



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ &  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

**Μοντέρνα Υλικά: Θεωρητική μελέτη και εφαρμογές**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Μιχαήλ Β. Θεοδώρου

**Επιβλέπων :** Ευάγγελος, Χριστοφόρου  
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούνιος 2021





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

## Μοντέρνα Υλικά: θεωρητική μελέτη και εφαρμογές

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Μιχαήλ Β. Θεοδώρου

**Επιβλέπων :** Ευάγγελος Χριστοφόρου  
Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 28<sup>η</sup> Ιουνίου 2021.

.....

Ευάγγελος Χριστοφόρου

Καθηγητής ΕΜΠ

.....

Λεωνίδας Τσέτσερης

Καθηγητής ΕΜΠ

.....

Ηλίας Γλύτσης

Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούνιος 2021

.....  
Μιχαήλ Β. Θεοδώρου

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Μιχαήλ, Θεοδώρου, 2021.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

# Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στην αναζήτηση μοντέρνων και πρωτοπόρων υλικών με εξωτικές ιδιότητες. Τόσο η δίψα για τεχνολογική εξέλιξη, όσο και η ανάγκη για την εξήγηση των φυσικών φαινομένων που κρύβονται πίσω από αυτές τις ιδιότητες έχουν οδηγήσει στην εύρεση εφαρμογών που θα ωφελήσουν σημαντικά την ανθρωπότητα στο μέλλον.

Μία μεγάλη κατηγορία μοντέρνων υλικών είναι τα κβαντικά υλικά. Τα υλικά αυτά έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό: οι ιδιότητές τους είναι εγγενώς κβαντικές και εξηγούνται μέσω σύνθετης κβαντικής θεωρίας. Τα έκτακτα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε νέα υλικά, όπως οι τοπολογικοί μονωτές, τα τοπολογικά ημιμέταλλα, τα δισδιάστατα υλικά, οι υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας έχουν απασχολήσει ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα, ενώ υπόσχονται ποικίλες και χρήσιμες μελλοντικές εφαρμογές στους τομείς της ηλεκτρονικής, των αισθητήρων, των κβαντικών υπολογιστών.

Ταυτόχρονα, η ραγδαία εξέλιξη των υπολογιστικών συστημάτων και η αύξηση της υπολογιστικής ισχύος των τελευταίων ετών έχει συμβάλει και αυτή με τον τρόπο της στην εξερεύνηση των σύγχρονων υλικών. Αφ' ενός, οι υπολογιστικές θεωρίες των υλικών έλαβαν σημαντική προώθηση, με αποτέλεσμα να παράγονται σε ετήσια βάση άφθονα και εξαιρετικά αξιόπιστα υπολογιστικά δεδομένα, σε σημείο που κατευθύνουν τις πειραματικές μελέτες. Αφ' ετέρου, οι σύγχρονοι αλγόριθμοι που υπάγονται στην κατηγορία της τεχνητής νοημοσύνης, όπως οι αλγόριθμοι μηχανικής μάθησης και οι εξελικτικοί αλγόριθμοι, επεκτείνονται ολοένα και περισσότερο διεισδύοντας στον τομέα των υλικών. Οι εφαρμογές της μηχανικής μάθησης στα υλικά υπάγονται πλέον στην ευρύτερη έρευνα της κβαντικής ύλης.

Στην εργασία αυτή γίνεται ανάλυση των τοπολογικών μονωτών με χρήση της Θεωρίας του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT) και παρουσιάζονται οι εφαρμογές των γενετικών αλγορίθμων στην πρόβλεψη της κρυσταλλικής δομής. Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μία σύντομη εισαγωγή στα κβαντικά υλικά, στους τοπολογικούς μονωτές και στις εφαρμογές της τεχνητής νοημοσύνης στην έρευνα των υλικών. Στα Κεφάλαια 2, 3 δίνονται στοιχεία της θεωρίας της Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης με έμφαση στη Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT), ώστε στο Κεφάλαιο 4 να μελετηθούν βασικές εφαρμογές της σε πραγματικά υλικά. Στο κεφάλαιο 5 αναλύεται η βασική θεωρία των Τοπολογικών ιδιοτήτων των υλικών και στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται το κύριο μέρος της εργασίας αυτής: οι υπολογισμοί DFT για αναζήτηση επιφανειακών καταστάσεων στη φάση 1T' του διθειούχου μολυβδαινίου ( $\text{MoS}_2$ ). Τέλος στο Κεφάλαιο 7 περιγράφονται μερικές εφαρμογές της μηχανικής μάθησης στα υλικά και παρουσιάζεται η μελέτη της κρυσταλλικής δομής ορισμένων περοβσκιτών με γενετικούς αλγορίθμους.

## Λέξεις Κλειδιά:

Κβαντικά Υλικά, Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT), τοπολογικοί μονωτές, Διθειούχο Μολυβδαίνιο ( $\text{MoS}_2$ ), πρόβλεψη κρυσταλλικής δομής, τεχνητή νοημοσύνη



# Abstract

In the last few years, great progress has been made in searching for modern innovative materials with exotic properties. Both the urge for technological development and the need to explain natural phenomena behind these properties have led the way to find applications that will significantly benefit humanity in the future.

A wide category of modern materials are the quantum materials. These materials have a common characteristic: their properties are intrinsically quantum and explained through advanced quantum theory. Extraordinary phenomena that take place in new materials, such as topological insulators, topological semi-metals, two-dimensional materials, high  $T_c$  superconductors have been of great interest to the scientific community, while promising various and useful future applications in the fields of electronics, sensors, quantum computers.

At the same time, the rapid evolution of computer systems and the recent increase in computing power have also contributed to the exploration of modern materials. On the one hand, the computational theories of materials advanced considerably, resulting in the production of abundant and extremely reliable computational data annually, to the point where they guide experimental studies. On the other hand, modern algorithms that fall into the category of artificial intelligence, such as machine learning algorithms and evolutionary algorithms, are increasingly expanding and they are getting into the field of materials. The applications of machine learning in materials are now subject to the broader research of quantum matter.

This diploma thesis analyzes topological insulators using the Density Functional Theory (DFT) and presents the applications of genetic algorithms in predicting crystal structure of certain materials. Chapter 1 provides a brief introduction to quantum materials, topological insulators, and applications of artificial intelligence in materials research. Chapters 2, 3 give elements of the theory of Condensed Matter Physics with emphasis on the Density Functional Theory (DFT), so that in Chapter 4 we are able study its basic applications in real materials. Chapter 5 analyzes the basic theory of the topological properties of materials and Chapter 6 presents the main part of this thesis: the DFT calculations of surface states in molybdenum disulfide's ( $\text{MoS}_2$ ) 1T' structural phase. Finally, Chapter 7 describes some applications of machine learning in materials and presents the study of the crystal structure of certain perovskites with genetic algorithms.

## Key Words:

Quantum Materials, Density Functional Theory (DFT), topological insulators, Molybdenum Disulfide ( $\text{MoS}_2$ ), crystal structure prediction, artificial intelligence





# Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά:

- τον συνεπιβλέποντά μου κ. Λεωνίδα Τσέτσερη για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, για τη βοήθεια και τη συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκειά της, για τις πολύτιμες συμβουλές ώστε να γίνω καλύτερος επιστήμονας και για τη σημαντική βοήθειά του στα πρώτα μου βήματα στον τομέα της Φυσικής,
- τον Δρ. Δημήτρη Καλτσά και τον διπλωματούχο της ΣΕΜΦΕ Άγγελο Νικηταρά για την έμπρακτη καθοδήγηση και τη στήριξη στους υπολογισμούς και αρκετά μέρη της εργασίας,
- τη συμφοιτήτριά μου και σύντροφό μου Μιχαέλα Αντωνοπούλου που ήταν δίπλα μου σε κάθε επιλογή μου και με βοήθησε να πιστέψω στον εαυτό μου,
- την οικογένειά μου που με στήριξε και θα με στηρίζει σε κάθε μου βήμα και με βοηθά να κάνω τα όνειρά μου πραγματικότητα.



# Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract .....	7
Ευχαριστίες .....	9
<b>1 Μοντέρνα Υλικά .....</b>	<b>13</b>
1.1 Κβαντικά Υλικά .....	13
1.2 Τοπολογικά υλικά.....	14
1.3 Τεχνητή νοημοσύνη .....	16
<b>2 Το Πρόβλημα των Πολλών Σωματίων .....</b>	<b>19</b>
2.1 Εισαγωγή.....	19
2.2 Ανεξάρτητα ηλεκτρόνια – Μέθοδος Hartree.....	21
2.3 Αλληλεπιδράσεις Ανταλλαγής – Μέθοδος Hartree-Fock .....	22
2.4 Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας - DFT.....	26
2.4.1 LDA (Local Density Approximation) .....	30
2.4.2 GGA (Generalized Gradient Approximation) .....	32
2.4.3 meta-GGA (meta - Generalized Gradient Approximation).....	34
2.4.4 Υβριδικά συναρτησιακά (Hybrid Functionals) .....	34
<b>3 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες .....</b>	<b>37</b>
3.1 Θεώρημα Bloch.....	37
3.2 Ενεργειακές ζώνες.....	42
3.3 Πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων.....	45
3.4 Η βάση των επιπέδων κυμάτων.....	46
3.5 Ψευδοδυναμικά .....	48
3.5.1 Ψευδοδυναμικά PAW (Projector Augmented Wave) .....	51
3.6 Υπολογισμός Ενέργειας & Δυνάμεων στερεού.....	51
<b>4 Υπολογισμοί DFT .....</b>	<b>53</b>
4.1 Λογισμικά βασισμένα στη DFT .....	53
4.2 Υπερυπολογιστικό σύστημα ARIS.....	54
4.3 Σχέδιο υπολογισμών.....	54
4.4 MoS <sub>2</sub> .....	55
4.4.1 MoS <sub>2</sub> – 2H .....	56
4.4.2 MoS <sub>2</sub> – 1T' .....	62
4.5 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	66
<b>5 Τοπολογικές ιδιότητες των υλικών.....</b>	<b>71</b>
5.1 Εισαγωγή.....	71
5.2 Κβαντικό φαινόμενο Hall.....	72
5.3 Φάση Berry.....	75

