούς φάνηκε ότι αυτή η δομή δεν είναι η βέλτιστη ενεργειακά. Πιο συγκεκριμένα, αυτό που συμβαίνει είναι τα εξάγωνα του ενός φύλλου είναι μετατοπισμένα σε σχέση με τα εξάγωνα του άλλου φύλλου, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.6 (αριστερά). Κοιτώντας την κάτοψη της δομής, φαίνεται σαν να έχουμε δομή παρόμοια με του γραφενίου, χωρίς όμως όλα τα εξάγωνα να βρίσκονται στο ίδιο ύψος. Αυτό το καταλαβαίνουμε και από την πλάγια όψη της δομής, όπου είναι σαφής η μετατόπιση του ενός φύλλου ως προς το άλλο.

Όταν έχουμε τρία φύλλα, υπάρχουν δύο διαφορετικές γεωμετρίες οι οποίες μπορούν να προκύψουν και οι οποίες είναι παρόμοιες ενεργειακά. Την πρώτη περίπτωση μπορούμε



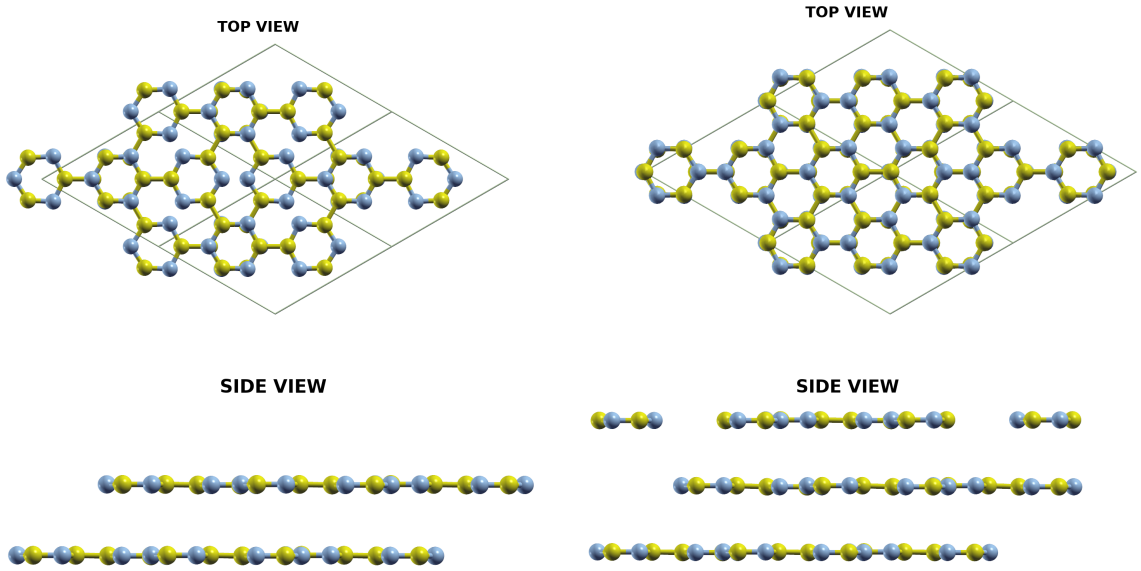
Σχήμα 6.4: Οι ενεργειακές ζώνες του C_6N_6 κατά μήκος διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας. Στο κέντρο της εικόνας μπορούμε να δούμε και την αντίστοιχη πρώτη ζώνη Brillouin. Παρατηρούμε ότι πρόκειται για ημιαγωγό άμεσου χάσματος.



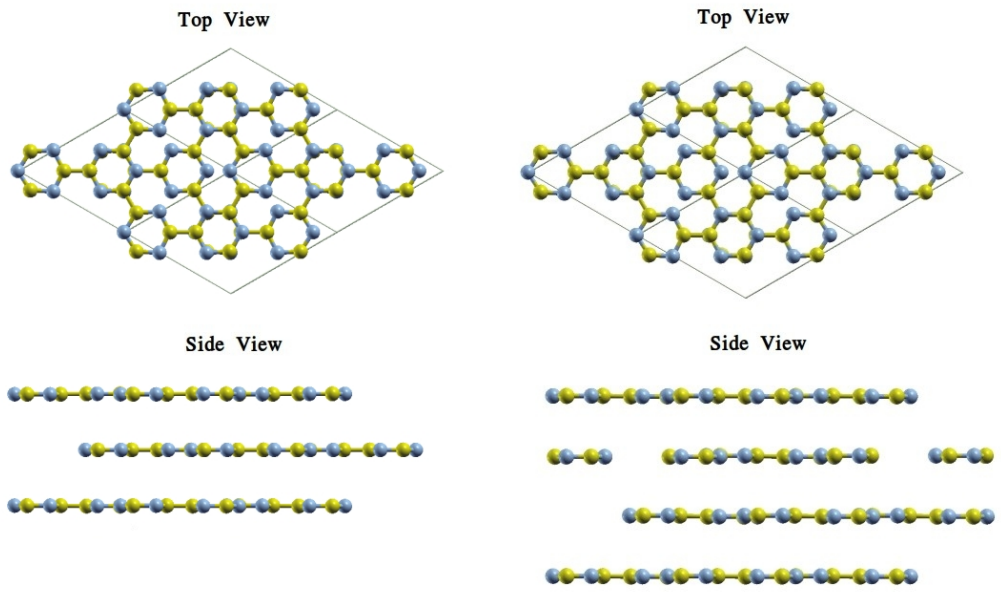
Σχήμα 6.5: Η πυκνότητα των καταστάσεων για το C_6N_6. Το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος.

να την δούμε στο σχήμα 6.6 (δεξιά). Σε αυτή την περίπτωση και το τρίτο φύλλο είναι μετατοπισμένο ως προς το δεύτερο, ενώ όταν βλέπουμε την κάτοψη η δομή πάλι είναι αντίστοιχη με αυτή του γραφενίου. Στη συνέχεια θα συμβολίζουμε αυτή την δομή ως (ABC). Την δεύτερη περίπτωση μπορούμε να την δούμε στο σχήμα 6.7 (αριστερά). Εκεί φαίνεται πως το τρίτο φύλλο έχει ακριβώς την ίδια γεωμετρία με το πρώτο φύλλο. Για αυτό το λόγο αυτή τη δομή θα συμβολίζουμε ως (AB).

Τέλος, στο σχήμα 6.7 (δεξία), βλέπουμε την περίπτωση που έχουμε 4 φύλλα. Όπως μπορούμε να δούμε, τα τρία πρώτα φύλλα παρουσιάζουν την γεωμετρία (ABC) και το τέταρτο φύλλο έχει την ίδια γεωμετρία με το πρώτο φύλλο. Από τους υπολογισμούς φάνηκε ότι σε πολύ κοντινή ενέργεια είναι και η δομή $(ABAB)$. Εμείς ωστόσο στη συνέχεια θα κάνουμε υπολογισμούς ηλεκτρονικών ιδιοτήτων μόνο για τη δομή $(ABCA)$.



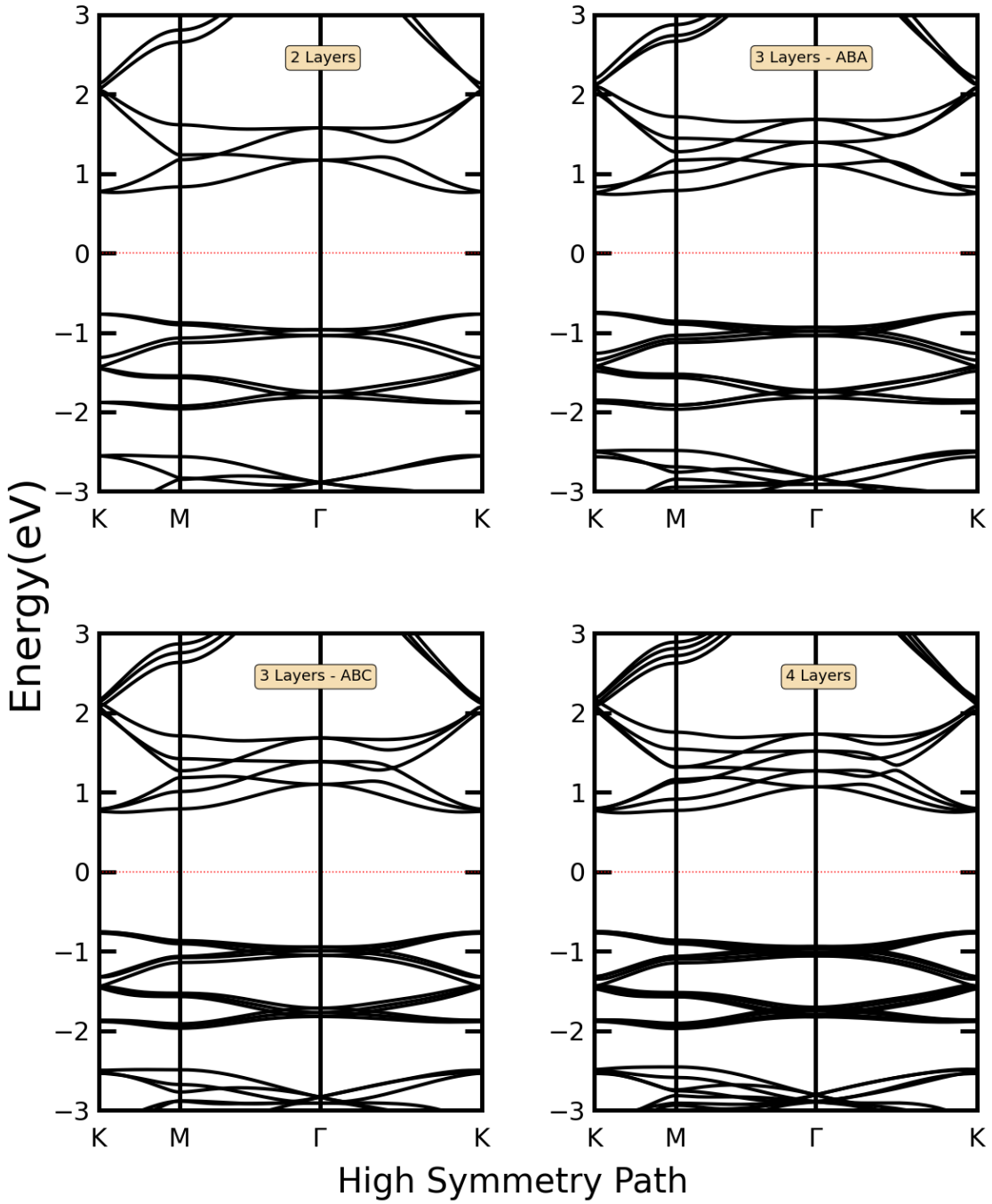
Σχήμα 6.6: Αριστερά: Η βέλτιστη γεωμετρία όπως έχει προκύψει από relaxation υπολογισμούς για δύο φύλλα C_6N_6. Πάνω βλέπουμε την κάτοψη της δομής και κάτω την πλάγια όψη. Παρατηρούμε ότι το ένα φύλλο είναι μετατοπισμένο ως προς το άλλο, με τέτοιο τρόπο ώστε η κάτοψη να έχει παρόμοια δομή με αυτή του γραφενίου. Δεξιά: Η γεωμετρία (ABC) τριών φύλλων C_6N_6. Η κάτοψη της δομής φαίνεται στην πάνω εικόνα ενώ κάτω βλέπουμε την πλάγια όψη. Είναι σαφές ότι έχουμε τρία φύλλα όπου το ένα είναι μετατοπισμένο ως προς το άλλο.



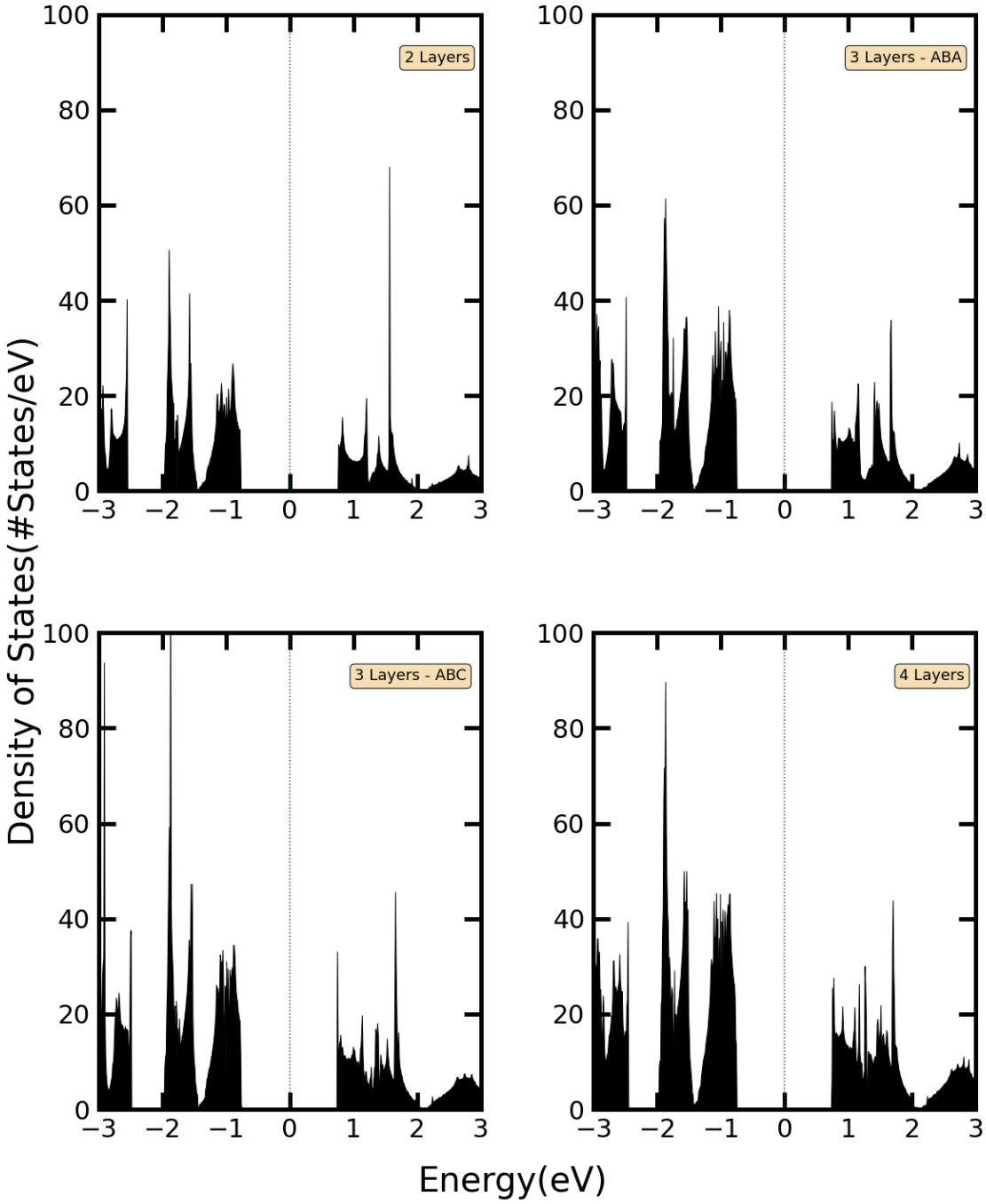
Σχήμα 6.7: Αριστερά: Η δομή (ABA) για τρία φύλλα του C_6N_6. Παρατηρούμε ότι το πρώτο και το τρίτο φύλλο είναι πανομοιότυπα, υπό την έννοια ότι είναι μετατοπισμένα αποκλειστικά στον z άξονα. Δεξιά: Η βέλτιστη γεωμετρία τεσσάρων φύλλων C_6N_6. Ουσιαστικά τα τρία πρώτα φύλλα είναι αντίστοιχα της δομής (ABC), ενώ το τέταρτο φύλλο είναι όπως το πρώτο φύλλο αλλά μετατοπισμένο κατά τον z άξονα.

Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Για τις γεωμετρίες που περιγράψαμε υπολογίσαμε τις ενεργειακές ζώνες και την πυκνότητα των καταστάσεων, όπως μπορούμε να δούμε και στις εικόνες 6.8 και 6.9. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι η παρουσία περισσότερων φύλλων δεν έχει σημαντική επίδραση, λόγω των αμελητέων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των στρωμάτων. Το ενεργειακό χάσμα δεν παρουσιάζει κάποια διαφοροποίηση, παρά μόνο βλέπουμε να αυξάνονται οι διαθέσιμες καταστάσεις και ο αριθμός των ζωνών, όπως άλλωστε αναμένεται.



Σχήμα 6.8: Οι ενεργειακές ζώνες για περισσότερα απο ένα φύλλα του δισδιάστατου υλικού C_6N_6. Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει ουσιαστική μεταβολή των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων με την αύξηση των φύλλων. Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι οι δύο διαφορετικές γεωμετρίες (ABA) και (ABC) οδηγούν σε πανομοιότυπες ενεργειακές ζώνες.



Σχήμα 6.9: Η πυκνότητα των καταστάσεων για τις τέσσερις διαφορετικές γεωμετρίες των φύλλων C_6N_6. Το μηδέν της ενέργειας το έχουμε θέσει ίσο με το επίπεδο Fermi. Είναι σαφές από τα παραπάνω γραφήματα ότι η παρουσία περισσότερων στρωμάτων δεν δημιουργεί ποιοτικές διαφορές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες.

6.4 Εμφύτευση ατόμων στη δομή C_6N_6

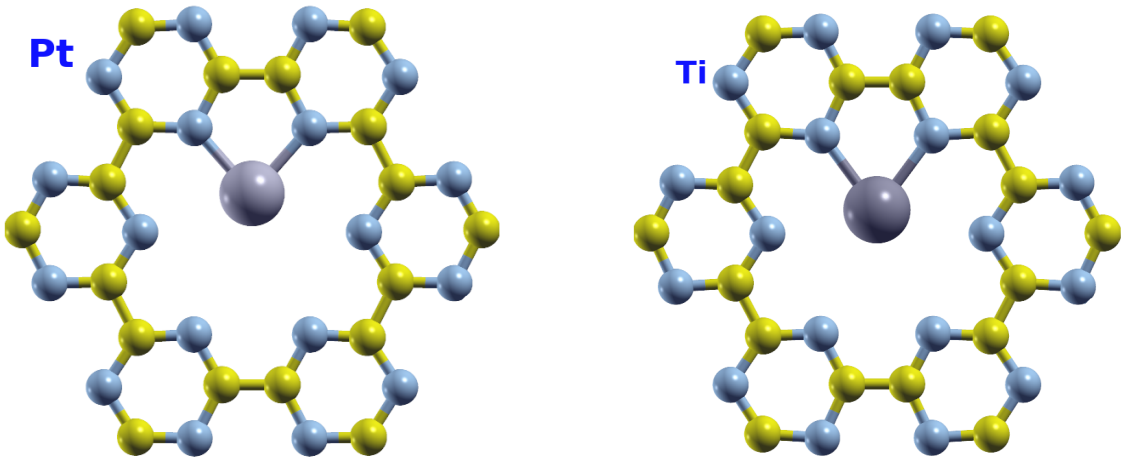
Η ιδιαίτερη γεωμετρία που παρουσιάζουν τα φύλλα C_6N_6, μας δίνει την ευκαιρία να διερευνήσουμε το ενδεχόμενο εμφύτευσης ατόμων στον «κενό» χώρο της δομής. Τα στοιχεία τα οποία χρησιμοποιήσαμε είναι Υδρογόνο (H), Λίθιο (Li), Χαλκό (Cu), Ψευδάργυρο (Zn), Κοβάλτιο (Co), Μαγγάνιο (Mn), Λευκόχρυσο (Pt) και Τιτάνιο (Ti). Σκοπός μας είναι να ελέγξουμε αν με την εμφύτευση διαφορετικών στοιχείων μπορούμε να μεταβάλλουμε τις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Ο έλεγχος αυτών των ιδιοτήτων είναι κομβικός ώστε αυτά τα υλικά να αξιοποιηθούν σε τεχνολογικές εφαρμογές.

Υπολογιστικά, η παραπάνω διαδικασία υλοποιείται προσθέτοντας ένα άτομο του στοιχείου που μας ενδιαφέρει στη θεμελιώδη κυψελίδα. Στη συνέχεια εκτελούμε έναν relaxation υπολογισμό ώστε να βρούμε την προτιμητέα θέση ενεργειακά για το νέο άτομο. Στις εικόνες 6.11 και 6.10 μπορούμε να δούμε τις γεωμετρίες που προέκυψαν από τη βελτιστοποίηση της δομής. Παρατηρούμε ότι το κάθε στοιχείο διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με τα άλλα ως προς τη θέση ισορροπίας. Ακόμα, στον πίνακα 3 στην δεύτερη στήλη μπορούμε να δούμε την απόσταση σε Angstrom του ατόμου που προστέθηκε από τον πλησιέστερο γείτονα του. Βλέπουμε πως οι αποστάσεις είναι της τάξης των $1 - 2\text{Å}$.

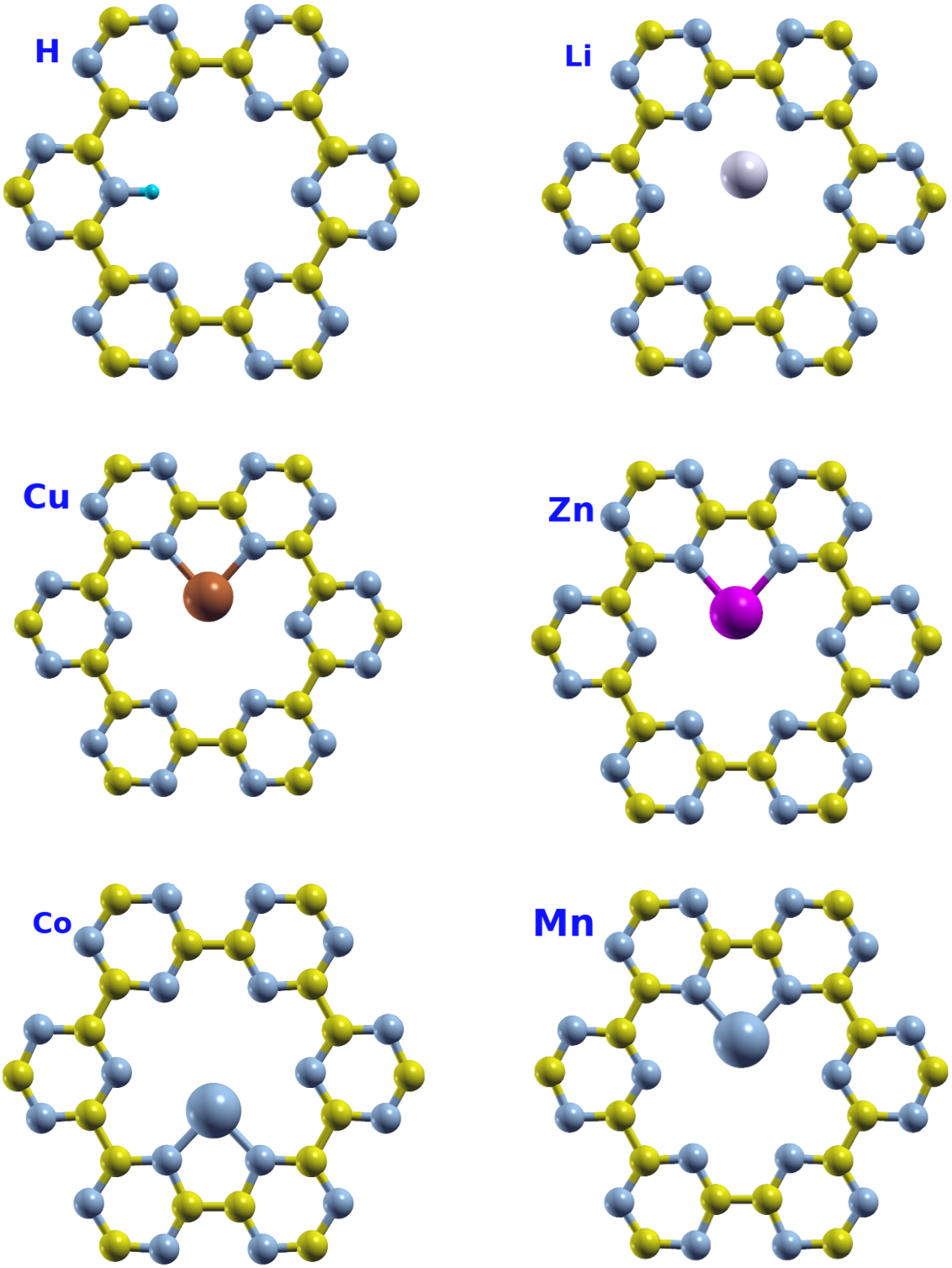
Αφότου βρήκαμε τις θέσεις ισορροπίας των ιόντων, υπολογίσαμε τις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, υπολογίσαμε τις ενεργειακές ζώνες και την πυκνότητα των καταστάσεων θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια του ατόμου που προστέθηκε είναι σπιν-πολωμένα. Άμα το υλικό είναι πράγματι μαγνητικό, οι ενεργειακές ζώνες των σπίν-πάνω καταστάσεων θα διαφέρουν από τις αντίστοιχες των σπιν-κάτω καταστάσεων και θα έχουμε μία μη μηδενική μαγνήτιση. Στον πίνακα 3 στην τρίτη στήλη βλέπουμε τις τιμές της μαγνήτισης σε μονάδες μαγνητόνης του Bohr. Παρατηρούμε ότι η μαγνήτιση δεν είναι μηδενική όταν έχουμε Co, Mn και Ti. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις τελικά το σύστημα δεν είναι μαγνητικό. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις ενεργειακές ζώνες και την πυκνότητα των καταστάσεων, όπως μπορούμε να δούμε στις εικόνες 6.12, 6.13, 6.14 και 6.15. Από εκεί μπορούμε να δούμε επίσης ότι όλα τα συστήματα παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά, σε αντίθεση με το απλό φύλλο C_6N_6 που είναι ημιαγωγός.