5.4 Αναλλοίωτη TKNN.....	76
5.5 Πλευρικές καταστάσεις – Bulk-Edge Correspondence.....	77
5.6 Συμμετρίες.....	79
5.7 Κβαντικό spin φαινόμενο Hall.....	81
5.8 Αναλλοίωτη $\mathbb{Z}_2$ .....	82
5.9 Τοπολογικοί μονωτές.....	84
5.10 Ανάλυση με τη μέθοδο των Wannier Charge Centers.....	85
<b>6 MoS<sub>2</sub> - Ηλεκτρονικές και τοπολογικές ιδιότητες.....</b>	<b>89</b>
6.1 Εισαγωγή.....	89
6.2 Ανάλυση με wannier90/WannierTools.....	89
6.3 Πλευρικές καταστάσεις MoS <sub>2</sub> 1T'.....	92
6.4 Επαφή MoS <sub>2</sub> 2H/1T'.....	102
<b>7 Τεχνητή νοημοσύνη και υλικά.....</b>	<b>109</b>
7.1 Εισαγωγή.....	109
7.2 Μηχανική μάθηση.....	110
7.3 Γενετικοί αλγόριθμοι – Πρόβλεψη κρυσταλλικής δομής.....	111
7.4 Περοβσκίτης CsCuI <sub>2</sub> .....	114
<b>Ανακεφαλαίωση.....</b>	<b>119</b>
<b>Αναφορές.....</b>	<b>121</b>

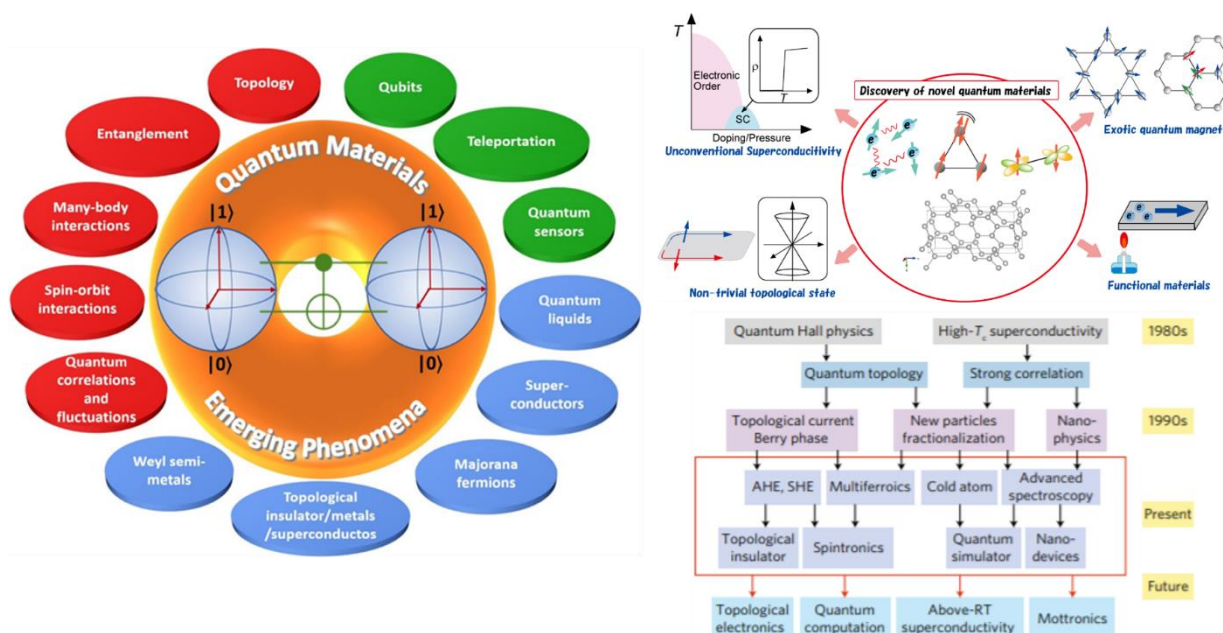
# Κεφάλαιο 1

## 1 Μοντέρνα Υλικά

### 1.1 Κβαντικά Υλικά

Κβαντικά υλικά καλούνται τα υλικά με εξωτικές ιδιότητες οι οποίες εξηγούνται μόνο από μόνο με την χρήση της κβαντομηχανικής, συνήθως στα πλαίσια της μελέτης των αλληλεπιδράσεων στα αποκαλούμενα συστήματα πολλών σωμάτων. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται υλικά όπως οι υπεραγωγοί, τα συστήματα βαρέων φερμιονίων (heavy fermion systems), τα δισδιάστατα υλικά, τα υλικά με τοπολογικές ιδιότητες. Τα φαινόμενα στα οποία αποδίδονται τα ιδιαίτερα αυτά χαρακτηριστικά είναι, συνήθως, η ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των ηλεκτρονίων (strongly correlated electrons), η κβαντική κρισιμότητα (quantum criticality), η τοπολογία. Οι εξαιρετικές ιδιότητες που έχουν τα κβαντικά υλικά αποτελούν τη φωτεινή οδό για την εύρεση νέων τεχνολογικών εφαρμογών [1]–[3].

Ο κλάδος των κβαντικών υλικών θεμελιώθηκε τη δεκαετία του 1980 με την ανακάλυψη του κβαντικού φαινομένου Hall [5] και την αναζήτηση υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας [6]. Έκτοτε, η θεωρητική ανάλυση αυτών έδειξε ότι οι κύριες ιδιότητες που διέπουν όλα τα παρεμφερή φαινόμενα οφείλονται στην τοπολογία και στην ισχυρή συσχέτιση των ηλεκτρονίων, μέσω των οποίων εξηγήθηκαν νέα φαινόμενα και προτάθηκαν νέες εφαρμογές. Η τεχνολογική επανάσταση των τελευταίων 50 ετών οδήγησε στην επιβεβαίωση των θεωριών μέσω πειραμάτων και τεχνολογικών επιτευγμάτων. Επιπλέον, η εξέλιξη των υπολογιστικών συστημάτων και υπολογιστικών θεωριών της Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης για τα υλικά συνετέλεσε στην επιτάχυνση της έρευνας στα κβαντικά υλικά. Σήμερα, ο κλάδος εξελίσσεται



Σχήμα 1.1: Εφαρμογές των κβαντικών υλικών. Αριστερά [4] και πάνω δεξιά [3] δίνονται κάποιες από τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται τα κβαντικά υλικά, ενώ κάτω δεξιά [7] φαίνεται μια ιστορική αναδρομή τους με τις βλέψεις για το μέλλον.

ραγδαία, με κύριους σκοπούς να εδραιωθούν και να βελτιωθούν εφαρμογές των τοπολογικών μονωτών, των spintronics, των νανοσυσκευών, ενώ η έρευνα εντείνεται ώστε να υλοποιηθούν στο μέλλον τα τοπολογικά ηλεκτρονικά, καλύτεροι κβαντικοί υπολογιστές, υπεραγωγοί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία δωματίου κ.α. [7]. Τα τελευταία χρόνια η εποχή της πληροφορίας και της ψηφιοποίησης επιτάσσει στον κλάδο να ακολουθήσει παράλληλα τον δρόμο της Τεχνητής Νοημοσύνης (Artificial Intelligence) και της Μηχανικής Μάθησης (Machine Learning) για την ανάλυση των δεδομένων των πειραμάτων και των υπολογισμών και την εξαγωγή φυσικών συμπερασμάτων πάνω σε αυτά. Τέλος, κοντά στις τεχνολογικές ανακαλύψεις και τα επαναστατικά πειράματα ενδέχεται να κρύβεται και νέα Φυσική, η οποία θα δώσει το έναυσμα για ένα καινούργιο μονοπάτι στην επιστήμη και στην τεχνολογία.

Στην εργασία αυτή θα εστιάσουμε στην ομάδα των κβαντικών υλικών με ιδιαίτερες τοπολογικές ιδιότητες και στην συνδρομή της τεχνητή νοημοσύνης στην έρευνα των υλικών.

## 1.2 Τοπολογικά υλικά

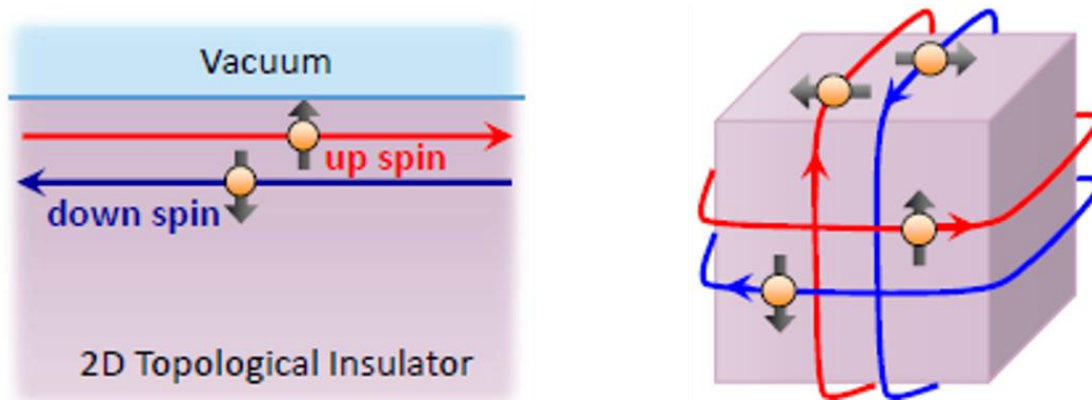
Η εκκίνηση της σύνδεσης του Μαθηματικού τομέα της Τοπολογίας με τη Φυσική Συμπυκνωμένης Ύλης έγινε με την ανακάλυψη του *κβαντικού φαινομένου Hall* (*Quantum Hall Effect – QHE*). Το πείραμα των [5] κατέρριψε την κλασική εκδοχή του φαινομένου Hall [8]<sup>1</sup>, δείχνοντας ότι τα υψηλά μαγνητικά πεδία έχουν διαφορετική επίδραση σε έναν αγωγό από τον οποίο διέρχεται ρεύμα. Η διακοπή της ροής του ρεύματος στον αγωγό (μετατροπή σε μονωτή) και η κβαντισμένη αντίσταση Hall<sup>2</sup> που επέδειξε το πείραμα σήμανε την ανάμειξη κάποιας κβαντικής ιδιότητας η οποία δεν μπορεί να δικαιολογηθεί άμεσα με την κλασική διαίσθηση. Οι θεωρητικοί φυσικοί απέδειξαν ότι υπαίτιος για τη συμπεριφορά αυτή ήταν η Τοπολογία στους χώρους των κυματοσυναρτήσεων. Μετά από πολυετή έρευνα στη Φυσική Συμπυκνωμένης Ύλης προτάθηκαν νέα παρόμοια φαινόμενα τα οποία στερώναν τη σχέση Τοπολογίας και Φυσικής και άνοιξαν τον δρόμο για την ακόλουθη θεωρητική, πειραματική και τεχνολογική μελέτη των υλικών με τοπολογικές ιδιότητες. Το πιο αξιοσημείωτο από αυτά είναι το *κβαντικό σπιν φαινόμενο Hall* (*Quantum Spin Hall Effect – QSHE*) [9], [10], το οποίο δείχνει ότι σε κάποιους μονωτές το QHE μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς την επιβολή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, αρκεί να υπάρχει σε δύο αντίγραφα, ένα για κάθε σπιν [11]. Αυτά ορίζονται ως τοπολογικοί μονωτές. Τέλος, η έρευνα ανέδειξε επιπλέον τοπολογικές ιδιότητες σε διάφορα υλικά, ορίζοντας νέες κατηγορίες υλικών, όπως τα τοπολογικά ημιμέταλλα.

Είναι δύσκολο να οριστούν οι παραπάνω κατηγορίες υλικών χωρίς το αντίστοιχο μαθηματικό και φυσικό υπόβαθρο. Γι' αυτό, συνήθως, τις ορίζουμε μέσα από τις εξωτικές ιδιότητές τους. Οι τοπολογικοί μονωτές εμφανίζουν αγωγιμότητα

---

<sup>1</sup> Στο φαινόμενο Hall ένας επίπεδος αγωγός στον οποίο έχει εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο και από τον οποίο διέρχεται ρεύμα εμφανίζεται ηλεκτρική τάση κάθετα στη ροή του ρεύματος με την επιβολή μαγνητικού πεδίου κάθετου στο επίπεδό του.

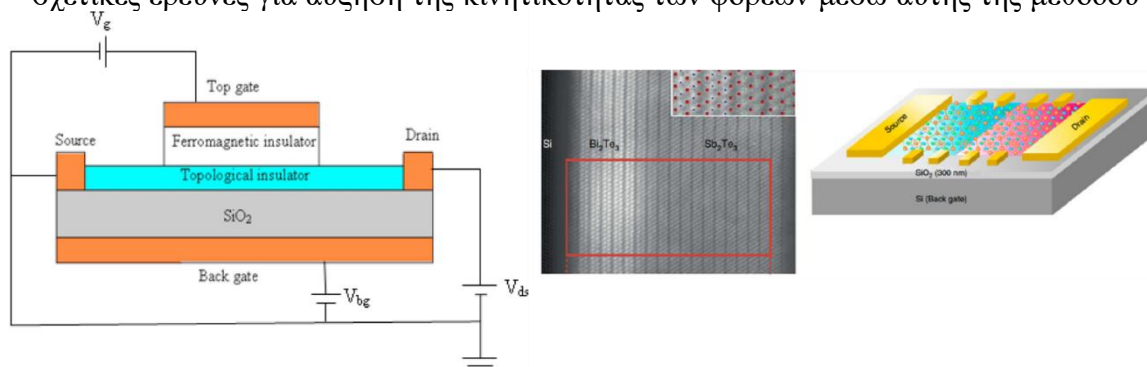
<sup>2</sup> Αντίσταση Hall καλείται ο λόγος της τάσης Hall προς το ρεύμα που διαρρέει τον αγωγό στο φαινόμενο Hall.



Σχήμα 1.2: Σχέδια δισδιάστατου (αριστερά) και τρισδιάστατου (δεξιά) τοπολογικών μονωτών [12]. Δίνεται έμφαση στις πλευρικές-επιφανειακές καταστάσεις που φέρουν ρεύμα σπιν, ενώ τονίζεται το spin-momentum locking.

στην επιφάνεια, η οποία απαντάται στη βιβλιογραφία ως δημιουργία *επιφανειακών καταστάσεων (surface states)*, ενώ το υπόλοιπο υλικό στο εσωτερικό του είναι μονωτής. Μάλιστα, οι επιφανειακές καταστάσεις «προστατεύονται» από συμμετρίες του φυσικού συστήματος οι οποίες επιβάλλουν και τον τοπολογικό χαρακτήρα του, δηλαδή τυχόν αλλοιώσεις δεν καταστρέφουν αυτές τις καταστάσεις, ενώ το ρεύμα το οποίο μπορούν να άγουν είναι ρεύμα σπιν και όχι ρεύμα φορτίου [11], [12]. Ακόμη, οι καταστάσεις αυτές εμφανίζουν το εξής ιδιαίτερο: η κατεύθυνση κίνηση του σπιν είναι «κλειδωμένη» στο συγκεκριμένο σπιν (*spin-momentum locking*), με αποτέλεσμα να αποτρέπονται θεωρητικά σκεδάσεις που δημιουργούν αντίσταση. Τα τοπολογικά ημιμέταλλα είναι η κατηγορία που αναδύεται στο κρίσιμο σημείο διαχωρισμού των μονωτών και των μετάλλων και οι συμμετρίες τους επιβάλλουν να παραμένουν στο σημείο αυτό.

Τα τοπολογικά υλικά έχουν προταθεί για πληθώρα εφαρμογών. Στην Ηλεκτρονική οι τοπολογικά προστατευμένες επιφανειακές καταστάσεις προσφέρουν δυνατότητες που δεν υπήρχαν μέχρι σήμερα. Μία από τις πιο διάσημες εφαρμογές είναι το τοπολογικό FET τρανζίστορ. Οι επιφανειακές καταστάσεις ενός τοπολογικού μονωτή με το spin-momentum locking προστατεύονται από κάποια συμμετρία. Αν με κάποια εξωτερική επίδραση (κάποιο ηλεκτρικό/μαγνητικό πεδίο) διασπάσουμε αυτή τη συμμετρία, τότε οι καταστάσεις καταστρέφονται. Αυτό είναι το βασικό στοιχείο λειτουργίας ενός τρανζίστορ. Το πλεονέκτημα είναι ότι το spin-momentum locking μπορεί να μειώσει την ενεργειακή κατανάλωση του τρανζίστορ [14], ενώ υπάρχουν σχετικές έρευνες για αύξηση της κινητικότητας των φορέων μέσω αυτής της μεθόδου

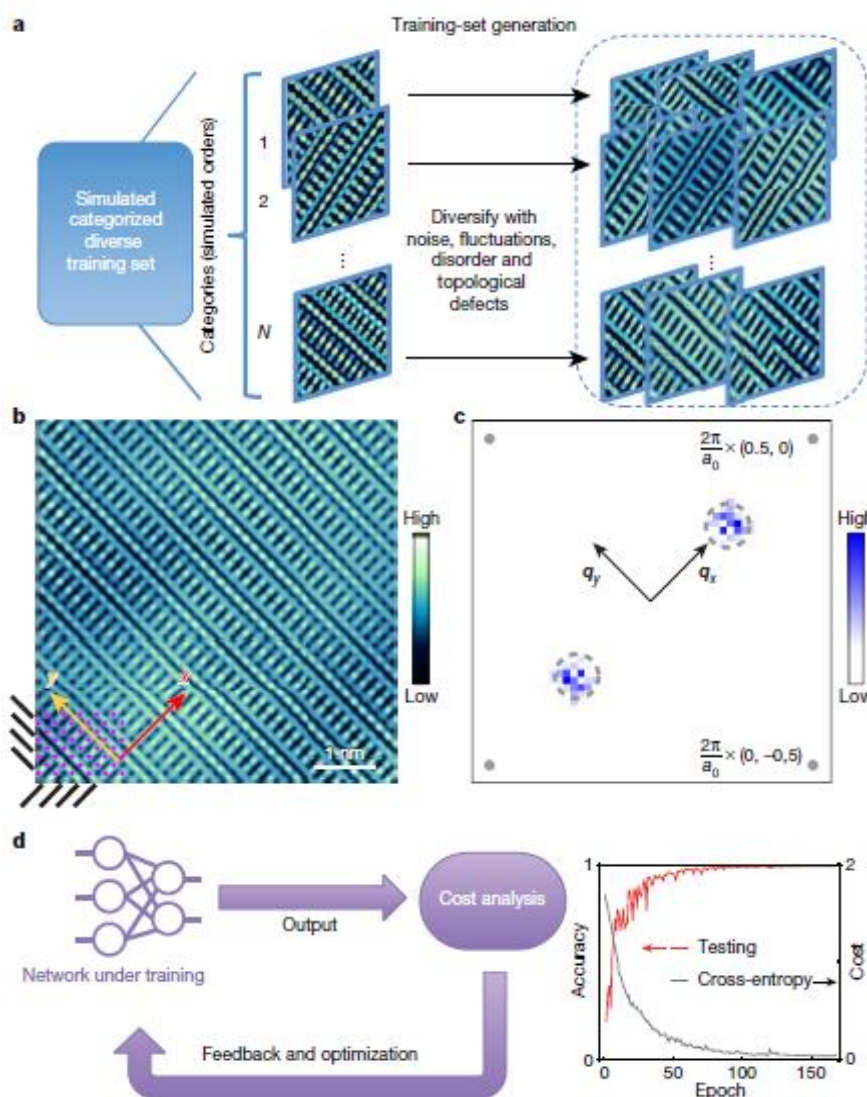


Σχήμα 1.3: Δείγμα εφαρμογών των τοπολογικών υλικών στην ηλεκτρονική. Αριστερά φαίνεται ένα προτεινόμενο τοπολογικό τρανζίστορ FET [13]. Δεξιά φαίνεται μία πειραματική διάταξη τοπολογικής pn διόδου [14].

[15]. Ακόμη, υπάρχουν εφαρμογές όπως η τοπολογική p-n δίοδος (Σχήμα 1.3), οι τοπολογικές μαγνητικές μνήμες RAM. Ωστόσο, όλες αυτές οι ιδέες απέχουν ακόμα από έναν πραγματικό ανταγωνισμό με την υπάρχουσα ηλεκτρονική τεχνολογία. Στον τομέα των κβαντικών υπολογιστών, έχει προταθεί το *τοπολογικό κβαντικό bit* (*topological qubit*) με τη χρήση των επαφών Josephson [16], ενώ υπάρχουν αρκετές εφαρμογές στην οπτοηλεκτρονική [17], στα spintronics [1], [18]. Αναμφίβολα, τα τοπολογικά υλικά θα απασχολήσουν έντονα την έρευνα την επόμενη δεκαετία.