Στοιχείο	d (Å)	$M(\mu_B)$
H	1.03	0
Li	2.14	0
Cu	2.02	0
Zn	2.03	0
Co	1.85	2.12
Mn	1.88	4.37
Pt	2.01	0
Ti	2.14	1.59

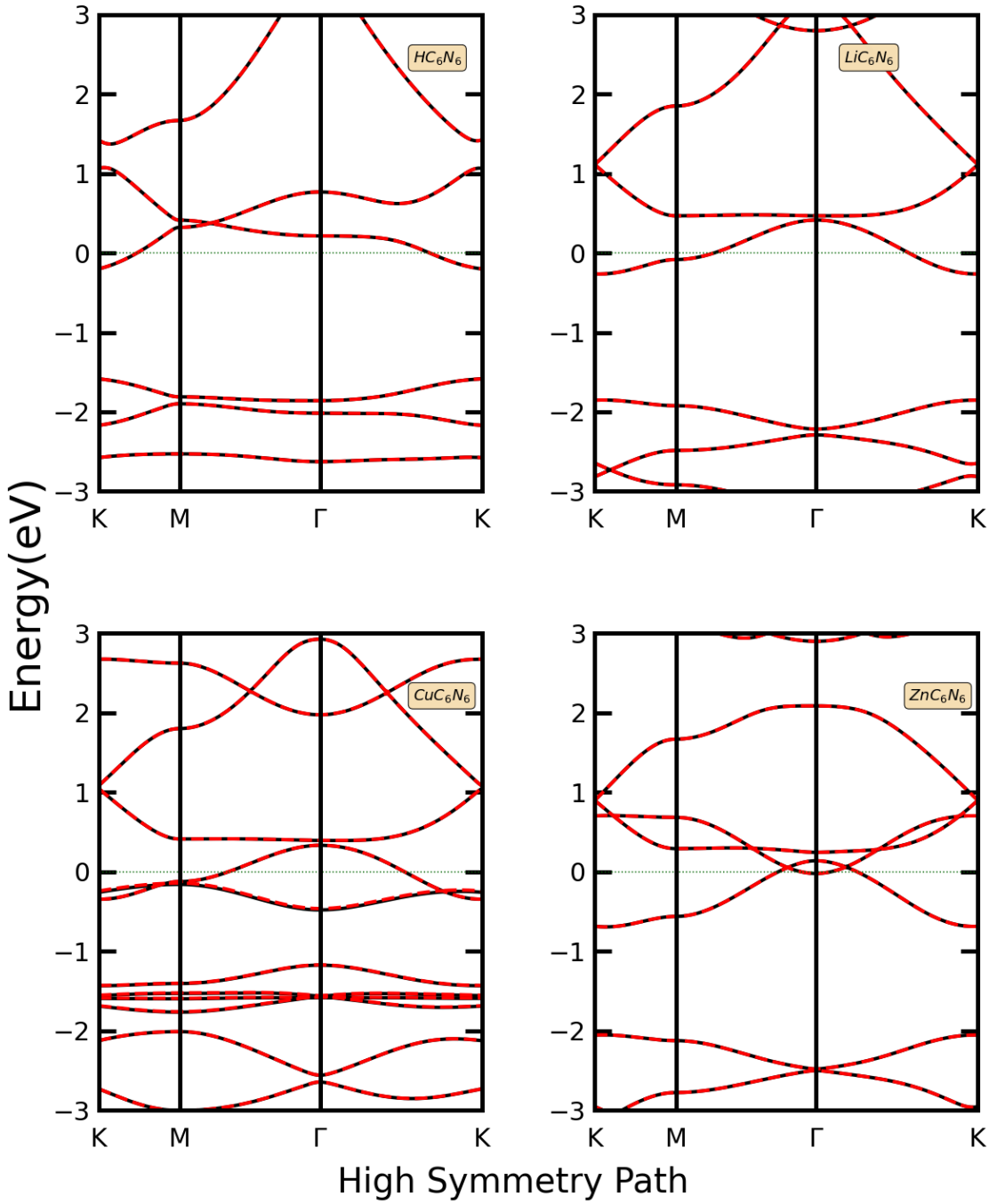
Πίνακας 3: Οι δομικές και μαγνητικές παράμετροι που προέκυψαν κατά την εμφύτευση ενός ατόμου στη δομή C_6N_6. Στη δεύτερη στήλη είναι η απόσταση του εμφυτευμένου ατόμου από τον πλησιέστερο γείτονα σε *Angstrom*, ενώ στην τρίτη στήλη είναι η συνολική μαγνήτιση στην θεμελιώδη κυψελίδα σε μονάδες μαγνητόνης του Bohr.



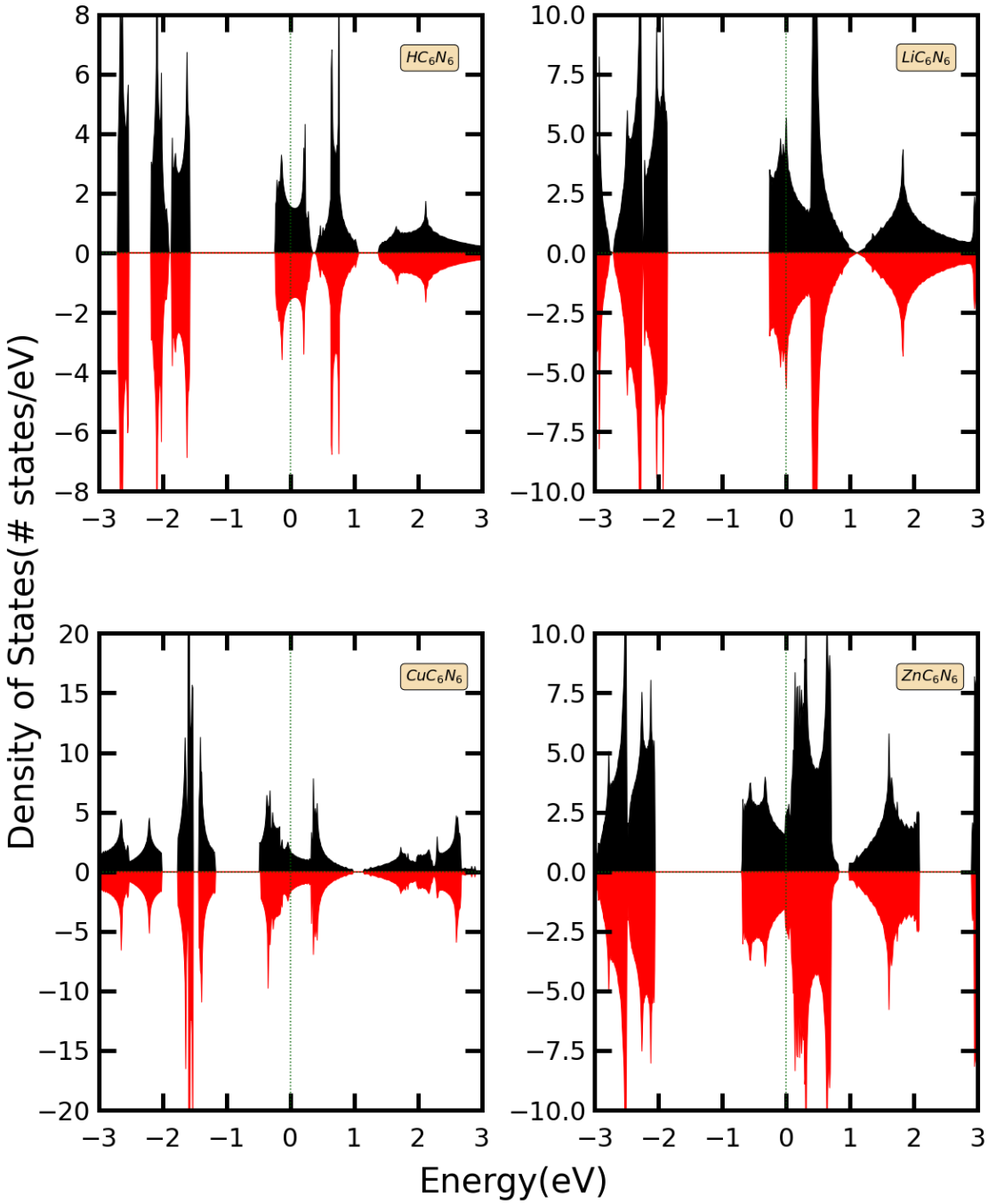
Σχήμα 6.10: Οι βέλτιστες γεωμετρίες κατά την εμφύτευση των ατόμων Pt και Ti στην θεμελιώδη κυψελίδα της δομής C_6N_6.



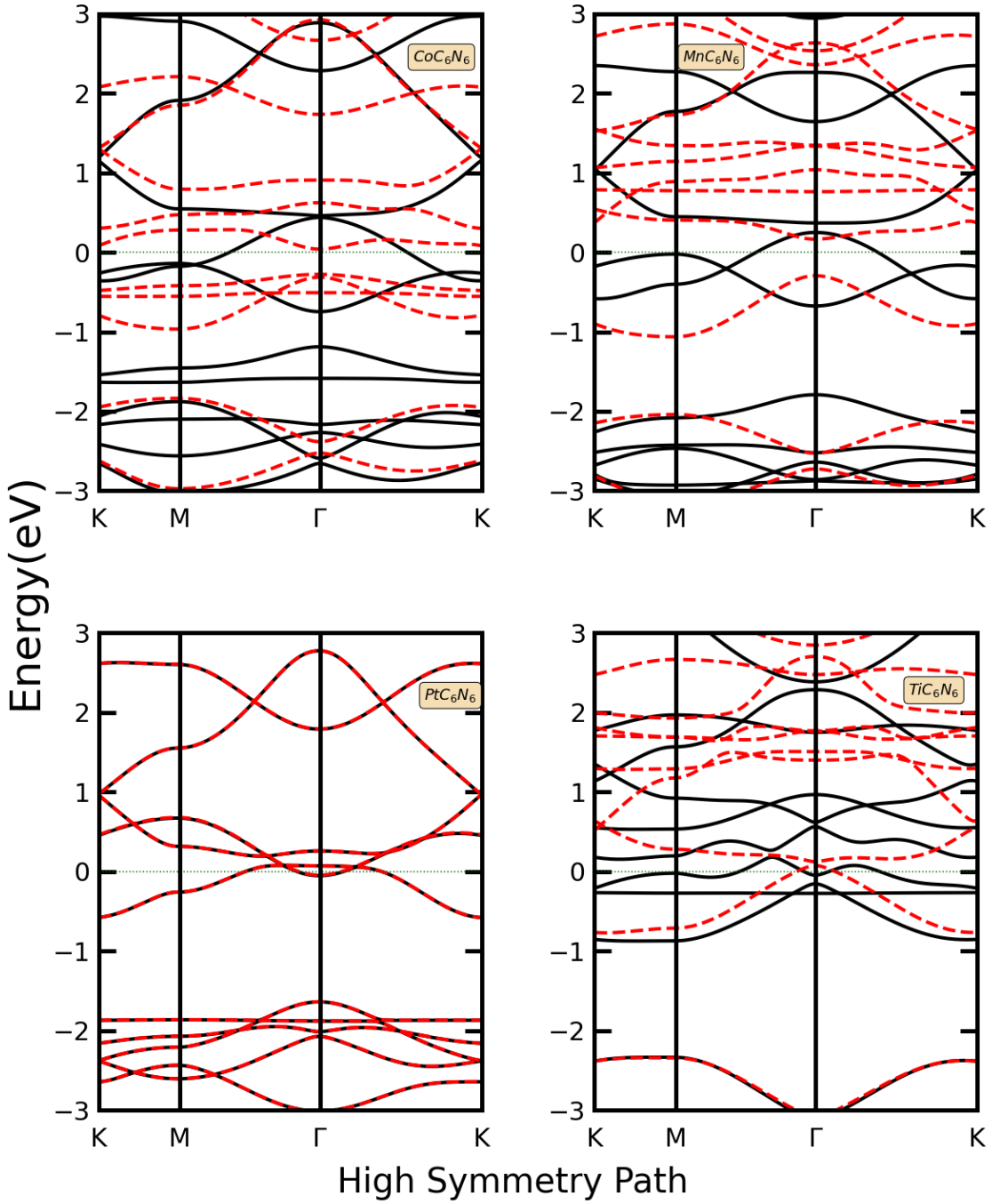
Σχήμα 6.11: Οι βέλτιστες γεωμετρίες κατά την εμφύτευση των ατόμων H, Li, Cu, Zn, Co, Mn στην θεμελιώδη κυψελίδα της δομής C_6N_6. Παρατηρούμε πως το κάθε άτομο το συμφέρει ενεργειακά να «σταθεί» σε διαφορετικό σημείο της «οπής».



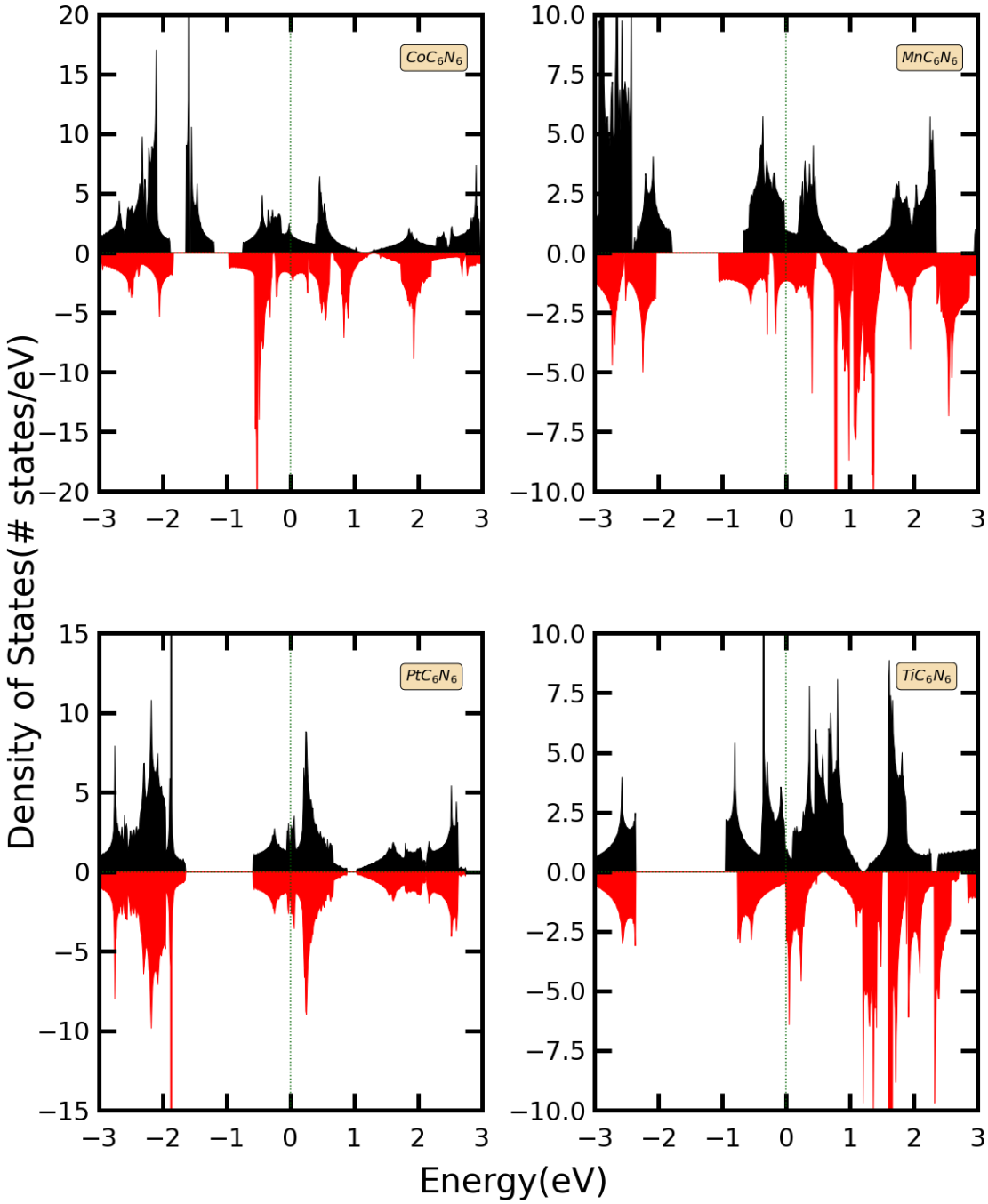
Σχήμα 6.12: Οι ενεργειακές ζώνες όπως προκύπτουν μετά την εμφύτευση των στοιχείων H, Li, Cu, Zn. Με μαύρο χρώμα αναπαριστούμε τις ενεργειακές ζώνες με σπιν πάνω ενώ με κόκκινο χρώμα τις ενεργειακές ζώνες με σπιν κάτω. Παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις το υλικό δεν είναι μαγνητικό, αφού οι ζώνες με σπιν πάνω είναι πλήρως εκφυλισμένες σε σχέση με τις ζώνες με σπιν κάτω.