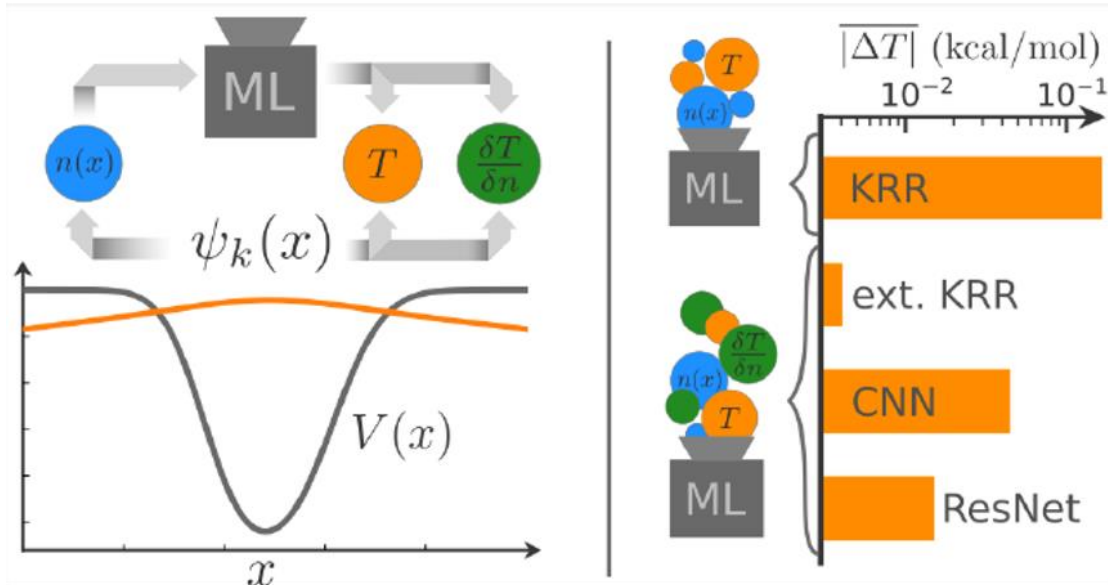
### 1.3 Τεχνητή νοημοσύνη

Η ανάπτυξη της υπολογιστικής ισχύος στα σύγχρονα υπολογιστικά συστήματα προώθησε σημαντικά την έρευνα στα υλικά. Τόσο οι υπολογισμοί βασισμένοι στις σύγχρονες υπολογιστικές θεωρίες (π.χ. DFT), όσο και τα πειράματα παράγουν μεγάλους όγκους δεδομένων για ποικίλες ιδιότητες υλικών, ώστε να είναι μεγάλη πρόκληση η ανάλυσή τους και η εξαγωγή συμπερασμάτων για τη Φυσική που ενδέχεται να κρύβεται πίσω από αυτά. Η τεχνητή νοημοσύνη δίνει μία λύση σε αυτό το πρόβλημα.



Σχήμα 1.4: Μέθοδος εκπαίδευσης και αποτελέσματα ενός νευρωνικού δικτύου (ANN) το οποίο αναγνωρίζει καταστάσεις διεσπασμένης συμμετρίας από πειραματικές εικόνες [19]. Στο a) φαίνεται σχηματικά η εκπαίδευση του ANN, στο b) ένα από τα δείγματα εκπαίδευσης, στο c) οι κορυφές d) συμμετρικών μετασχηματισμών Fourier και στο d) το σχέδιο ενός ANN μαζί με τα αποτελέσματα της εκπαίδευσης.





Σχήμα 1.5: Σχεδιάγραμμα του αλγορίθμου των [23] για μια θεωρία DFT χωρίς τροχιακά Kohn-Sham. Αριστερά φαίνεται πώς το σύστημα ML αντικαθιστά τα τροχιακά. Δεξιά φάνονται οι αποκρίσεις των διαφόρων αλγορίθμων που χρησιμοποιήθηκαν (Kernel Ridge Regression: KRR, extended KRR: ext. KRR, Convolutional Neural Network: CNN, Residual Neural Network: ResNet).

Τα τελευταία 10 χρόνια η διεξόδωση της τεχνητής νοημοσύνης και, ειδικά, της Μηχανικής Μάθησης στη Φυσική των υλικών είναι εμφανής. Οι πιο σύγχρονες τάσεις είναι η χρήση εικόνων από πειραματικά δεδομένα για την εκπαίδευση νευρωνικών δικτύων που να αναγνωρίζουν ιδιότητες υλικών [1], όπως ύπαρξη συμμετρίας ή μη, τοπολογικές ατέλειες, τοπολογικές ιδιότητες, ενώ αποτελεί σημαντικό ερώτημα το αν μπορεί η μηχανική μάθηση να δίνει αποτελέσματα που εξηγούνται φυσικά [20], [21]. Εξάλλου, η μηχανική μάθηση έχει εφαρμοστεί και για την επιτάχυνση των υπολογισμών πάνω στα υλικά [1], [22]–[24]. Οι μέθοδοι της Μηχανικής Μάθησης που εφαρμόζονται στους υπολογισμούς σε υλικά μπορούν να καταταχθούν σε τρεις κατηγορίες: α) αυτές που προηγούνται της εξίσωσης Schrödinger, β) αυτές που επιταχύνουν ή αντικαθιστούν την εξίσωση Schrödinger και γ) αυτές που έπονται της εξίσωσης Schrödinger. Η περίπτωση α) αναφέρεται σε παραδείγματα όπως αυτό της πρόβλεψης της ηλεκτρονικής πυκνότητας που αναζητά η θεωρία DFT [25], η περίπτωση β) αναφέρεται σε παραδείγματα όπως αυτό που υποδεικνύεται από τους [22], [26] στο Σχήμα 1.5 και η περίπτωση γ) αναφέρεται σε παραδείγματα όπως αυτό της πρόβλεψης της δομής ενός υλικού ή μίας ιδιότητάς του παρακάμπτοντας την εξίσωση Schrödinger [24]. Επίσης, έχουν δημιουργηθεί αρκετές βάσεις δεδομένων για υλικά, από τις οποίες μπορούν να αντληθούν δεδομένα για διάφορες ιδιότητές τους [27]–[34]. Αυτές θα διευκολύνουν σημαντικά το έργο της μηχανικής μάθησης τα επόμενα χρόνια. Τέλος, η τεχνητή νοημοσύνη είναι ακόμα σε νεογνό στάδιο στην επιστήμη των υλικών και αναμένεται στο μέλλον να αφομοιωθούν και άλλα εργαλεία της, όπως οι εξελικτικοί αλγόριθμοι και η βαθιά μάθηση (deep learning).



## Κεφάλαιο 2

### 2 Το Πρόβλημα των Πολλών Σωμάτων

#### 2.1 Εισαγωγή

Το βασικό πρόβλημα το οποίο καλείται να λύσει η Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης είναι το *Πρόβλημα των πολλών σωμάτων*. Κάθε υλικό αποτελείται από άτομα τα οποία συγκροτούν μόρια και αυτά με τη σειρά τους διατάσσονται στον χώρο ώστε να δημιουργηθεί το υλικό. Οι πυρήνες των ατόμων δημιουργούν ένα δυναμικό στον χώρο πάνω στο οποίο δεσμεύονται τα ηλεκτρόνια των ατόμων και το οποίο διαμορφώνει τις ιδιότητες του εκάστοτε υλικού. Εξ' άλλου, σημαντικές για την διαμόρφωση των ιδιοτήτων είναι και οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των ιόντων, οι οποίες αλλάζουν το προηγούμενο δυναμικό. Δεδομένου και του γεγονότος ότι η πιο επαρκής<sup>3</sup> εξίσωση για την ανάλυση των φαινομένων σε υποατομική κλίμακα είναι η εξίσωση Schrödinger, μπορούμε να ορίσουμε το *Πρόβλημα των πολλών σωμάτων* στην περίπτωση μας ως την επίλυση της παρακάτω εξίσωσης:

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i) \quad (2.1)$$

όπου  $\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i$  είναι οι θέσεις των ιόντων και των ηλεκτρονίων αντίστοιχα,  $\mathcal{H}$  είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος των πολλών σωμάτων,  $\Psi$  είναι η κυματοσυνάρτηση των πολλών σωμάτων και  $E$  είναι η εκάστοτε ιδιοτιμή του παραπάνω προβλήματος που είναι συνάρτηση των κβαντικών αριθμών που θα προκύψουν από την επίλυσή του.

Για να καταλάβουμε την πολυπλοκότητα του προβλήματος, πρέπει να αναλύσουμε τη Χαμιλτονιανή στα συστατικά της. Ως τελεστής ενέργειας του συστήματος, η Χαμιλτονιανή πρέπει να περιέχει τα δυναμικά όλων των γνωστών μας αλληλεπιδράσεων (προφανώς εστιάζουμε στις ηλεκτρομαγνητικές) και τον τελεστή κινητικής ενέργειας των σωμάτων που εμπλέκονται στο πρόβλημα. Σε συνέχεια όσων αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, η Χαμιλτονιανή πρέπει να έχει την εξής μορφή:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{kinetic} + \mathcal{H}_{attractive} + \mathcal{H}_{repulsive} \quad (2.2)$$

Από την κβαντομηχανική γνωρίζουμε ότι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας για ένα σώμα είναι  $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ , ενώ για την αλληλεπίδραση Coulomb ο τελεστής είναι απλά η δυναμική ενέργεια των δύο σωμάτων (σε μονάδες cgs ώστε να αποφύγουμε τις περιττές σταθερές)  $\frac{q_1q_2}{|r_1-r_2|}$ . Συνεπώς, οι επιμέρους Χαμιλτονιανές για όλα τα σώματα θα είναι:

$$\mathcal{H}_{kinetic} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (2.3)$$

<sup>3</sup> Υπάρχει και η διόρθωση της εξίσωσης Schrödinger για σχετικιστικά σωματίδια, η εξίσωση Dirac, την οποία, επίσης συμβουλευόμαστε στη Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης, αλλά δεν επιλύεται εύκολα και συνήθως αξιοποιούμε μόνο μερικούς όρους της ως διορθώσεις.

$$\mathcal{H}_{attractive} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.4)$$

$$\mathcal{H}_{repulsive} = \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.5)$$