Σχήμα 6.13: Οι πυκνότητες των καταστάσεων όπως προκύπτουν μετά την εμφύτευση των στοιχείων H, Li, Cu, Zn. Με μαύρο χρώμα αναπαριστούμε την πυκνότητα των καταστάσεων για σπιν πάνω ενώ με κόκκινο χρώμα την πυκνότητα των καταστάσεων για σπιν κάτω. Είναι ξεκάθαρο ότι σε όλες τις περιπτώσεις το υλικό παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά, ενώ η μαγνήτιση είναι μηδενική.



Σχήμα 6.14: Οι ενεργειακές ζώνες όπως προκύπτουν μετά την εμφύτευση των στοιχείων Co, Mn, Pt, Ti. Με μαύρο χρώμα αναπαριστούμε τις ενεργειακές ζώνες με σπιν πάνω ενώ με κόκκινο χρώμα τις ενεργειακές ζώνες με σπιν κάτω. Εδώ βλέπουμε πως με εξαίρεση την Pt, έχουμε άρση του εκφυλισμού των σπιν πάνω και σπιν κάτω καταστάσεων, άρα και μαγνητική συμπεριφορά. Όπως και προηγουμένως, τελικά σε κάθε περίπτωση το υλικό προκύπτει μεταλλικό.



Σχήμα 6.15: Οι πυκνότητες των καταστάσεων όπως προκύπτουν μετά την εμφύτευση των στοιχείων H, Li, Cu, Zn. Με μαύρο χρώμα αναπαριστούμε την πυκνότητα των καταστάσεων με σπιν πάνω ενώ με κόκκινο χρώμα την πυκνότητα των καταστάσεων με σπιν κάτω. Είναι σαφές ότι για τα στοιχεία Co, Mn, Ti υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των πυκνοτήτων $g_\uparrow$ και $g_\downarrow$, επομένως τα υλικά είναι μαγνητικά.

Ανακεφαλαίωση

Ο βασικός σκοπός αυτής της εργασίας ήταν η εισαγωγή εννοιών και τεχνικών που χρησιμοποιούνται σήμερα κατά κόρον στην έρευνα για τη Φυσική Στερεάς Κατάστασης και την Επιστήμη των Υλικών. Ο πυρήνας της εργασίας ήταν οι υπολογισμοί από πρώτες αρχές με χρήση της Θεωρίας Συναρτησιακού της Πυκνότητας, με έναν ειδικότερο προσανατολισμό στις ηλεκτρονικές και τις τοπολογικές ιδιότητες. Το λογισμικό που χρησιμοποιήσαμε ήταν κατά κύριο λόγο το Quantum ESPRESSO, αλλά αξιοποιήσαμε επίσης και τους κώδικες Wannier90 και Wannier Tools ως post-processing εργαλεία.

Τα συστήματα που εξετάσαμε ήταν κατά βάση καλά μελετημένα στη βιβλιογραφία, αν και στα δύο τελευταία κεφάλαια παρουσιάσαμε υπολογισμούς με κάποια στοιχεία πρωτοτυπίας. Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο μέρος της εργασίας επιβεβαιώσαμε τις τοπολογικές και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες για δύο από τους χαρακτηριστικότερους τοπολογικούς μονωτές, το MoS_2 και το Bi_2Se_3, ενώ εξετάσαμε τις τοπολογικές ιδιότητες κραμάτων της μορφής $MoSe_{2-x}S_x$. Στο δεύτερο μέρος της εργασίας εστιάσαμε στο δισδιάστατο καρβονιτρίδιο C_6N_6, όπου είδαμε ότι μέσα από το doping με διάφορα άτομα μπορούμε να ελέγξουμε τόσο τις μαγνητικές όσο και τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες.

Παράρτημα

Α΄ Διαφορική Γεωμετρία - Τοπολογία

Α΄.1 Γραμμική Άλγεβρα

Στην διαφορική γεωμετρία κεντρικό ρόλο διαδραματίζουν μαθηματικά αντικείμενα που ορίζονται στα πλαίσια της γραμμικής άλγεβρας, όπως είναι για παράδειγμα οι τανυστές. Θα παρουσιάσουμε ξεχωριστά κάποια βασικά αποτελέσματα της θεωρίας των γραμμικών χώρων με σκοπό να φανεί πιο "φυσική" η εμφάνιση των διάφορων αλγεβρικών αντικειμένων στα πλαίσια της μελέτης των *πολλαπλοτήτων* (manifolds). Οι στοιχειώδεις έννοιες όπως αυτές παρουσιάζονται σε ένα πρώτο μάθημα γραμμικής άλγεβρας θεωρούνται γνωστές.

Α΄.1.1 Δυϊκοί Χώροι

Ορισμός. Ένα *γραμμικό συναρτησιακό* ϕ σε έναν διανυσματικό χώρο V πάνω στο σώμα $\mathbb{K}$ είναι μία γραμμική απεικόνιση $\phi\colon V \to \mathbb{K}$. Δηλαδή,για $v, u \in V$ και $a, b \in \mathbb{K}$ ισχύει ότι:

$$\phi(au + bv) = a\phi(u) + b\phi(v)$$

Όπως και για οποιαδήποτε γραμμική απεικόνιση, μπορούμε να προσθέσουμε γραμμικά συναρτησιακά και να τα πολλαπλασιάσουμε με βαθμωτές ποσότητες. Συγκεκριμένα, ορίζουμε την πρόσθεση και τον πολλαπλασιασμό ως εξής:

$$(\phi + \omega)(u) = \phi(u) + \omega(u), \quad (a\omega)(u) = a\omega(u)$$

Με βάση τους παραπάνω ορισμούς, το σύνολο των γραμμικών συναρτησιακών γίνεται διανυσματικός χώρος πάνω στο $\mathbb{K}$ και καλείται *δυϊκός χώρος* του V, ενώ συνήθως συμβολίζεται ως V^*. Άμα συμβολίσουμε το σύνολο όλων των γραμμικών απεικονίσεων της μορφής $V \to W$ με $L(V, W)$, τότε είναι επίσης σύνηθες ο δυϊκός χώρος να συμβολίζεται ως $L(V, \mathbb{K})$.

Θεωρούμε τώρα έναν διανυσματικό χώρο V, με διάσταση $dimV = n$ και $\{e_1, e_2, ..., e_n\}$ μία βάση του. Ένα γραμμικό συναρτησιακό ω στο V καθορίζεται πλήρως από την δράση του στα διανύσματα βάσης. Συγκεκριμένα, άμα ισχύει ότι:

$$w_1 = \omega(e_1),\ w_2 = \omega(e_2),\ \ldots,\ w_n = \omega(e_n)$$

τότε η δράση του ω σε οποιοδήποτε διάνυσμα $u = u^i e_i$ θα είναι:

$$\omega(u) = \omega(u^i e_i) = u^i \omega(e_i) = w_i u^i \tag{Α΄.1}$$

Ορίζουμε n γραμμικά συναρτησιακά $\varepsilon^1, \varepsilon^2, ..., \varepsilon^n$, τέτοια ώστε:

$$\varepsilon^i(e_j) = \delta^i_j \tag{Α΄.2}$$

όπου δ^i_j το δέλτα του Kronecker. Οι παραπάνω εξισώσεις ορίζουν με μοναδικό τρόπο κάθε γραμμικό συναρτησιακό ε^i, αφού καθορίζουν την δράση του πάνω στα διανύσματα βάσης e_j.

Θεώρημα. *Τα n γραμμικά συναρτησιακά $\{\varepsilon^1, \varepsilon^2, ..., \varepsilon^n\}$ αποτελούν μία βάση του δυϊκού χώρου V^*, η οποία καλείται* δυϊκή βάση *των $\{e_1, ..., e_n\}$. Επομένως $dimV^* = n = dimV$.*

Αν έχουμε μία βάση $E = \{e_i\}$ ενός διανυσματικού χώρου V και ένα γραμμικό συναρτησιακό ω, οι αριθμοί $w_i = \omega(e_i)$ είναι οι *συνιστώσες* του ω σε σχέση με την δυϊκή βάση του V^*.

Τέλος, μπορεί να αναρωτηθεί κάποιος κατά πόσο θα μπορούσαμε να συνεχίζουμε να κατασκευάζουμε διανυσματικούς χώρους βρίσκοντας τον δϋικό του δυϊκού V^{**} κ.ο.κ. Απάντηση σε αυτό το ερώτημα μας δίνει το παρακάτω θέωρημα.

Θεώρημα. *Ένας πεπερασμένης διάστασης διανυσματικός χώρος V είναι ισομορφικός με τον V^{**}.*

Ο παραπάνω ισομορφισμός μας επιτρέπει να σκεφτόμαστε τα διανύσματα που ανήκουν στον διανυσματικό χώρο V ως γραμμικές απεικονίσης της μορφής $V^* \to \mathbb{K}$. Δηλαδή ισοδύναμα μπορούμε να σκεφτόμαστε ότι κάθε διάνυσμα v «δρα» σε ένα γραμμικό συναρτηστιακό ω μέσω της παρακάτω ταυτοποίησης:

$$v(\omega) \equiv \omega(v)$$

Α΄.1.2 Πολυγραμμικές Απεικονίσεις - Τανυστές

Έστω $V_1, V_2, ..., V_N$ διανυσματικοί χώροι πάνω στο σώμα $\mathbb{K}$. Στη συνέχεια θα θεωρούμε για απλότητα ότι $\mathbb{K} = \mathbb{R}$. Η απεικόνιση:

$$T\colon V_1 \times V_2 \times ... \times V_N \to \mathbb{R}$$

καλείται *πολυγραμμική* αν είναι γραμμική σε κάθε όρισμα ξεχωριστά,δηλαδή:

$$T(v_1, ..., v_{i-1}, av_i + bv_i^{'}, ..., v_N) = aT(v_1, ..., v_{i-1}, v_i, ..., v_N) + bT(v_1, ..., v_{i-1}, v_i^{'}, ..., v_N)$$

Μπορούμε να προσθέσουμε πολυγραμμικές απεικονίσεις καθώς επίσης να τις πολλαπλασιάσουμε με βαθμωτά μεγέθη κατά τον συνήθη τρόπο, δηλαδή

$$(aT + bS)(v_1, v_2, ..., v_s) = aT(v_1, v_2, ..., v_s) + bS(v_1, v_2, ..., v_s)$$

Επομένως, οι παραπάνω απεικονίσεις σχηματίζουν έναν διανυσματικό χώρο τον οποίο συμβολίζουμε ως:

$$V_1^* \otimes V_2^* \otimes ... \otimes V_N^*$$

Ο χώρος αυτός καλείται *τανυστικό γινόμενο* των δυϊκών χώρων $V_1^*, V_2^*, ..., V_N^*$. Άμα ταυτοποίησουμε κάθε διανυσματικό χώρο V_i με τον V_i^{**} τότε αντίστοιχα ορίζεται το τανυστικό γιμένο των διανυσματικών χώρων $V_1, V_2, ..., V_N$ που συμβολίζεται ως $V_1 \otimes V_2 \otimes ... \otimes V_N$ και αποτελείται από τις πολυγραμμικές απεικονίσεις $V_1^* \times V_2^* \times ... \times V_N^* \to R$.

Έστω τώρα ένας διανυσματικός χώρος V διάστασης n. Κάθε πολυγραμμική απεικόνιση της μορφής:

$$T\colon \underbrace{V^* \times V^* \times ... \times V^*}_{r} \times \underbrace{V \times V \times ... \times V}_{s} \to \mathbb{R}$$

είναι ένας *τανυστής της μορφής* (r, s) πάνω στο V. Ο διανυσματικός χώρος που αποτελείται από τανυστές της μορφής (r, s) συμβολίζεται ως:

$$V^{(r,s)} = \underbrace{V \otimes V \otimes ... \otimes V}_{r} \times \underbrace{V^* \otimes V^* \otimes ... \otimes V^*}_{s}$$

Ένας τανυστής της μορφής $(r, 0)$ καλείται συναλλοίωτος ενώ αντίστοιχα ένας τανυστής της μορφής $(0, s)$ λέγεται ανταλλοίωτος. Επίσης, τανυστές της μορφής $(0, 1)$ είναι γραμμικά συναρτησιακά πάνω στον V ενώ αντίστοιχα τανυστές της μορφής $(1, 0)$ είναι τα συνήθη διανύσματα, αφού $V^{(1,0)} = V^{**} = V$. Στην περίπτωση που $r = s = 0$ έχουμε ότι $V^{(0,0)} = \mathbb{R}$.