Οι πρώτες απλοποιήσεις στις οποίες προβαίνουμε είναι να παραλείψουμε τους όρους στους οποίους υπάρχουν μόνο οι θέσεις των ιόντων. Περιμένουμε ότι τα ιόντα, ως πολύ βαρύτερα από τα ηλεκτρόνια, θα παραμένουν σχεδόν ακίνητα στο σύστημα που μελετάμε κάθε φορά συγκριτικά με τα ηλεκτρόνια και οι κυματοσυναρτήσεις τους μπορούν να αναζητηθούν ανεξάρτητα από αυτές των ηλεκτρονίων στην εξίσωση. Αυτή η προσέγγιση είναι γνωστή με το όνομα *προσέγγιση Born-Oppenheimer* [35] και μας επιτρέπει να «αγνοήσουμε» τον 1<sup>ο</sup> όρο της (2.3) (ο όρος δεν είναι δυναμικός, είναι σταθερά για δεδομένες θέσεις ιόντων) και τον 2<sup>ο</sup> όρο της (2.5) από τη Χαμιλτονιανή για να προχωρήσουμε στην επίλυση του ηλεκτρονιακού προβλήματος. Αν έχουμε ελαφριά ιόντα, όπως οι πυρήνες του ατόμου του υδρογόνου, ή τα ιόντα κινούνται σε πολύ υψηλές ταχύτητες, ώστε να μην μπορεί να «αγνοηθεί» ο όρος της κινητικής ενέργειας ή ο όρος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων, τότε δεν ισχύει η προσέγγιση. Ωστόσο, στη Φυσική των Υλικών με την οποία θα ασχοληθούμε δεν εμφανίζονται τέτοια φαινόμενα και το *Πρόβλημα των πολλών σωμάτων* περιορίζεται στην εύρεση των ιδιοτιμών και των ιδιοδιανυσμάτων της παρακάτω Χαμιλτονιανής:

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

Μάλιστα, αν ορίσουμε ξεχωριστά τη δυναμική ενέργεια του συστήματος όλων των πυρήνων και του  $i$  ηλεκτρονίου ως:

$$V_{ion}(\mathbf{r}_i) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.7)$$

τότε η (2.6) γίνεται:

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_i V_{ion}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.8)$$

Μέχρι στιγμής δεν έχει βρεθεί αναλυτική λύση για την εξίσωση Schrödinger με αυτή τη Χαμιλτονιανή. Επομένως, μπορούμε να ελπίζουμε μόνο σε υπολογιστική επίλυση.

Για την υπολογιστική επίλυση πρέπει να αναλογιστούμε την υπολογιστική πολυπλοκότητα του προβλήματος. Έχουμε  $3N_{electrons}$  μεταβλητές στις οποίες πρέπει να υπολογίσουμε τη λύση στο πρόβλημα των ιδιοτιμών (2.1). Για ένα υλικό το νούμερο είναι «αστρονομικό». Δεν μπορούμε να ελπίζουμε στην εύρεση μια συνολικής κυματοσυνάρτησης για ένα ολόκληρο υλικό μέσα σε εύλογο χρόνο. Γι' αυτό και πρέπει να κάνουμε κι άλλες προσεγγίσεις οι οποίες θα μας δώσουν άμεσα κάποιες λύσεις,

ενδεχομένως όχι απολύτως ακριβείς, αλλά οι οποίες θα μας εφοδιάσουν με τη διαίσθηση ώστε να μελετήσουμε τα φαινόμενα που παρατηρούμε στα υλικά.

## 2.2 Ανεξάρτητα ηλεκτρόνια – Μέθοδος Hartree

Εφόσον τα εμπόδια στη λύση του προβλήματος (2.1) παρεισφρέουν λόγω της αδυναμίας μας να μαντέψουμε τις ιδιοσυναρτήσεις των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, είναι φυσικό να θεωρήσουμε ως πρώτη προσέγγιση ότι τα ηλεκτρόνια είναι ανεξάρτητα. Η κυματοσυνάρτηση των ανεξάρτητων ηλεκτρονίων θα συντίθεται τότε από το γινόμενο των επιμέρους κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων, γνωστών και ως τροχιακών:

$$\Psi^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.9)$$

Προφανώς η παραπάνω κυματοσυνάρτηση δεν αποτελεί ιδιοσυνάρτηση του (2.1). Επομένως, αντικαθιστώντας στη (2.1) δεν θα προκύψει ένα ακριβές αποτέλεσμα για την ενέργεια, αλλά μία πρώτη προσέγγιση. Ακριβώς, ο σκοπός εδώ είναι να υπολογίσουμε τη χαμηλότερη ενέργεια και, αν είναι δυνατόν, τα τροχιακά  $\phi$ . Η ενέργεια είναι η μέση τιμή του τελεστή της Χαμιλτονιανής:

$$\begin{aligned} E^H &= \langle \Psi^H | \mathcal{H} | \Psi^H \rangle = \\ &= \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) \right| \phi_i \right\rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle \quad (2.10)^4 \end{aligned}$$

Αν τώρα αναζητήσουμε την ενέργεια της βασικής κατάστασης, τότε αυτή θα είναι ελάχιστη και επομένως μπορούμε με μεταβολές ως προς τα τροχιακά να λάβουμε μία εξίσωση ιδιοτιμών για αυτά. Αν θεωρήσουμε μεταβολές ως προς το bra της κατάστασης  $\langle \delta\phi_i |$  με περιορισμό τη συνθήκη κανονικοποίησης  $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$  και συμβολίσουμε τον πολλαπλασιαστή Lagrange του προβλήματος με  $\epsilon_i$ , έχουμε:

$$\delta \left( E^H - \sum_i (\epsilon_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1) \right) = 0 \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left\langle \delta\phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) \right| \phi_i \right\rangle + 2 \frac{e^2}{2} \sum_{j \neq i} \left\langle \delta\phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle - \epsilon_i \langle \delta\phi_i | \phi_i \rangle \\ = 0 \quad (2.12) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left\langle \delta\phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) + e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_j \right\rangle - \epsilon_i \right| \phi_i \right\rangle = 0 \quad (2.13)$$

Στην (2.12) τα αθροίσματα εκφυλίστηκαν σε έναν μόνο όρο, καθώς οι μεταβολές  $\langle \delta\phi_i |$  είναι ανεξάρτητες από τις υπόλοιπες συναρτήσεις. Το γεγονός αυτό μας επιτρέπει να συμπεράνουμε, επιπλέον, ότι:

<sup>4</sup> Για να απλοποιήσουμε τον συμβολισμό, δεν γράφουμε τα διανύσματα των θέσεων για κάθε τροχιακό. Θεωρούμε ότι η πρώτη κυματοσυνάρτηση του ket έχει το  $\mathbf{r}_j$  και η δεύτερη το  $\mathbf{r}_i$ .

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) + e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_j \right\rangle \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

Αυτή η εξίσωση είναι όμοια με την εξίσωση Schrödinger για ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε ένα μονοσωματιδιακό δυναμικό. Οι αλλαγές που έχουμε είναι το δυσεπίλυτο δυναμικό που υπάρχει από τα ιόντα του υλικού και ο πρόσθετος όρος που αποτελεί τη μέση τιμή της αλληλεπίδρασης Coulomb των ηλεκτρονίων. Ωστόσο, δεν γνωρίζουμε ποια είναι τα τροχιακά ώστε να υπολογίσουμε αυτή τη μέση τιμή. Επομένως, είναι μια εξίσωση που μπορεί να λυθεί μόνο επαναληπτικά. Επιλέγουμε κάποιες υποψήφιες λύσεις στην αρχή και ανανεώνουμε τις  $\phi_i$  μετά από κάθε λύση που παίρνουμε. Ένα σχήμα επίλυσης φαίνεται στο Σχήμα 2.1.

Η διόρθωση στο δυναμικό των ιόντων καλείται και δυναμικό Hartree και συμβολίζεται με  $V_i^H(\mathbf{r}_i)$ . Επειδή το δυναμικό Hartree είναι μέση τιμή της αλληλεπίδρασης Coulomb των ηλεκτρονίων, η οποία προστέθηκε ώστε να «ξεφύγουμε» από τα ανεξάρτητα ηλεκτρόνια, λέγεται ότι αποτελεί μία προσέγγιση μέσου πεδίου.

Υπάρχουν αρκετά προβλήματα στην προσέγγιση Hartree. Το πιο σημαντικό για να συνεχίσουμε είναι να θυμηθούμε ότι η κυματοσυνάρτηση ενός συστήματος φερμιονίων (όπως αυτή που έχουμε) είναι αντισυμμετρική ως προς την ανταλλαγή δύο φερμιονίων, με βάση την Αρχή του Pauli [36]. Είναι εμφανές ότι αυτό δεν συμβαίνει με την επιλογή της  $\Psi^H$  που κάναμε.

### 2.3 Αλληλεπιδράσεις Ανταλλαγής – Μέθοδος Hartree-Fock

Σκοπός της μεθόδου Hartree-Fock είναι να αντιμετωπίσει το πρόβλημα που μόλις αναφέραμε. Αναζητούμε μία συνάρτηση των τροχιακών που χρησιμοποιήσαμε πριν ώστε η τελική κυματοσυνάρτηση να είναι αντισυμμετρική. Η ιδέα του Slater, του οποίου το όνομα φέρει και η παρακάτω συνάρτηση, ήταν η ορίζουσα:

$$\Psi^{HF}(\{\mathbf{r}_i\}) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

Η ορίζουσα Slater αλλάζει πρόσημο υπό οποιαδήποτε αλλαγή θέσεων, ενώ γίνεται 0 αν έχουμε δύο ή περισσότερα ηλεκτρόνια (ή φερμιόνια γενικότερα) να βρίσκονται στην ίδια θέση. Η μέση τιμή της ενέργειας που λαμβάνουμε με αυτή την κυματοσυνάρτηση είναι:

$$E^{HF} = \langle \Psi^{HF} | \mathcal{H} | \Psi^{HF} \rangle =$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) \right| \phi_i \right\rangle \\
 &\quad + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle \\
 &\quad - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \quad (2.15)
 \end{aligned}$$

Όπως και προηγουμένως, εφαρμόζουμε μεταβολές  $\langle \delta\phi_i |$  και λαμβάνουμε την παρακάτω μονο-σωματιδιακή εξίσωση:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) + V_i^H(\mathbf{r}_i) \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) - e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_i \right\rangle \phi_j(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.16)$$