Είμαστε σε θέση τώρα να ορίσουμε το τανυστικό γινόμενο δύο τανυστών S, T. Εάν θεωρήσουμε ότι ο T είναι της μορφής (r, s) και ότι ο S είναι της μορφής (p, q), ορίζουμε τον τανυστή $T \otimes S$ που καλείται *τανυστικό γινόμενο* και είναι της μορφής $(r + p, s + q)$ και ορίζεται ως:

$$T \otimes S(\omega^1, ..., \omega^r, \rho^1, ..., \rho^p, u_1, ..., u_s, v_1, ..., v_q) = T(\omega^1, ..., \omega^r, u_1, ..., u_s) S(\rho^1, ..., \rho^p, v_1, ..., v_q) \tag{A΄.3}$$

Εάν θεωρήσουμε ότι $e_1, ..., e_n$ είναι η βάση του V και $\varepsilon^1, ..., \varepsilon^n$ είναι η αντίστοιχη δυϊκή βάση του V^*τότε οι τανυστές

$$e_{i_1} \otimes ... \otimes e_{i_r} \otimes \varepsilon^{j_1} \otimes ... \otimes e^{j_s} \quad (i_1, i_2, ..., j_1, ..., j_s = 1, 2, ..., n)$$

αποτελούν μία βάση του $V^{(r,s)}$. Δηλαδή,κάθε τανυστής T της μορφής (r, s) έχει ένα μοναδικό ανάπτυγμα:

$$T = T^{i_1,...,i_r}_{j_1...j_s} e_{i_1} \otimes ... \otimes e_{i_r} \otimes \varepsilon^{j_1} \otimes ... \otimes \varepsilon^{j_s}$$

όπου $T^{i_1,...,i_r}_{j_1...j_s} = T(\varepsilon^{i_1}, ..., \varepsilon^{i_r}, e_{j_1}, ..., e_{j_s})$ είναι οι *συνιστώσες* του τανυστή T που εξαρτώνται από τη βάση $\{e_i\}$ του V.

Α.1.3 r-Μορφές και r-Διανύσματα

Ορισμός. Ένας τανυστής $(r, 0)$, έστω A, καλείται *αντισυμμετρικός* εάν, ως πολυγραμμική απεικόνιση, αλλάζει πρόσημο όταν εναλλάσουμε οποιαδήποτε ζευγάρι από τα ορισμάτα του. Είναι δηλαδή:

$$A(\alpha^1, ..., \alpha^i, ..., a^j, ..., a^r) = -A(a^1, ..., a^j, ..., a^i, ..., a^r)$$

Ισοδύναμα, εάν π είναι μία μετάθεση των $1, ..., r$ τότε:

$$A(a^{\pi(1)}, a^{\pi(2)}, ..., \alpha^{\pi(r)}) = (-1)^\pi A(a^1, a^2, ..., a^r)$$

Αντισυμμετρικοί τανυστές της μορφής $(r, 0)$ καλούνται *r-διανύσματα (r-vectors)* και σχηματίζουν έναν διανυσματικό χώρο που συμβολίζεται ως $\Lambda^r(V)$. Τα συνηθισμένα διανύσματα είναι 1-διανύσματα και οι βαθμωτές ποσότητες 0-διανύσματα.

Με εντελώς αντίστοιχο τρόπο ορίζονται και οι αντισυμμετρικοί τανυστές της μορφής $(0, r)$, οι οποίοι καλούνται *r-μορφές*. Είναι δηλαδή:

$$a(v_{\pi(1)}, ..., v_{\pi(r)}) = (-1)^\pi a(v_1, ..., v_r)$$

Ο διανυσματικός χώρος που σχηματίζουν συμβολίζεται ως $\Lambda^r(V^*)$.

Α΄.2 Τοπολογικοί Χώροι

Η έννοια του τοπολογικού χώρου είναι κομβικής σημασίας σχεδόν σε όλα τα πεδία των σύγχρονων μαθηματικών. Όπως θα δούμε, αποτελεί την "ασθενέστερη" δομή που μας παρέχει την δυνατότητα να ορίσουμε τις έννοιες της συνέχειας και της σύγκλισης.

Α΄.2.1 Βασικές Έννοιες

Ορισμός. Έστω M ένα σύνολο και $\mathcal{P}(M)$ το δυναμοσύνολο του. Μία *τοπολογία* στο M είναι ένα σύνολο $\mathcal{O} \subseteq \mathcal{P}(M)$, τέτοιο ώστε:

1. $\emptyset \in \mathcal{O}$ και $M \in \mathcal{O}$
2. $\{U, V\} \subseteq \mathcal{O} \implies \cap\{U, V\} \in \mathcal{O}$
3. $C \subseteq O \implies \cup C \in \mathcal{O}$

Το ζεύγος $(M, \mathcal{O})$ καλειται *τοπολογικός χώρος*. Κάθε σύνολο που ανήκει στην τοπολογία το καλούμε *ανοιχτό σύνολο*. Η τοπολογία επομένως χρησιμοποιείται για να ορίσουμε την έννοια του ανοικτού συνόλου σε ένα σύνολο M.

Είναι πολύ σύνηθες να αναφερόμαστε σε ένα σύνολο M και να το αποκαλούμε τοπολογικό χώρο. Τότε υποννοείται πάντα η ύπαρξη μίας τοπολογίας $\mathcal{O}$, ακόμα και αν δεν αναφέρεται ρητά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το σύνολο $\mathbb{R}^d$. Σε αυτή την περίπτωση υποννοείται η ύπαρξη της "συνήθους τοπολογίας" (standard topology).

Ορισμός. Έστω $B_r(p)$ η ανοιχτή μπάλα ακτίνας r γύρω από το σημείο p. Η *συνήθης τοπολογία* στο σύνολο $\mathbb{R}^d$ συμβολίζεται με $\mathcal{O}_{std}$ και ορίζεται ως εξής:

$$U \in \mathcal{O}_{std} :\Leftrightarrow \forall p \in U : \exists r \in \mathbb{R}^+ : B_r(p) \subseteq U$$

Δεν είναι δύσκολο να αποδειχθεί ότι το ζεύγος $(\mathbb{R}^d, \mathcal{O}_{std})$ αποτελεί έναν τοπολογικό χώρο. Σημαντικό είναι να μπορούμε μέσω μίας γνωστής τοπολογίας να κατασκευάσουμε καινούριες. Συγκεκριμένα, θα θέλαμε να γνωρίζουμε εάν δοθέντος ενός τοπολογικού χώρου $(M, \mathcal{O})$ μπορούμε να εφοδιάσουμε ένα υποσύνολο του M, έστω $N \subset M$, με κάποια κατάλληλη τοπολογία.

Πρόταση. *Έστω $(M, \mathcal{O})$ ένας τοπολογικός χώρος και ένα σύνολο $N \subset M$. Τότε το σύνολο:*

$$\mathcal{O}\mid_N := \{U \cap N \mid U \in \mathcal{O}\} \subseteq \mathcal{P}(N)$$

είναι μία τοπολογία στο σύνολο N και καλείται τοπολογία υπόχωρου.

Η παραπάνω πρόταση θα μας φανεί πολύ χρήσιμη στη συνέχεια, όταν θα ασχοληθούμε με πολλαπλότητες, διότι τις περισσότερες φορές οι υπό μελέτη χώροι είναι ένα υποσύνολο του $\mathbb{R}^d$ και κατ΄ επέκτασιν δεν χρειάζεται να ορίζουμε κάθε φορά την τοπολογία του χώρου αλλά προκύπτει αβίαστα από την συνήθη τοπολογία. Για παρόμοιους λόγους, χρήσιμος θα μας φανεί ο παρακάτω ορισμός.

Ορισμός. Έστω $(A, \mathcal{O}_A)$ και $(B, \mathcal{O}_\mathcal{B})$ τοπολογικοί χώροι. Τότε το σύνολο $\mathcal{O}_{A\times B}$ που ορίζεται ως:

$$U \in \mathcal{O}_{A\times B} :\Leftrightarrow \forall p \in U : \exists (S, T) \in \mathcal{O}_\mathcal{A} \times \mathcal{O}_\mathcal{B} : S \times T \subseteq U$$

είναι μία τοπολογία πάνω στο καρτεσιανό γινόμενο $A \times B$ και την καλούμε *τοπολογία γινόμενο.*

Ορισμός. Ένας τοπολογικός χώρος $(M, \mathcal{O})$ καλείται χώρος Hausdorff αν για κάθε $x, y \in M$ με $x \neq y$ υπάρχουν περιοχές U, V των x, y αντίστοιχα τέτοιες ώστε $U \cap V = \emptyset$.

Οι χώροι Hausdorff έχουν ξεχωριστή σημασία στην τοπολογία. Ο ίδιος ο Hausdorff μάλιστα αρχικά είχε θεωρήσει την παραπάνω συνθήκη ως αξίωμα των τοπολογικών χώρων. Στην φυσική, σχεδόν όλοι οι τοπολογικοί χώροι που συναντώνται είναι χώροι Haussdorf.

Α΄.2.2 Σύγκλιση

Ορισμός. Έστω $(M, \mathcal{O})$ ένας τοπολογικός χώρος. Μία ακολουθία $q : \mathbb{N} \to M$ λέμε ότι συγκλίνει σε ένα οριακό σημείο $a \in M$ όταν:

$$\forall U \in \mathcal{O} : a \in U \implies \exists N \in \mathbb{N} : \forall n > N : q(n) \in U$$

Ο παραπάνω ορισμός αν εφαρμοστεί στον $\mathbb{R}^n$ εφοδιασμένο με την συνήθη τοπολογία θα οδηγήσει στον συνηθισμένο ορισμό που συναντάμε στα εισαγωγικά μαθήματα ανάλυσης. Όμως, ένας τοπολογικός χώρος εν γένει μπορεί να παρουσιάζει πολύ "παράξενη" συμπεριφορά σε σχέση με τον $\mathbb{R}^n$. Για παράδειγμα, αν θεωρήσουμε το σύνολο M με την τετριμμένη τοπολογία $\mathcal{O}_{tr} = \{\emptyset, M\}$, τότε είναι πολύ εύκολο να δείξει κάποιος ότι όλες οι ακολουθίες στο M συγκλίνουν σε όλα τα σημεία του τοπολογικού χώρου! Ωστόσο, στη φυσική αυτές οι "παθολογικές" καταστάσεις δεν συναντώνται συνήθως και δεν θα μας απασχολήσουν.

Α΄.2.3 Συνέχεια

Ορισμός. Έστω $(M, \mathcal{O}_M)$ και $(N, \mathcal{O}_N)$ τοπολογικοί χώροι και $\phi : M \to N$ μία απεικόνιση. Τότε η ϕ καλείται *συνεχής* όταν:

$$\forall S \in \mathcal{O}_N, preim_\phi(S) \in \mathcal{O}_M$$

όπου $preim_\phi(S) := \{m \in M : \phi(m) \in S\}$ είναι η αντίστροφη εικόνα του S κάτω από την απεικόνιση ϕ.

Με πιο απλά λόγια, η ϕ είναι συνεχής αν οι αντίστροφες εικόνες ανοιχτών συνόλων είναι ανοιχτά σύνολα. Η έννοια της συνέχειας είναι κομβική στην τοπολογία και ο παραπάνω ορισμός αποτελεί κι αυτός με τη σειρά του μία γενίκευση της συνέχειας όπως την συναντάμε στον $\mathbb{R}^n$ για έναν τυχαίο τοπολογικό χώρο.

Ορισμός. Έστω $(M, \mathcal{O}_M)$ και $(N, \mathcal{O}_N)$ τοπολογικοί χώροι. Η απεικόνιση $\phi : M \to N$ καλείται *ομοιομορφισμός (homeomorphism)* αν είναι ένα προς ένα και επί και τόσο η ϕ όσο και η ϕ^{-1} είναι συνεχείς απεικονίσεις.

Ουσιαστικά, ένας ομοιομορφισμός $\phi : M \to N$ μεταξύ δύο τοπολογικών χώρων $(M, \mathcal{O}_M)$ και $(N, \mathcal{O}_N)$ παρέχει μία ένα προς ένα αντιστοιχία μεταξύ των ανοικτών συνόλων των δύο χώρων. Είναι δηλαδή η απεικόνιση που διατηρεί τις τοπολογικές ιδιότητες. Όταν υπάρχει ένας ομοιομορφισμός μεταξύ δύο τοπολογικών χώρων λέμε ότι αυτοί είναι *ομοιομορφικοί* ή αλλιώς *τοπολογικά ισομορφικοί*.

Α΄.3 Διαφορική Γεωμετρία Πολλαπλοτήτων

Για τις φυσικές εφαρμογές, η συνέχεια από μόνη της όπως ορίστηκε στα πλαίσια της τοπολογίας δεν αρκεί. Συνήθως χρειαζόμαστε πιο πλούσιες δομές που να μας επιτρέπουν να χρησιμοποιήσουμε έννοιες όπως είναι αυτή της παραγώγισης και της ολοκλήρωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με την εισαγωγή των *πολλαπλοτήτων*, δηλαδή τοπολογικών χώρων που «τοπικά» έχουν τη δομή του $\mathbb{R}^d$.

Α΄.3.1 Λείες Πολλαπλότητες

Ορισμός. Ένα σύνολο $\mathcal{M}$ καλείται $m-$διάστατη λεία (smooth) πολλαπλότητα εάν:

1. Το $\mathcal{M}$ είναι τοπολογικός χώρος
2. Το $\mathcal{M}$ εφοδιάζεται με μία οικογένεια συνόλων $\{(U_i, \varphi_i)\}$
3. Τα $\{U_i\}$ αποτελούν οικογένεια ανοικτών συνόλων που καλύπτουν το $\mathcal{M}$, δηλαδή $\cup_i U_i = M$, ενώ φ_i είναι ομοιομορφισμοί από το U_i σε ένα ανοικτό σύνολο U_i' του $\mathbb{R}^m$
4. Για όλα τα σύνολα U_i, U_j τέτοια ώστε $U_i \cap U_j \neq \emptyset$, η απεικόνιση $\psi_{ij} = \varphi \circ \varphi_j^{-1}$ από το $\varphi_j(U_i \cap U_j)$ στο $\varphi_i(U_i \cap U_j)$ είναι λεία ως απεικόνιση μεταξύ Ευκλειδείων χώρων.

Το ζευγάρι (U_i, φ_i) καλείται *τοπικός χάρτης (**chart**)* ενώ ολόκληρη η οικογένεια $\{(U_i, \varphi_i\}$ καλείται *άτλαντας*. Οι συναρτήσεις $x^i = pr_i \circ \phi \colon U \to \mathbb{R}$ $(i = 1, \ldots, n)$, όπου $pr_i : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ είναι οι προβολικές απεικονίσεις, καλούνται *συναρτήσεις των συντεταγμένων (coordinate functions)*. Πιο συγκεκριμένα, για ένα σημείο $p \in \mathcal{M}$, οι πραγματικοί αριθμοί $x^i(p)$ καλούνται απλώς *συντεταγμένες* του p σε αυτόν τον χάρτη.

Ορισμός. Έστω $\phi \colon\ M \to N$ μία απεικόνιση, όπου M, N λείες πολλαπλότητες. Η απεικόνιση ϕ είναι λεία στο σημείο $p \in M$ αν για κάποιους χάρτες (U, x) με $p \in U \subset M$ και (V, y) με $\phi(p) \in V \subset N$ η απεικόνιση $y \circ \phi \circ x^{-1}$ είναι λεία στο $x(p) \in x(U) \subseteq \mathbb{R}^{dimM}$ ως απεικόνιση μεταξύ ευκλειδείων χώρων.

$$\begin{tikzcd}
U \subseteq M \arrow[r, "\phi"] \arrow[d, "x"'] & V \subseteq N \arrow[d, "y"] \\
x(U) \subseteq \mathbb{R}^{dimM} \arrow[r, "y \circ \phi \circ x^{-1}"] & y(V) \subseteq \mathbb{R}^{dimN}
\end{tikzcd}$$

Το παραπάνω διάγραμμα είναι αρκετά διαφωτιστικό ως προς τον ορισμό που δώσαμε. Για να ορίσουμε την διαφορισιμότητα σε μία απεικόνιση μεταξύ πολλαπλοτήτων ανατρέχουμε αναγκαστικά σε κάποιον χάρτη, ώστε να χρησιμοποιήσουμε τις ήδη γνωστές έννοιες από την ανάλυση στον $\mathbb{R}^d$. Ωστόσο, θα πρέπει να είμαστε πολύ προσεκτικοί, γιατί οποιαδήποτε «ιδιότητα» ορίζουμε κάνοντας χρήση ενός χάρτη, θα πρέπει να μην εξαρτάται από το ποιον χάρτη θα επιλέξουμε. Πράγματι, δεν είναι δύσκολο να δειχθεί ότι η *λειότητα* (smoothness) όπως ορίστηκε είναι *καλώς ορισμένη*.

Ορισμός. Έστω μια απεικόνιση $\phi \colon\ M \to N$ μεταξύ λείων πολλαπλοτήτων που είναι ένα προς ένα και επί. Εάν τόσο η ϕ όσο και η ϕ^{-1} είναι λείες απεικονίσεις, η ϕ καλείται *διαφορομορφισμός*.

Αν για δύο πολλαπλότητες M και N υπάρχει ένας *διαφορομορφισμός* ϕ, τότε οι πολλαπλότητες καλούνται *διαφορομορφικές* και συμβολίζουμε $M \cong N$.

Α΄.3.2 Ο εφαπτόμενος χώρος

Υπάρχουν πολλοί ισοδύναμοι τρόποι να οριστεί ο εφαπτόμενος χώρος σε ένα σημείο p μίας πολλαπλότητας M. Συνήθως, για να φανταστούμε τον εφαπτόμενο χώρο έχουμε ανάγκη να εμφυτεύσουμε την πολλαπλότητα M στον $\mathbb{R}^n$, για κάποιο κατάλληλο n. Για παράδειγμα, αν έχουμε τη σφαίρα S^2, την εμφυτεύουμε στον $\mathbb{R}^3$ και στη συνέχεια σκεφτόμαστε τον εφαπτόμενο χώρο σε κάποιο σημείο $p \in S^2$ ως το εφαπτόμενο επίπεδο στο p. Ωστόσο, στη διαφορική γεωμετρία ορίζουμε τα εφαπτόμενα διανύσματα σε μια πολλαπλότητα πιο αφηρημένα, χωρίς να κάνουμε αναφορά σε κάποιον «εξωτερικό» χώρο. Όπως για να ορίσουμε την πολλαπλότητα δεν χρειαζόταν να αναφερθούμε σε κάποιον

χώρο που την εμφυτεύουμε, το ίδιο ακριβώς θέλουμε να κάνουμε και για τον εφαπτόμενο χώρο.

Ορισμός. Έστω M μια πολλαπλότητα. Τότε το σύνολο $\mathcal{C}^\infty(M) := \{f : M \to \mathbb{R} |$ f λεία συνάρτηση $\}$ είναι ένας απειροδιάστατος διανυσματικός χώρος πάνω από το σώμα $\mathbb{R}$ των πραγματικών αριθμών, με την πρόσθεση και τον πολλαπλασιασμό να ορίζονται $\forall p \in M$ ως εξής:

$$(f+g)(p) := f(p) + g(p)$$

$$(\lambda f)(p) := \lambda f(p)$$

Ορισμός. Μία *λεία καμπύλη* στην πολλαπλότητα M είναι μία λεία απεικόνιση $\gamma\colon \mathbb{R} \to M$.

Ορισμός. Έστω $\gamma\colon \mathbb{R} \to M$ μία λεία καμπύλη που περνάει από το σημείο $p \in M$. Έστω επίσης ότι είναι $\gamma(0) = p$. Ο *τελεστής της παραγώγου κατά κατεύθυνση* στο σημείο p κατά μήκος της καμπύλης γ είναι η γραμμική απεικόνιση:

$$X_{\gamma,p}\colon \mathcal{C}^\infty(M) \to \mathbb{R}$$

$$f \mapsto (f \circ \gamma)'(0)$$

Εδώ πρέπει να τονίσουμε ότι η απεικόνιση $f \circ \gamma$ είναι μία απεικόνιση της μορφής $\mathbb{R} \to \mathbb{R}$ οπότε υπολογίζουμε την παράγωγο της κατά τα γνωστά από εισαγωγικά μαθήματα ανάλυσης. Επίσης, ο τελεστής $X_{\gamma,p}$ καλείται συχνά και *εφαπτόμενο διάνυσμα* στην καμπύλη γ στο σημείο $p \in M$. Θα δώσουμε τώρα έναν από τους πιο σημαντικούς ορισμούς στη διαφορική γεωμετρία.

Ορισμός. Έστω M μία πολλαπλότητα και $p \in M$. Ο *εφαπτόμενος χώρος* του M στο σημείο p είναι ο διανυσματικός χώρος πάνω στο $\mathbb{R}$, με στοιχεία στο σύνολο T_pM, όπου:

$$T_pM := \{X_{\gamma,p} | \gamma \text{ είναι λεία καμπύλη που περνάει από το } p\}$$

Η πρόσθεση και ο πολλαπλασιασμός ορίζονται με τον συνήθη τρόπο, δηλαδή, για κάθε $f \in \mathcal{C}^\infty(M)$,

$$(X_{\gamma,p} + X_{\delta,p})(f) := X_{\gamma,p}(f) + X_{\delta,p}(f)$$

$$(\lambda \cdot X_{\gamma,p})(f) := \lambda X_{\gamma,p}(f)$$

Πρέπει να σημειώσουμε ότι η κλειστότητα των πράξεων της πρόσθεσης και του βαθμωτού πολλαπλασιασμού δεν είναι προφανής με βάση τον παραπάνω ορισμό. Στην πρόσθεση για παράδειγμα, η απόδειξη έγκειται στο να δείξουμε ότι υπάρχει καμπύλη σ, τέτοια ώστε $X_{\gamma,p} + X_{\delta,p} = X_{\sigma,p}$. Η απόδειξη δεν είναι ιδιαίτερα περίπλοκη αλλά δε θα την αναφέρουμε εδώ.

Θεώρημα. Έστω μία πολλαπλότητα M και $p \in M$. Τότε ισχύει ότι :

$$dimT_pM = dimM$$

Για να αποδείξουμε την παραπάνω πρόταση, η βασική ιδέα είναι να υπολογίσουμε την διάσταση του διανυσματικού χώρου T_pM βρίσκοντας μία βάση του. Λόγω της πολύ μεγάλης σημασίας που έχει η εύρεση της βάσης, θα παρουσιάσουμε αναλυτικά την απόδειξη.

Απόδειξη. Χωρίς βλάβη της γενικότητας, έστω ένας χάρτης (U, x) «κεντραρισμένος» στο σημείο p , δηλαδή $x(p) = 0 \in R^{dimM}$. Ορίζουμε $(dimM)$ το πλήθος καμπύλες $\gamma_{(a)}$: $\mathbb{R} \to U$ οι οποίες περνάνε από το σημείο p, απαιτώντας να ισχύει $(x^b \circ \gamma_{(\alpha)})(t) = \delta^\beta_\alpha$. Είναι δηλαδή:

$$\gamma_{(a)}(0) \colon = p$$

$$\gamma_{(a)}(t) \colon = x^{-1} \circ (0, \ldots, t, \ldots 0)$$

όπου το t βρίσκεται στην a-οστή θέση, με $1 \leq a \leq dimM$. Θα υπολογίσουμε την δράση των εφαπτόμενων διανυσμάτων $X_{\gamma(a),p} \in T_pM$ σε μία αυθαίρετη συνάρτηση $f \in \mathcal{C}^\infty(U)$:

$$\begin{aligned}
X_{\gamma(a),p}(f) \colon &= \left(f \circ \gamma_{(a)}\right)'(0) \\
&= \left(f \circ x^{-1} \circ x \circ \gamma_{(a)}\right)'(0) \\
&= \left[\partial_b \left(f \circ x^{-1}\right)(x(p))\right] \left(x^b \circ \gamma_{(a)}\right)'(0) \\
&= \left[\partial_b \left(f \circ x^{-1}\right)(x(p))\right] \left(\delta^b_\alpha t\right)'(0) \\
&= \left[\partial_b \left(f \circ x^{-1}\right)(x(p))\right] \delta^b_\alpha \\
&= \partial_\alpha \left(f \circ x^{-1}\right)(x(p))
\end{aligned} \tag{A΄.4}$$

Εισάγουμε έναν ειδικό συμβολισμό για αυτό το εφαπτόμενο διάνυσμα:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x^a}\right) \colon = X_{\gamma(\alpha),p} \tag{A΄.5}$$

όπου το x αναφέρεται στον χάρτη που επιλέξαμε. Ισχυριζόμαστε ότι το σύνολο:

$$\mathcal{B} = \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial x^\alpha}\right)_p \in T_pM \middle| 1 \leq a \leq dimM \right\} \tag{A΄.6}$$

είναι μία βάση του T_pM. Αρχικά θα δείξουμε ότι το $\mathcal{B}$ παράγει το T_pM.

Έστω $X \in T_pM$. Τότε, εξ΄ ορισμού, υπάρχει μία λεία καμπύλη σ που περνάει από το p τέτοια ώστε $X = X_{\sigma,p}$. Για κάθε $f \in \mathcal{C}^\infty(U)$, θα έχουμε ότι:

$$\begin{aligned} X(f) &= X_{\sigma,p}(f) \\ &= (f \circ \sigma)'(0) \\ &= \left(f \circ x^{-1} \circ x \circ \sigma\right)'(0) \\ &= \left[\partial_b \left(f \circ x^{-1}\right)(x(p))\right] \left(x^b \circ \sigma)\right)'(0) \\ &= \left(x^b \circ \sigma\right)'(0) \left(\frac{\partial}{\partial x^b}\right)_p (f) \end{aligned} \tag{A΄.7}$$

Επειδή $\left(x^b \circ \sigma\right)'(0) :\ = X^b \in \mathbb{R}$, έχουμε ότι:

$$X = X^b \left(\frac{\partial}{\partial x^b}\right)_p, \tag{A΄.8}$$

δηλαδή κάθε $X \in T_pM$ είναι ένας γραμμικός συνδυασμός από στοιχεία του $\mathcal{B}$.

Για να δείξουμε την γραμμική ανεξαρτησία, έστω ότι

$$\lambda^\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x^a}\right)_p = 0 \tag{A΄.9}$$

για κάποιες βαθμωτές ποσότητας λ^α. Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι η (Α΄.9) είναι μία εξίσωση *τελεστών*, επόμενως το δεξί μέλος είναι ο μηδενικός τελεστής $0 \in T_pM$. Επιλέγουμε να δώσουμε ως «όρισμα» τις συναρτήσεις $x^b \colon U \to \mathbb{R}$, αφού φυσικά $x^b \in \mathcal{C}^\infty(U)$. Τότε θα έχουμε ότι:

$$\begin{aligned} 0 &= \lambda^\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x^a}\right)\left(x^b\right) \\ &= \lambda^\alpha \partial_a \left(x^b \circ x^{-1}\big((x(p))\right) \\ &= \lambda^a \partial_a \left(proj_b\right)(x(p)) \\ &= \lambda^\alpha \delta^b_\alpha \\ &= \lambda^b \end{aligned}$$

δηλαδή $\lambda^b = 0$, για κάθε $1 \leq b \leq dimM$. Έτσι το $\mathcal{B}$ είναι μία βάση του T_pM και αφού $|\mathcal{B}| = dimM$, είναι $dimT_pM = dimM$. □

Πρέπει να τονίσουμε εδώ ότι η βάση που κατασκευάσαμε εξαρτάται προφανώς από τον χάρτη που επιλέγουμε στην πολλαπλότητα. Κάθε χάρτης ορίζει μία διαφορετική βάση στον εφαπτόμενο χώρο όπως φαίνεται και από τον συμβολισμό που επιλέξαμε στην εξίσωση (Α΄.5).