Η εξίσωση που προέκυψε είναι συζευγμένη μεταξύ των τροχιακών διαφορετικών σωματιδίων. Ιδανικά, θα θέλαμε ο επιπλέον όρος που βγήκε με το αρνητικό πρόσημο να έχει στα δεξιά του το  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ . Με λίγες πράξεις ακόμα θα καταλήξουμε στο επιθυμητό αποτέλεσμα. Ορίζουμε την πυκνότητα πιθανότητας του σωματιδίου στον χώρο  $\rho_i(\mathbf{r}_i)$  την πυκνότητα των σωματιδίων στον χώρο  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\rho_i(\mathbf{r}_i) = |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (2.17)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

Με αυτόν τον ορισμό, μπορούμε να γράψουμε το δυναμικό Hartree που «αισθάνεται» το  $i$ -οστό ηλεκτρόνιο ως:

$$\begin{aligned}
 V_i^H(\mathbf{r}_i) &= e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_j \right\rangle = e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \\
 &= e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j) - \rho_i(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (2.19)
 \end{aligned}$$

Αντίστοιχα, ορίζουμε την πυκνότητα ανταλλαγής ως:

$$\rho_i^X(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{j \neq i} \frac{\phi_i(\mathbf{r}_j) \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j)}{\phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_i^*(\mathbf{r}_i)} \quad (2.20)$$

Επομένως, λαμβάνουμε την εξίσωση:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) + V_i^H(\mathbf{r}_i) + V_i^X(\mathbf{r}_i) \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.21)$$

όπου:

$$V_i^X(\mathbf{r}_i) = -e^2 \int \frac{\rho_i^X(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (2.22)$$

Συνδυάζοντας τα δύο δυναμικά, έχουμε το δυναμικό Hartree-Fock:

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}_i) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j - e^2 \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}_j) + \rho_i^X(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (2.23)$$

και αν ανατρέξουμε τη συνθήκη  $j \neq i$  από το άθροισμα που δίνει την πυκνότητα ανταλλαγής, έχουμε:

$$\rho_i^{HF}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \rho_i(\mathbf{r}_j) + \rho_i^X(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_j \frac{\phi_i(\mathbf{r}_j)\phi_i^*(\mathbf{r}_i)\phi_j(\mathbf{r}_i)\phi_j^*(\mathbf{r}_j)}{\phi_i(\mathbf{r}_i)\phi_i^*(\mathbf{r}_i)} \quad (2.24)$$

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}_i) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j) - \rho_i^{HF}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (2.25)$$

Επομένως, με τη μέθοδο Hartree-Fock καταφέρνουμε να παραγάγουμε μια μονοσωματιδιακή εξίσωση παρόμοια με την εξίσωση Schrödinger η οποία περιλαμβάνει ως διόρθωση πρώτης τάξης την αλληλεπίδραση Coulomb του σωματιδίου (ηλεκτρονίου) με τα υπόλοιπα σωματίδια γύρω του και την αλληλεπίδραση ανταλλαγής. Φυσικά, ο όρος  $V_i^{HF}(\mathbf{r}_i)$  εξαρτάται από τις λύσεις της εξίσωσης και η εξίσωση είναι μη γραμμική. Εφόσον δεν υπάρχει κάποια προφανής επιλογή για τη λύση, η εξίσωση λύνεται αριθμητικά και επαναληπτικά. Πρέπει να αρχικοποιήσουμε τις λύσεις με κάποια δική μας επιλογή, στη συνέχεια να υπολογίσουμε τους όρους που τις περιέχουν, να λύσουμε την εξίσωση Hartree-Fock και να επαναλάβουμε τη διαδικασία έως ότου επιτευχθεί η σύγκλιση. Η μέθοδος αυτή καλείται και μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου (Self Consistent Field method ή SCF method) και ακολουθείται και σε άλλες μεθόδους επίλυσης του προβλήματος των πολλών σωμάτων, μία εκ των οποίων θα αναφερθεί στη συνέχεια.

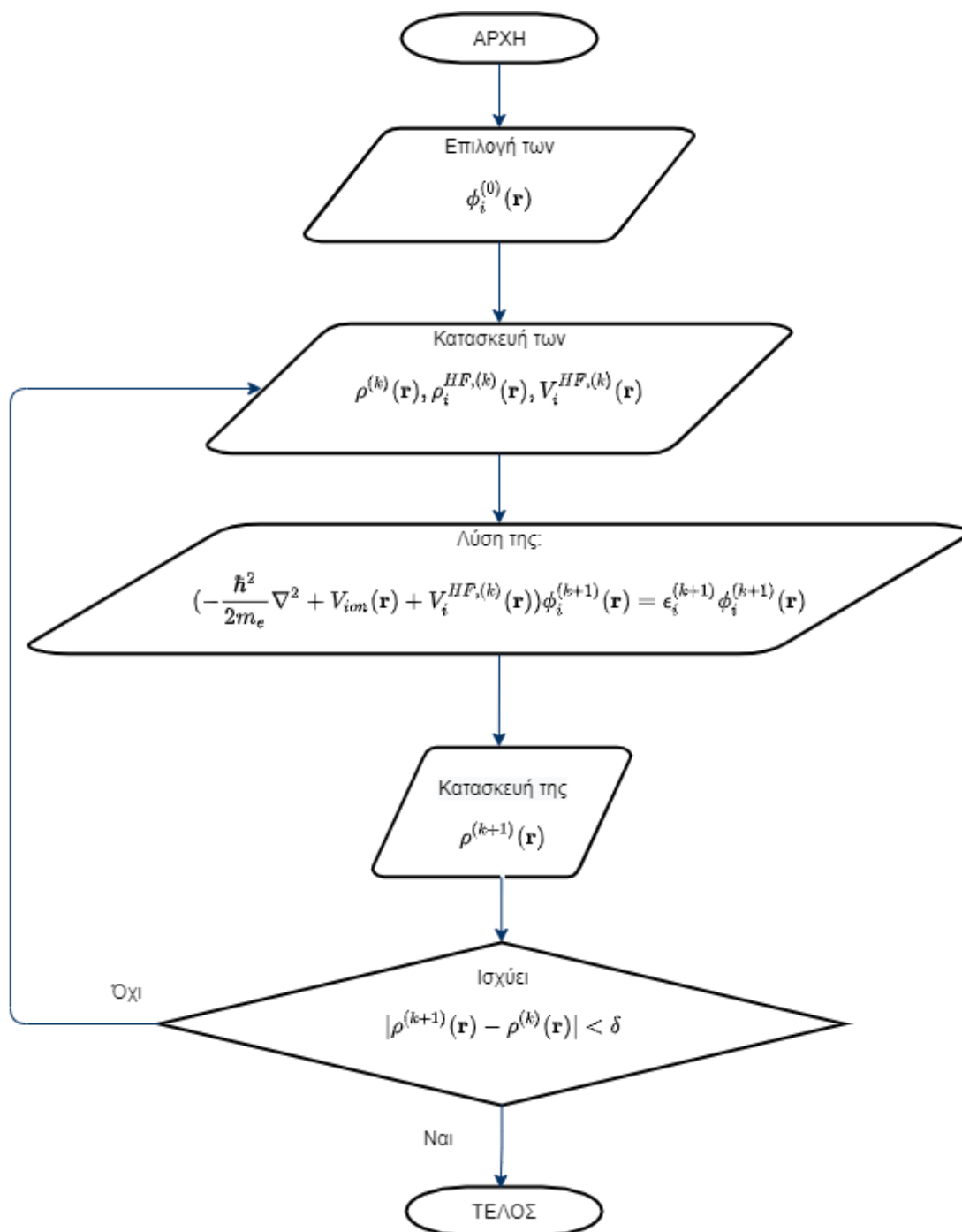
Για την αποδοτική επίλυση της εξίσωσης έχει σημασία η αρχική επιλογή των  $\phi_i^{(0)}$ , όπως συμβολίζονται και στην Εικόνα 1. Η επιλογή αυτών των συναρτήσεων καθορίζει συνήθως την ταχύτητα της σύγκλισης, η οποία θέλουμε να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη. Επιπλέον, την ταχύτητα, αλλά κυρίως την ποιότητα της σύγκλισης, καθορίζει το σφάλμα  $\delta$ .

Η μέθοδος Hartree-Fock είναι απλή στη διατύπωση, αλλά έχει σημαντικούς περιορισμούς. Το βασικότερο πρόβλημα που έχει είναι η αποτυχία να αναπαραστήσει ακριβώς τη συσχέτιση των ηλεκτρονίων. Η ορίζουσα Slater εισάγει την αλληλεπίδραση λόγω ανταλλαγής στην εξίσωση Schrödinger, αλλά κατά μέσο όρο. Υπάρχουν συσχετίσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων που εκδηλώνονται μόνο με τη χρήση μίας κυματοσυνάρτησης πολλών σωμάτων, την οποία σίγουρα δεν καλύπτει η απλή ορίζουσα Slater. Υπάρχουν και μέθοδοι που έπονται της Hartree-Fock γνωστές ως *post Hartree-Fock* οι οποίες συμπεριλαμβάνουν στην προτεινόμενη κυματοσυνάρτηση ορίζουσες Slater διεγερμένων καταστάσεων. Αν δημιουργήσουμε μία βάση με όλες αυτές τις ορίζουσες, τότε μπορούμε να προσεγγίσουμε καλύτερα την κυματοσυνάρτηση των πολλών σωμάτων. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία είναι πολύ χρονοβόρα και καθόλου αποδοτική για μεγάλα συστήματα σωμάτων, κάτι που αποτελεί ένα ακόμη μεγάλο πρόβλημα της Hartree-Fock και των συναφών μεθόδων.



Τέλος, είναι σίγουρο ότι όσο χρόνο και να χρειαστεί η επίλυση των εξισώσεων Hartree-Fock, το αποτέλεσμα θα είναι προσεγγιστικό.

Με αυτά τα προβλήματα θα αναρωτιόταν κανείς γιατί αναφέρουμε τη μέθοδο Hartree-Fock στην παρούσα εργασία. Όπως υποδεικνύεται στη βιβλιογραφία, η μέθοδος αυτή είναι μια καλή εισαγωγή στην επόμενη που θα αναφέρουμε και στην οποία βασίζεται η πλειονότητα των λογισμικών ανάλυσης των υλικών σήμερα: τη *Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας* (Density Functional Theory ή DFT). Πολλοί όροι που χρησιμοποιούνται στην Hartree-Fock θα αναφερθούν και στη θεωρία DFT.



Σχήμα 2.1: Ο επαναληπτικός αλγόριθμος επίλυσης της εξίσωσης Hartree-Fock (SCF).