Ορισμός. Έστω $X \in T_pM$ ένα εφαπτόμενο διάνυσμα και (U, x) ένας χάρτης που περιέχει το p. Άμα ισχύει ότι

$$X = X^a \left(\frac{\partial}{\partial x^a}\right)_p ,$$

τότε οι πραγματικοί αριθμοί $X^1, \ldots, X^{dimM}$ καλούνται συντεταγμένες του X σε σχέση με την βάση του εφαπτόμενου χώρου που προκύπτει από τον χάρτη (U, x).

Α΄.3.3 Συνεφαπτόμενος χώρος - Πεδία

Από τη στιγμή που ο εφαπτόμενος χώρος είναι ένας *διανυσματικός χώρος*, μπορούμε να κατασκευάσουμε και άλλους χώρους με τις τεχνικές που περιγράφηκαν στην ενότητα Α.1.

Ορισμός. Έστω M μία πολλαπλότητα και $p \in M$. Ο συνεφαπτόμενος χώρος στο M στο σημείο p είναι ο

$$T_p^* M :\ = (T_p M)^*$$

Επιπλέον, αν θεωρήσουμε την βάση $\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x^a}\right)_p\right\}$ του $T_p M$ που προκύπτει από έναν χάρτη (U, x), τότε η δυϊκή βάση συμβολίζεται $\left\{(dx^a)_p\right\}$. Από την σχέση (Α΄.2) ισχύει ότι

$$(dx^a)_p \left(\frac{\partial}{\partial x^b}\right)_p = \delta^a_b \tag{Α΄.10}$$

Αφού πλέον έχουμε ορίσει τόσο τον εφαπτόμενο χώρο όσο και τον δυϊκό του, μπορούμε να ορίσουμε τους τανυστικούς χώρους.

Ορισμός. Έστω M μία πολλαπλότητα και $p \in M$. Ο *τανυστικός χώρος* $(T^r_s)_p M$ ορίζεται ως

$$(T^r_s) :\ = T_p M \otimes \cdots \otimes T_p M \otimes T_p^* M \otimes \cdots \otimes T_p^* M$$

Έστω M μία πολλαπλότητα και $p \in M$. Ένα *διανυσματικό πεδίο (vector field)* X είναι μία απεικόνιση $M \to \cup_{p \in M} T_p M$, με την ιδιότητα η εικόνα κάθε σημείου p, $X(p)$, να ανήκει στον εφαπτόμενο χώρο $T_p M$. Συμβολίζουμε συνήθως $X(p) \equiv X_p$. Το διανυσματικό πεδίο είναι *λείο* εάν για κάθε λεία συνάρτηση $f \in \mathcal{F}(M)$, η συνάρτηση Xf

$$(Xf)(p) = X_p f$$

είναι διαφορίσιμη.

Με αντίστοιχο τρόπο μπορούν να οριστούν και τα covector fields, όπου σε κάθε σημείο $p \in M$ αντιστοιχίζουμε ένα γραμμικό συναρτησιακό $\omega_p \in T_p^* M$. Εναλλακτικά, ένα covector field το αποκαλούμε και differential one-form. Τέλος, θα μπορούσαμε και σε κάθε σημείο $p \in M$ να αντιστοιχίσουμε έναν τανυστή $(T^r_s)_p$ οπότε τότε θα έχουμε ένα τανυστικό πεδίο.

Α.3.4 Push-forward και pull-back

Ορισμός. Έστω $\phi\colon\ M \to N$ μία λεία απεικόνιση μεταξύ λείων πολλαπλοτήτων. Η push forward απεικόνιση της ϕ στο $p \in M$ είναι η γραμμική απεικόνιση:

$$(\phi_*)_p : T_pM \to T_{\phi(p)}N$$

$$X \mapsto (\phi_*)_p (X) : \ = X (\square \circ \phi)$$

όπου το $\square$ υποδηλώνει την συνάρτηση πάνω στην οποία θα δράσει ο τελεστής, δηλαδή μία συναρτήση $f \in \mathcal{C}^\infty(\mathcal{N})$.

Με βάση τον παραπάνω ορισμό, δεν είναι δύσκολο να αποδειχθεί ότι ένα εφαπτόμενο διάνυσμα $X_{\gamma,p} \in T_pM$ «προωθείται» μέσω της push-forward στο εφαπτόμενο διάνυσμα $X_{\phi\circ\gamma,\phi(p)} \in T_{\phi(p)}N$, δηλαδή:

$$(\phi_*)_p (X_{\gamma,p}) = X_{\phi\circ\gamma,\phi(p)}$$

Ορισμός. Έστω $\phi\colon\ M \to N$ μία λεία απεικόνιση μεταξύ λείων πολλαπλοτήτων. Η pull-back απεικόνιση της ϕ στο σημείο $p \in M$ είναι γραμμική απεικόνιση:

$$(\phi^*)_p : T^*_{\phi(p)}N \to T^*_pM$$

$$\omega \mapsto (\phi^*)_p (\omega),$$

όπου το $(\phi^*)_p (\omega)$ ορίζεται ως

$$(\phi^*)_p (\omega) : T_pM \to \mathbb{R}$$

$$X \mapsto \omega \Big((\phi_*)_p (X) \Big)$$

Με άλλα λόγια, αν το ω είναι ένα covector στο N, τότε το $(\phi^*)_p (\omega)$ είναι επίσης ένα covector στο M. Πρώτα δρα σε εφαπτόμενα διανύσματα στο M «προωθώντας» τα μέσω της push-forward σε εφαπτόμενα διανύσματα στο N και στη συνέχεια δρα το ω για να δώσει έναν πραγματικό αριθμό.

Α΄.4 Fiber Bundles

Θα εισαγάγουμε τώρα βασικές έννοιες της θεωρίας των Fiber Bundles. Ένα fiber bundle E αποτελείται από τον "ολικό" (total) χώρο E, μία πολλαπλότητα βάσης (Base Manifold) $\mathcal{M}$ και μία οικογένεια από fibers (ίνες) F_x , όπου $x \in \mathcal{M}$. Όλες οι ίνες αποτελούν διαφορίσιμες πολλαπλότητες οι οποίες είναι διαφορομορφικές με ένα $N-$διάστατο manifold F που καλείται ίνα (typical fiber). Μπορούμε να σκεφτούμε τον συνολικό χώρο σαν μία συλλογή από ίνες. Ακόμα,χρειαζόμαστε μία απεικόνιση προβολής (projection map) $\pi : E \to \mathcal{M}$ η οποία να είναι επί, δηλαδή για κάθε σημείο $p \in E$ να ισχύει

ότι $\pi(p) = x \in \mathcal{M}$ αν και μόνο αν $p \in F_x$. Με χρήση αυτής της απεικόνισης η ίνα F_x θα είναι $F_x = \pi^{-1}(x)$, δηλαδή σε κάθε σημείο του base manifold αντιστοιχούμε μία διαφορετική ίνα.

Τοπικά κάθε fiber bundle είναι διαφορομορφικό με το καρτεσιανό γινόμενο ενός ανοιχτού συνόλου στο $\mathcal{M}$ με την ίνα F. Δηλαδή, είναι $\pi^{-1}(U_x) \simeq U_x \times F$, όπου $U_x \subset \mathcal{M}$ είναι μία ανοιχτή περιοχή του x. Ακόμα, μπορούμε να καλύψουμε όλο το Base Manifold $\mathcal{M}$ με μία συλλογή $\{U_a\}$ από ανοιχτά σύνολα τέτοια ώστε να υπάρχει ο διαφορομορφισμός:

$$\phi_a : \pi^{-1}(U_a) \to U_a \times F$$

Το ζευγάρι (U_a, ϕ_a) καλείται τοπικός χάρτης του bundle E. Η "παγκόσμια" δομή της πολλαπλότητας φυσικά καθορίζεται από το πώς μπορούμε να "κολλήσουμε" τους χάρτες μεταξύ τους. Αυτό γίνεται μέσω των συναρτήσεων μετάβασης (transition functions):

$$g_{\alpha\beta}(x) : F \to F$$

$$g_{a\beta}(x) = \varphi_a(x) \circ \varphi_\beta^{-1}(x) \mid_{U_a \cap U_\beta}$$

Οι συναρτήσεις μετάβασης έχουν τις παρακάτω ιδιότητες:

$$g_{\alpha\beta}^{-1}(x) = g_{\beta\alpha}(x), \forall x \in U_a \cap U_\beta \tag{Α΄.11}$$

$$g_{a\beta}(x) g_{\beta\gamma}(x) g_{\gamma\alpha}(x) = 1_F, \forall x \in U_a \cap U_\beta \cap U_\gamma \tag{Α΄.12}$$

όπου 1_F είναι η ταυτοτική συνάρτηση στο F. Επομένως οι συναρτήσεις μετάβασης σχηματίζουν μία ομάδα G, η οποία και καλείται ομάδα δομής του bundle E. Η ομάδα G αποτελεί μία **ομάδα Lie**, δηλαδή τα στοιχεία της ορίζουν μία διαφορίσιμη πολλαπλότητα. Άμα η ομάδα G ως πολλαπλότητα είναι διαφορομορφική με την ίνα F , τότε λέμε ότι έχουμε ένα **principal fiber bundle** (κύρια δέσμη ινών).

Κεντρική έννοια στη θεωρία των fiber bundles είναι η έννοια του **section** (τομή). Λείο section σε ένα λείο fiber bundle (E, π, B, F) είναι μια λεία απεικόνιση $\sigma : B \to E$, τέτοια ώστε $\sigma(p) \in F_p \equiv \pi^{-1}(p)$ για κάθε $p \in B$. Δηλαδή, η απεικόνιση σ αντιστοιχίζει κάθε σημείο του base manifold σε ένα σημείο της ίνας που "συνδέεται" με αυτό το σημείο.

Α΄.4.1 Σύνδεση σε fiber bundle

Θα προσπαθήσουμε να εισάγουμε την σημασία της έννοιας της σύνδεσης μέσω ενός παραδείγματος. Μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα fiber bundle με βάση μία πολλαπλότητα $\mathcal{M}$ αν επιλέξουμε η ίνα F_x σε ένα σημείο x να είναι ο εφαπτόμενος χώρος T_xM. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε ένα **vector bundle**, δηλαδή τα στοιχεία που ανήκουν στην ίνα αποτελούν έναν διανυσματικό χώρο. Αν σκεφτούμε την πολλαπλότητα $\mathcal{M}$ ως

μία επιφάνεια στον $\mathbb{R}^3$, π.χ την σφαίρα S^2, τότε με όσα έχουμε ορίσει μέχρι στιγμής δεν έχουμε καμία δυνατότητα να συγκρίνουμε εφαπτόμενα διανύσματα που ανήκουν σε διαφορετικούς εφαπτόμενους χώρους. Για να γίνει αυτό θα πρέπει με κάποιον μηχανισμό να μπορούμε να "μεταφέρουμε" ένα εφαπτόμενο διάνυσμα $u \in T_xM, x \in \mathcal{M}$,από τον χώρο T_xM σε έναν άλλον εφαπτόμενο χώρο $T_yM, y \in \mathcal{M}$, με "συνεπή" τρόπο. Αυτή είναι η ιδέα που κρύβεται πίσω από την έννοια της σύνδεσης, αλλά φυσικά για ένα οποιοδήποτε fiber bundle P.

Έστω ένα principal fiber bundle $P : (P, M, \pi, G)$. Με βάση αυτό τον συμβολισμό P είναι ο συνολικός χώρος, M είναι το base manifold, π είναι η απεικόνιση προβολής και G είναι η ομάδα δομής η οποία είναι διαφορομορφική με την ίνα F. Θεωρούμε τις λείες καμπύλες $C : [0, T] \to P$, με $C(0) = p$ οι οποίες βρίσκονται πάνω στην ίνα P_x. Τα εφαπτόμενα διανύσματα $u_p = \frac{d}{dt}C(t) \mid_{t=0}$ σε αυτές τις καμπύλες καλούνται **κάθετα διανύσματα** (vertical vectors) και ορίζουν έναν υπόχωρο V_pP του εφαπτόμενου χώρου T_pP που καλείται κάθετος υπόχωρος. Όσα εφαπτόμενα διανύσματα δεν έχουν "κάθετη" συνιστώσα καλούνται **οριζόντια διανύσματα** (horizontal vectors) και ορίζουν τον υπόχωρο H_pP που λέγεται οριζόντιος υπόχωρος. Ο διανυσματικός χώρος T_pP είναι το ευθύ άθροισμα των κάθετων και οριζόντιων υπόχωρων, δηλαδή:

$$T_pP = V_pP \oplus H_pP$$

Έστω τώρα μία λεία καμπύλη $C_M \subset \mathcal{M}$, όπου $C(0) = x_0$ και ένα σημείο $p_0 \in P_{x_0}$. Η ιδέα της παράλληλης μεταφοράς στηρίζεται στο να βρούμε μία λεία καμπύλη στον συνολικό χώρο, $C_P \subset P$, η οποία να ικανοποιεί τις παρακάτω ιδιότητες:

1. Η καμπύλη C_P προβάλλεται στην C_M κάτω από την απεικόνιση προβολής π, δηλαδή $\pi(C_P(t)) = C_M(t)$, με $C_P(0) = p_0$.

2. Τα εφαπτόμενα διανύσματα στην καμπύλη C_P, έστω $u_p \in TP$, προβάλλονται στα εφαπτόμενα διανύσματα $u_x \in TM$ της καμπύλης C_M κάτω από την push-forward απεικόνση $\pi_* : TP \to M$.

3. Τα εφαπτόμενα διανύσματα $u_p \in TP$ είναι οριζόντια διανύσματα, δηλαδή $u_p \in H_pP$

Η μαθηματική δομή μέσω της οποίας μπορούμε να καθορίσουμε με μοναδικό τρόπο την καμπύλη C_P καλείται σύνδεση στην κύρια δέσμη ινών P, ενώ η καμπύλη C_p καλείται $horintozal\ lift$ της C_M σε σχέση με τη συγκεκριμένη σύνδεση.

Ουσιαστικά αυτό που καθορίζει την σύνδεση είναι το σύνολο όλων αυτών των οριζόντιων υπόχωρων H_pP. Στην πράξη χρειαζόμαστε ένα μαθηματικό αντικείμενο που θα μας καθορίζει αυτούς τους υπόχωρους. Αυτό το πετυχαίνουμε με το λεγόμενο $connection\ one-form\ \omega \in \mathcal{G} \otimes T^*P$, που είναι ένα one-form που παίρνει τιμές στο σύνολο της άλγεβρας Lie της ομάδας δομής. Η βασική ιδιότητα του είναι ότι $\omega(u_p) = 0$ αν και μόνο αν $u_p \in H_pP$.

Τοπικά, το connection one-form μπορεί να αναπαρασταθεί από το local connection one-form A. Άμα θεωρήσουμε ένα section s στο fiber bundle, τότε αποδεικνύεται ότι

το A θα είναι $A_a = s_a^* \omega$, όπου s_a^* είναι η pullback απεικόνιση που προκύπτει από το section s.

Ολονομία

Έστω μία κλειστή καμπύλη $C_M(t)$ στο base manifold $\mathcal{M}$, με $C_M(T) = C_M(0) = x_0$. Η *horizontal lift* $C_P(t)$ ξεκινάει από το σημείο $C_P(0) = p_0 \in P_{x_o}$, καθορίζεται μονοσήμαντα και εν γένει είναι μία ανοιχτή καμπύλη. Συγκεκριμένα είναι:

$$C_P(T) = C_P(0) \cdot g, g \in G \tag{Α΄.13}$$

Επομένως, το τελικό και το αρχικό σημείο δεν ταυτίζονται αλλά διαφέρουν κατά ένα στοιχείο της ομάδας δομής. Το στοιχείο $g \in G$ καλείται στοιχείο της ολονομίας που σχετίζεται με το σημείο p_o, την σύνδεση ω και την καμπύλη C_M.

Αναφορές

[1] "Electric field effect in atomically thin carbon films",K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov,, Sci. 306 5696 (2004).

[2] Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage, Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, Stoller M, Tozzini V, Ferrari AC, Ruoff RS, Pellegrini, Science, 347 6217 (2015)

[3] Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review, Zaiwang Zhao, Yanjuan Suna and Fan Dong, Nanoscale, 7, 15-37 (2015)

[4] A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, D. Chapin, C. Fuller, G. Pearson, J. Appl. Phys. 25, 676 (1954)

[5] Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene, Ganesh R. Bhimanapati, Zhong Lin, Vincent Meunier et al, ACS Nano 9,12 11509–11539 (2015)

[6] The indirect to direct band gap transition in multilayered MoS2 as predicted byscreened hybrid density functional theory,Jason K. Ellis, Melissa J. Lucero, and Gustavo E. Scuseria Applied Physics Letters 99, 261908 (2011)

[7] Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications , Wonbong Choi, Nitin Choudhary,Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Ak- inwande,Young Hee Lee, Materials Today 20,3 (2017)

[8] Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, Wang QH, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman JN, Strano MS, Nat Nanotechnol 7:699–712 (2012)

[9] MoS 2 nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction, Li Y, Wang H, Xie L, Liang Y, Hong G, Dai H., J Am Chem Soc 133:7296–9 (2011)

[10] High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y, Minnich A, Yu B, et al. , Science 320:634–8.(2008)

[11] Atomistic modeling by density functional theory of two-dimensional materials, Dequan Er and Kamalika Ghatak, sixth chapter from book Synthesis, Modeling, and Characterization of 2D Materials, and Their Heterostructures, Elsevier 2020

[12] Lithium storage on graphdiyne predicted by DFT calculations, C. Sun, D.J. Searles, , J. Phys. Chem. C 116 (2012)

[13] Enhanced Li adsorption and diffusion on MoS2 zigzag nanoribbons by edge effects: a computational study, Y. Li, D. Wu, Z. Zhou, C.R. Cabrera, Z. Chen, J. Phys. Chem. Lett. 3 (2012)

[14] A DFT study of planar vs. corrugated graphene-like carbon nitride (G-C3N4) and its role in the catalytic performance of CO 2 conversion,L.M. Azofra, D.R. MacFarlane, C. Sun, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016)

[15] High intrinsic catalytic activity of two-dimensional boron mono- layers for the hydrogen evolution reaction,L. Shi, C. Ling, Y. Ouyang, J. Wang, Nanoscale 9 (2017)

[16] Tunable electronic and magnetic properties of monolayer MoS 2 on decorated ALN nanosheets: a van der Waals density functional study,C. He, W.X. Zhang, T. Li, L. Zhao, X.G. Wang, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015)

[17] Two-dimensional van der Waals heterojunctions for functional materials and devices,W. Hu, J. Yang, J. Mater. Chem. C 5 (2017)

[18] Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides,H. Terrones, F. López-Urías, M. Terrones, ,Sci Rep 3, 1549 (2013)

[19] New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance,Klitzing, K. v., Dorda, G., and Pepper, M, Phys. Rev. Lett., 45, 494–497 (1980)

[20] Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential, Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P., and den Nijs, M, Phys. Rev. Lett., 49, 405–408 (1982)

[21] Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells, Bernevig, B. Andrei, Hughes, Taylor L., and Zhang, Shou-Cheng, Science, 314(5806), 1757–1761 (2006)

[22] Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells, König, Markus, Wiedmann, Steffen, and Brüne, Christoph et. al. , Science, 318(5851), 766–770 (2007)

[23] Colloquium: Topological insulators, Hasan-Kane , Rev.Mod.Phys. 82:3045,(2010)

[24] Topological Semimetal and Fermi-Arc Surface States in the Electronic Structure of Pyrochlore Iridates, Wan, X., Turner, A. M., Vishwanath, A., and Savrasov, S. Y, Phys. Rev. B, 83, 205101 (2011)

[25] Dirac Semimetal in Three Dimensions S. M. Young, S. Zaheer, J. C. Y. Teo, C. L. Kane, E. J. Mele, and A. M. Rappe Phys. Rev. Lett. 108, 140405 (2012)

[26] .Topological Crystalline Insulators Fu, Liang. Phys. Rev. Lett., 106, 106802 (2011)

[27] Topological insulators and superconductors Xiao-Liang Qi and Shou-Cheng Zhang Rev. Mod. Phys. 83, 1057 – (2011)

[28] "Gradient expansion of the exchange energy from second- order density response theory,", P. S. Svendsen and U. von Barth, Phys. Rev. B 54:17402-17413, (1996).

[29] "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional,", J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quant. Chem. 57:309-319, (1996).

[30] Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, John P. Perdew and Wang Yue, Phys. Rev. B 33, 8800(R) (1986)

[31] Atomic and Electronic Structure of Solids,Efthimios Kaxiras, Cambridge University Press,(2003)

[32] Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, Peter E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen Phys. Rev. B 49, 16223 – (1994)

[33] https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software

[34] Liquid Exfoliation of Layered Transition Metal Dichalcogenides for Biological Applications, Nguyen EP, Daeneke T, Zhuiykov S, Kalantar-Zadeh K. . Curr Protoc Chem Biol 2;8(2):97-108 (2017)

[35] Low-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Nanostructures Based Sensors, Li, B.L., Wang, J., Zou, H.L., Garaj, S., Lim, C.T., Xie, J., Li, N.B. and Leong, Adv. Funct. Mater., 26: 7034-7056 (2016)

[36] http://www.wanniertools.com/tutorials/MoS2-1Tp.html

[37] http://www.xcrysden.org/

[38] Tunable inverted gap in monolayer quasi-metallic MoS2 induced by strong charge-lattice coupling, Yin, X., Wang, Q., Cao, L. et al. T, Nat Commun 8, 486 (2017)

[39] Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: Theoretical Study Within DFT Framework (GVJ-2e Method), physica status solidi 214(12) (2007)

[40] https://hpc.grnet.gr/supercomputer/

[41] https://www.schedmd.com/

[42] Introduction to Topological Quantum Matter and Quantum Computation,Stanescu,CRC Press,2016

[43] Topological Insulators and Superconductors: Tenfold Way and Dimensional Hierarchy, Ryu, S., Schnyder, A. P., Furusaki, A., and Ludwig, New J. Phys., 12, 065010 (2010)

[44] G. Panati, Triviality of bloch and bloch-dirac bundles, Ann. H. Poincaré 8 (2007) 995–1011 (2006)

[45] David Tong - Lectures on the Quantum Hall Effect

[46] Topological Insulator Materials,Yoichi Ando,Journal of the Physical Society of Japan 82 (2013)

[47] Advanced Quantum Condensed Matter Physics -One-Body, Many-Body, and Topological Perspectives- Michael El-Baktanouny - Cambridge University Press (2020)

[48] Geometry,Topology and Physics , Mikio Nakahara,Institute of Physics Publishing,2003

[49] Topological Insulators and Topological Superconductors - B. Andrei Bernevig - Taylor L. Hughes ,Princeton University Press (2013)

[50] Topological invariants of time-reversal-invariant band structures J. E. Moore, L. Balents,Phys. Rev. B 75, 121306(R) (2007)

[51] Maximally localized Wannier functions: Theory and applications Nicola Marzari, Arash A. Mostofi, Jonathan R. Yates, Ivo Souza, and David Vanderbilt Rev. Mod. Phys. 84, 1419 (2012)

[52] Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands Nicola Marzari and David Vanderbilt Phys. Rev. B 56, 12847 (1997)

[53] Formalisms of Band Theory, Blount, E. I. Solid State Physics 13, 305 (1962)

[54] Special points for Brillouin-zone integrations Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)

[55] http://www.wannier.org/

[56] Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands Ivo Souza, Nicola Marzari, and David Vanderbilt Phys. Rev. B 65, 035109 (2001)

[57] High phase-purity 1T´-MoS2- and 1T´-MoSe2-layered crystals, Yu, Y., Nam, G., He, Q. et al. , Nature Chem 10, 638–643 (2018)

[58] Quantum spin Hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides, Xiaofeng Qian, Junwei Liu, Liang Fu,, Ju Li,Science, Vol. 346, Issue 6215, pp. 1344-1347

[59] WannierTools: An open-source software package for novel topological materials QuanSheng Wu, ShengNan Zhang, Hai-Feng Song, Matthias Troyer, Alexey A. Soluyanov , Computer Physics Communications 224,405 (2008)

[60] Computing topological invariants without inversion symmetry Alexey A. Soluyanov and David Vanderbilt Phys. Rev. B 83, 235401 –(2011)

[61] Topological Insulators with Inversion Symmetry, Liang Fu and C.L. Kane,Phys. Rev. B 76, 045302 (2007)

[62] Topological Phase Diagrams of Bulk and Monolayer $TiS_{2-x}Te_x$, Zhiyong Zhu, Yingchun Cheng and Udo Schwingenschlögl Phys. Rev. Lett. 110, 077202 (2013)

[63] Three dimensional topological insulators of $LuPdBi_xSb_{1-x}$, Z.Nourbakhsh, Journal of Alloys and Compounds Volume 549,Pages 51-56, (2013)

[64] Topological phase transitions in $(Bi_{1-x}In_x)_2Se_3$ and $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3$, Jianpeng Liu and David Vanderbilt Phys. Rev. B 88, 224202 (2013)

[65] Topologically insulating states in ternary transition metal dichalcogenides, Xianqing Lin and Jun Ni,Journal of Applied Physics 121, 024303 (2017)

[66] Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials, Phys. Chem. Chem. Phys, 19, 15613-15638 (2017)

[67] Two-dimensional carbon nitride (2DCN) nanosheets: Tuning of novel electronic and magnetic properties by hydrogenation, atom substitution and defect engineering, Asadollah Bafekry, Saber Farjami Shayesteh, and Francois M. Peeters,Journal of Applied Physics 126, 215104 (2019)

[68] An Introduction to Topological Insulators, Fruchart, Michel, and Carpentier, David, Comptes Rendus Physique, 14, 779–815 (2003)

[69] Electronic structure basic theory and practical methods - Richard M. Martin - Cambridge University Press (2004)

[70] Time reversal polarization and a Z_2 adiabatic spin pump,Liang Fu and C. L. Kane, PHYSICAL REVIEW B 74, 195312 (2006)

[71] Quantum theory of materials - John D. Joannopoulos_ Efthimios Kaxiras - Cambridge university press (2019)

[72] The Physics of Time Reversal - Robert G. Sachs - The University of Chicago Press (1987)

[73] A Course in Modern Mathematical Physics_ Groups, Hilbert Space and Differential Geometry - Peter Szekeres - Cambridge University Press (2004)

[74] Γεωμετρία Πολλαπλοτήτων, Ανδρέας Αρβανιτογεώργος, Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράματα και Βοηθήματα Κάλλιπος

[75] ,Modern Quantum Mechanics , J.J Sakurai, Addison Wesley,1994

[76] Quantum phase factors accompanying adiabatic changes , M.V Berry, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 392, No. 1802, pp. 45-57 (1984)

[77] Topology and Condensed Matter Physics - Somendra Mohan Bhattacharjee,Mahan Mj,Abhijit Bandyopadhyay (eds.) - Springer Singapore (2017)

[78] Contemporary Concepts of Condensed Matter Science 6 - Topological Insulators, Marcel Franz and Laurens Molenkamp (eds.), Elsevier (2013)

[79] Topological Insulators in Three Dimensions, Liang Fu, C.L. Kane and E.J. Mele,Phys. Rev. Lett. 98, 106803 (2007)

[80] (Texts and Monographs in Physics)The Geometric Phase in Quantum Systems, Arno Bohm, Ali Mostafazadeh, Hiroyasu Koizumi, Qian Niu, Joseph Zwanziger (auth.) - Springer (2003)

[81] Bulk and Boundary Invariants for Complex Topological Insulators_ From K-Theory to Physics - Emil Prodan, Hermann Schulz-Baldes (auth.) Springer International Publishing (2016)

[82] Lectures on Geometric Anatomy of Theoretical Physics - Frederic Schuller - Youtube Videos- provided by Universität Erlangen-Nürnberg

[83] An Atlas of Two-Dimensional Materials - P. Miró, M. Audiffreda and T. Heine , Chem Soc Rev 43(18):6537-54 (2013)