## 2.4 Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας - DFT

Η θεωρία συναρτησιακού της πυκνότητας επιχειρεί να ελαττώσει την υπολογιστική πολυπλοκότητα και να δώσει τη δυνατότητα να λυθεί το πρόβλημα των πολλών σωμάτων με ένα μεγαλύτερο επίπεδο ακρίβειας. Το καθοριστικό βήμα είναι να χειριστούμε διαφορετικά τη λύση της εξίσωσης Schrödinger.

Σε αρκετά προβλήματα στη Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης εμφανίζεται συνδεδεμένη με βασικά φυσικά μεγέθη η πυκνότητα χώρου των ηλεκτρονίων. Ενδεικτικά, στην ανάλυση του αερίου των ελεύθερων ηλεκτρονίων, του ομογενούς αερίου των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων (Jellium), του μοντέλου Thomas-Fermi [37], η πυκνότητα των ηλεκτρονίων αναδεικνύεται σε βαθμό που μπορεί να «υποκαταστήσει» την κυματοσυνάρτηση. Η κυματοσυνάρτηση μας δίνει για κάθε ηλεκτρόνιο μία πυκνότητα πιθανότητας εύρεσης στον χώρο. Παρόμοια σημασία έχει και η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στον χώρο, συμβολιζόμενη με  $\rho$  προηγουμένως και με  $n(\mathbf{r})$  από εδώ και στο εξής. Αντί να πρέπει να υπολογίσουμε μία κυματοσυνάρτηση με 3N μεταβλητές για την οποία δεν έχουμε πολλές ελπίδες να την υπολογίσουμε σωστά, γιατί να μην μειώσουμε το πρόβλημα σε 3 μεταβλητές; Αρκεί να δείξουμε ότι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στον χώρο έχει κάποια σημαντική σχέση με το πρόβλημα.

Οι W. Kohn, L. Sham και P. Hohenberg στα άρθρα [38], [39] που δημοσίευσαν την περίοδο 1964-1965 απέδειξαν με δύο θεωρήματα ότι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων είναι πράγματι καθοριστικής σημασίας για το πρόβλημα των πολλών σωμάτων. Στο πρώτο θεώρημα κατοχυρώνεται η αμφιμονοσήμαντη σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας, ενώ στο δεύτερο θεώρημα αποδεικνύονται οι εξισώσεις Kohn-Sham, μονοσωματιδιακές εξισώσεις που μοιάζουν με την εξίσωση (2.9), αλλά περιλαμβάνουν πρόσθετους όρους για να αναπληρώσουν τις αλληλεπιδράσεις συσχέτισης.

**Θεώρημα 1:** Η πυκνότητα  $n(\mathbf{r})$  ενός συστήματος ηλεκτρονίων αντιστοιχεί μονοσήμαντα στο εξωτερικό ως προς αυτά δυναμικό  $V(\mathbf{r})$ .

Απόδειξη [40]: Ας θεωρήσουμε ότι υπάρχει και άλλο δυναμικό  $V'(\mathbf{r})$  που διαφέρει από το  $V(\mathbf{r})$  με μη τετριμμένο τρόπο και το οποίο δημιουργεί την ίδια πυκνότητα ηλεκτρονίων  $n(\mathbf{r})$  στον χώρο και έστω ότι η ιδιοσυνάρτηση ελάχιστης ενέργειας της καινούργιας Χαμιλτονιανής  $\mathcal{H}'$  είναι η  $\Psi'$ . Τότε μπορούμε να γράψουμε τις ενέργειες των συστημάτων:

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (2.26)$$

$$E' = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.27)$$

Επειδή η  $E$  είναι η ελάχιστη ενέργεια για τη Χαμιλτονιανή  $\mathcal{H}$ , θα ισχύει:

$$\begin{aligned} E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle &< \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathcal{H} + V' - V' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathcal{H}' + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \quad (2.28) \end{aligned}$$

Όμοια, αν ξεκινήσουμε από την  $E'$ , θα καταλήξουμε στην εξής ανισότητα:

$$E' < E - \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \quad (2.29)$$

Προσθέτοντας κατά μέλη τις (2.28) και (2.29) λαμβάνουμε την αντίφαση:

$$E + E' < E + E' \quad (2.30)$$

Επομένως, δεν μπορεί παρά να μην ισχύει η υπόθεση ότι υπάρχει  $V'(\mathbf{r})$ .

□

Αυτό το αποτέλεσμα μας οδηγεί να συμπεράνουμε ότι το δυναμικό  $V(\mathbf{r})$  καθορίζει μονοσήμαντα την πυκνότητα  $n(\mathbf{r})$ . Προφανώς, η πυκνότητα καθορίζει το δυναμικό μονοσήμαντα εφόσον αυτό απαρτίζεται από τους όρους των «ακίνητων» ιόντων, των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων και, ενδεχομένως, κάποιων διορθώσεων οι οποίες είναι εξαρτώμενες από την πυκνότητα. Επομένως, υπάρχει αμφιμονοσήμαντη σχέση μεταξύ πυκνότητας και δυναμικού. Όμως υπάρχει αμφιμονοσήμαντη σχέση μεταξύ δυναμικού και Χαμιλτονιανής και αμφιμονοσήμαντη σχέση μεταξύ Χαμιλτονιανής και ιδιοσυνάρτησης ελάχιστης ενέργειας. Συνεπώς, υπάρχει αμφιμονοσήμαντη σχέση μεταξύ ελάχιστης ενέργειας και της πυκνότητας. Αυτή είναι η πρόταση στην οποία στηρίζεται το όνομα της θεωρίας και την οποία διατυπώνει το δεύτερο θεώρημα:

**Θεώρημα 2:** Η ελάχιστη ενέργεια του συστήματος είναι συναρτησιακό της πυκνότητας και μπορεί να βρεθεί με μεταβολές ως προς την πυκνότητα.

$$E = E[n] \quad (2.31)$$

Μάλιστα, μπορούμε να γράψουμε ακριβώς με τι ισούται το συναρτησιακό αυτό, αν ορίσουμε πρώτα την πυκνότητα και τους πίνακες πυκνότητας ενός και δύο σωματιδίων:

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.32)$$

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.33)$$

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.34)$$

Η  $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}')$  καλείται και pair-correlation function και δείχνει την πιθανότητα να βρεθούν δύο ηλεκτρόνια στις θέσεις  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  ταυτόχρονα. Με αυτούς τους ορισμούς μπορούμε να γράψουμε το συναρτησιακό της ενέργειας ως:

$$E[n(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \iint \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int V(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

Η σχέση της ενέργειας με την πυκνότητα δεν είναι άμεση στη σχέση (2.35). Επιπλέον, τα θεωρήματα δεν υποδεικνύουν κάποια μέθοδο να προσδιορίσουμε την ενέργεια ή την πυκνότητα. Η ιδέα που εισήγαγαν οι W. Kohn και L. Sham για να προσφέρουν κάποια λύση στο πρόβλημα ήταν η εξής: Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα σωματίδια δεν αλληλεπιδρούν, όπως στην προσέγγιση Hartree-Fock, αλλά δεν είναι απαραίτητο ότι τα σωματίδια αυτά είναι τα ηλεκτρόνια που μελετούμε. Οι επιπλέον

αλληλεπιδράσεις που δεν αποτυπώνονται σε αυτή την προσέγγιση (διότι, αν κάνουμε αυτή την παραδοχή χωρίς καμία άλλη προσθήκη, έχουμε την προσέγγιση Hartree-Fock) προστίθενται στη Χαμιλτονιανή ρητά ως συναρτήσεις της πυκνότητας. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε ξανά τροχιακά «φανταστικών» σωματιδίων και να γράψουμε τις προηγούμενες πυκνότητες ως:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}') \quad (2.37)$$

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} [n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') - |\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2] \quad (2.38)$$

Με αυτές τις συναρτήσεις, είμαστε σε θέση να γράψουμε το συναρτησιακό της ενέργειας:

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 | \phi_i \rangle + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (2.39)$$

Αυτό είναι το συναρτησιακό που επιχειρούμε να ελαχιστοποιήσουμε με μεταβολές της πυκνότητας. Αν θεωρήσουμε μεταβολές:

$$\delta n(\mathbf{r}) = \delta \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

με τον περιορισμό να παραμένει σταθερός ο αριθμός των σωματιδίων:

$$\int \delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (2.41)$$

θα έχουμε για τη μεταβολή του συναρτησιακού:

$$\delta E - \epsilon_i \int \delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (2.42)$$

$$\Rightarrow \langle \delta \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 | \phi_i \rangle + \int V(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + 2\frac{e^2}{2} \iint \frac{\delta n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \epsilon_i \int \delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

$$\Rightarrow \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

Οι εξισώσεις (2.44) είναι οι μονο-σωματιδιακές εξισώσεις *Kohn-Sham* και οι λύσεις της  $\phi_i$  τα *τροχιακά Kohn-Sham*. Η μέθοδος των *Kohn-Sham* αποτελεί την πιο δημοφιλή εκδοχή της DFT.

Προτού περιγράψουμε έναν τρόπο λύσης της (2.44), είναι θεμιτό να διακρίνουμε τους όρους και να τους ομαδοποιήσουμε. Ο πρώτος όρος της παρένθεσης, αυτός με τη δεύτερη παράγωγο, είναι ο όρος της κινητικής ενέργειας. Ο δεύτερος όρος

της παρένθεσης είναι το δυναμικό που προέρχεται από τα ακίνητα ιόντα, όπως είναι σύμφωνο με την προσέγγιση Born-Oppenheimer. Ο τρίτος όρος είναι το δυναμικό Hartree όπως ακριβώς ορίζεται στην μέθοδο Hartree-Fock και δείχνει την μέση τιμή της αλληλεπίδρασης Coulomb του νέφους των ηλεκτρονίων με το σωματίδιο στο οποίο αναφέρεται το κάθε τροχιακό (προσέγγιση μέσου πεδίου). Ο τέταρτος όρος είναι το δυναμικό αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής-συσχέτισης και ο δείκτης XC παραπέμπει στην αγγλική ορολογία eXchange-Correlation. Συνοψίζοντας, μπορούμε να επαναδιατυπώσουμε την εξίσωση με τους όρους που αναφέραμε:

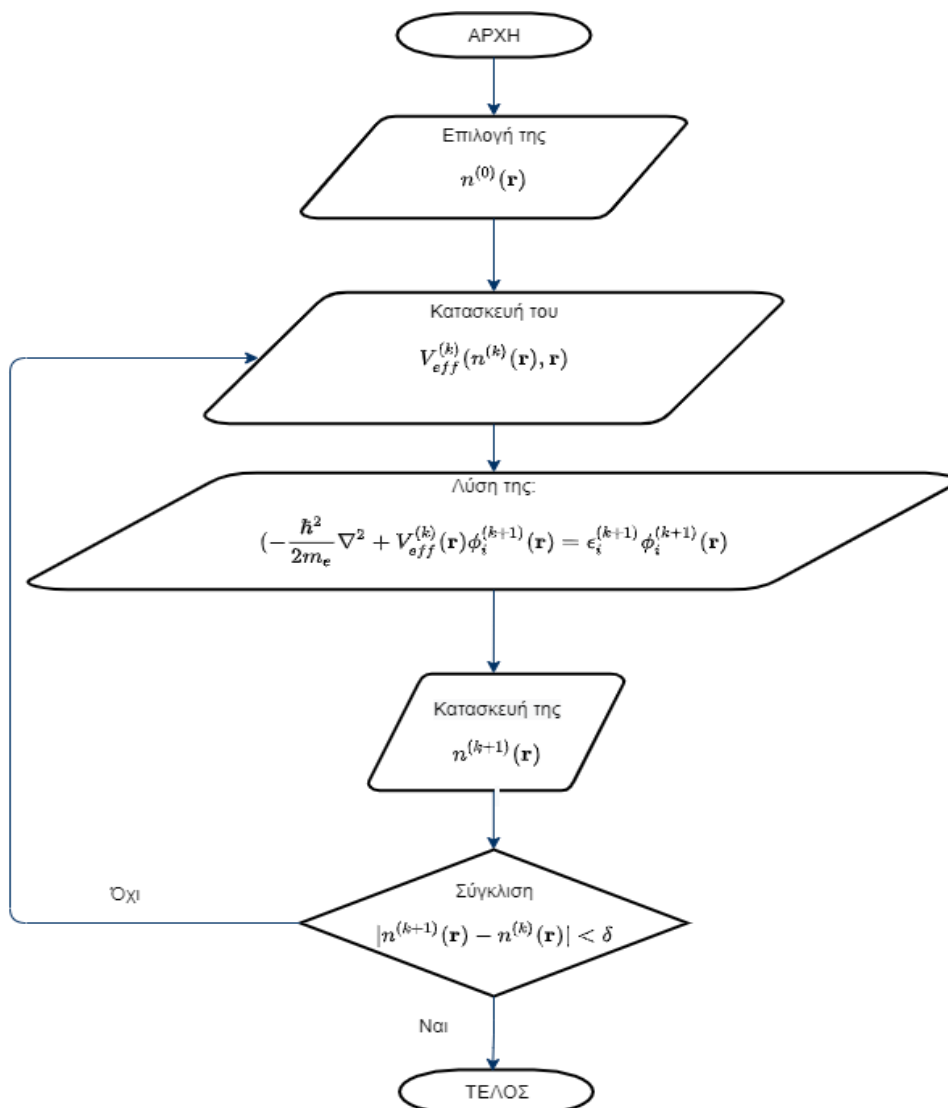
$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(n(\mathbf{r}), \mathbf{r}) + V_{XC}(n(\mathbf{r}), \mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.45)$$

Στην παραπάνω εξίσωση συχνά ομαδοποιούνται οι όροι του δυναμικού σε έναν που καλείται *ενεργό δυναμικό* και συμβολίζεται με  $V_{eff}(n(\mathbf{r}), \mathbf{r})$  και όλη η μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή για την εξίσωση συμβολίζεται ως  $\mathcal{H}^{sp}$ , όπου το sp στον εκθέτη παραπέμπει στην αγγλική ορολογία single-particle. Έτσι, οι εξισώσεις Kohn-Sham γράφονται συνοπτικά:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{eff}(n(\mathbf{r}), \mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

Για να επιλύσουμε τη (2.46), χρειάζεται να υιοθετήσουμε την επαναληπτική διαδικασία του αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF) όπως αναφέραμε και στη μέθοδο Hartree-Fock. Πρέπει να μαντέψουμε μία αρχική πυκνότητα ώστε να ξεκινήσει ο υπολογισμός. Με αυτή υπολογίζουμε το ενεργό δυναμικό ως συνάρτηση στον χώρο και μπορούμε να εξαγάγουμε τα τροχιακά των φανταστικών μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Μέσω των τροχιακών μπορούμε να υπολογίσουμε τη νέα πυκνότητα και να συγκρίνουμε με την προηγούμενη. Αν απέχουν πολύ κατά μέτρο σημαίνει ότι οι λύσεις δεν είναι συνεπείς και πρέπει να επαναλάβουμε τη διαδικασία έως ότου επιτύχουμε τη σύγκλιση. Το διάγραμμα ροής φαίνεται στο Σχήμα 2.2.

Υπάρχει ένα σημαντικό πρόβλημα που αποκρύψαμε εσκεμμένα. Ο όρος του ενεργού δυναμικού περιέχει και το δυναμικό αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής-συσχέτισης  $V_{XC}$  το οποίο δεν μπορεί να υπολογιστεί επακριβώς. Από τη στιγμή που δεχτήκαμε ότι έχουμε να κάνουμε με φανταστικά μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια, είμαστε καταδικασμένοι να μην μπορούμε να γνωρίζουμε περισσότερα από το δυναμικό ανταλλαγής, όπως στη μέθοδο Hartree-Fock. Οι αλληλεπιδράσεις που οφείλονται στη φύση του προβλήματος των πολλών σωμάτων εξακολουθούν να είναι κρυφές λόγω της αδυναμίας μας να μαντέψουμε τις ιδιοσυναρτήσεις της Χαμιλτονιανής όταν αυτή περιέχει το δυναμικό αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων. Επομένως, για το  $V_{XC}$  μπορούμε να κάνουμε μόνο υποθέσεις οι οποίες δεν ξέρουμε αν θα αποδώσουν σωστά τη συμπεριφορά των πολλών σωμάτων και δεν ξέρουμε και πόσο γρήγορα θα συγκλίνει ο αλγόριθμος SCF με αυτή την επιλογή. Ωστόσο, υπάρχει αρκετή συστηματική δουλειά στην εύρεση των  $V_{XC}$  η οποία έχει καταστήσει την DFT την πιο αποδοτική και ακριβή υπολογιστική θεωρία στα υλικά.



Σχήμα 2.2: Ο επαναληπτικός αλγόριθμος επίλυσης των εξισώσεων Kohn-Sham (SCF)

Αν και το πρόβλημα της εύρεσης ακριβούς μορφής για το δυναμικό είναι ακόμη ανοιχτό, έχουν καθιερωθεί πλέον μερικά δυναμικά τα οποία βγάζουν αποτελέσματα εξαιρετικά συμβατά με το πείραμα. Ωστόσο, τα πρώτα δυναμικά που προτάθηκαν ξεκινούσαν από απλές ιδέες.

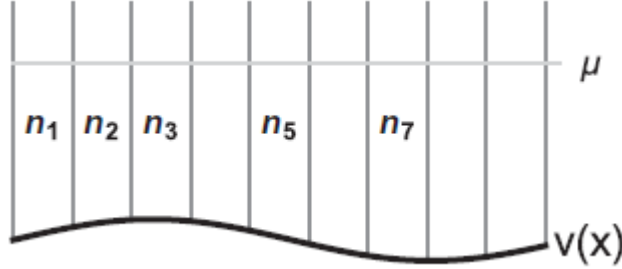
### 2.4.1 LDA (Local Density Approximation)

Επιστρέφοντας πίσω στις απλές σκέψεις περί της εύρεσης ενός ικανοποιητικού συναρτησιακού ανταλλαγής-συσχέτισης είναι φυσικό να στραφούμε ξανά σε μία απλή περίπτωση προβλήματος πολλών σωμάτων. Μια τέτοια περίπτωση είναι το Jellium, το ελεύθερο αέριο των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Σε αυτό το μοντέλο δεν υπάρχει δυναμικό ιόντων να λάβουμε υπόψιν κατά την επίλυση των εξισώσεων. Σύμφωνα με την προσέγγιση Hartree-Fock, η ενέργεια ανταλλαγής μπορεί να υπολογιστεί [41] και είναι ίση με:

$$E_X = -\frac{3}{4} \frac{e^2}{\pi} k_F N \quad (2.47)$$

όπου  $k_F$  είναι το μήκος του κυματανύσματος<sup>5</sup> Fermi και  $N$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Δεδομένου ότι γνωρίζουμε το  $k_F$  συναρτήσει της πυκνότητας<sup>6</sup>, μπορούμε να εξαγάγουμε την ενέργεια ως συναρτησιακό της πυκνότητας:

$$E_X[n] = -\frac{3}{4} \frac{e^2}{\pi} \int k_F n d\mathbf{r} = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n^{\frac{1}{3}} n d\mathbf{r} \quad (2.48)$$



Σχήμα 2.3: Η θεώρηση των Thomas-Fermi όπως περιγράφεται στο [41]. Το  $v(x)$  είναι το δυναμικό των ιόντων, το  $\mu$  είναι το χημικό δυναμικό, δηλαδή η μέγιστη ενέργεια την οποία έχουν τα ηλεκτρόνια και  $n_i$  οι κατά μέρος σταθερές πυκνότητες.

Η προσέγγιση LDA χρησιμοποιεί τον τύπο ως δεδομένο και υποτίθεται ότι η πυκνότητα δεν είναι σταθερή, αλλά χωρική συνάρτηση. Η ιδέα προήλθε από το μοντέλο Thomas-Fermi [37] το οποίο είναι πρόδρομος της DFT και σύμφωνα με το οποίο μπορούμε να προσεγγίσουμε το σύστημα των ηλεκτρονίων υπό ένα δυναμικό ιόντων αν διαμερίσουμε τον χώρο σε αρκετά μικρά μέρη όγκου  $d\mathbf{r}$  και θεωρήσουμε ότι σε εκείνο το χωρίο η πυκνότητα είναι περίπου σταθερή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.

Επομένως, ορίζουμε την ενέργεια ανταλλαγής και το καθαρό δυναμικό ανταλλαγής ως συναρτησιακά της πυκνότητας:

$$E_X[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_X[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.49)$$

$$\epsilon_X[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.50)$$

Έτσι μπορούμε να καταλήξουμε σε μία αναλυτική έκφραση για το δυναμικό ανταλλαγής που εμφανίζεται στην (2.15) που είναι ίσο με:

$$\begin{aligned} V_{XC}(n(\mathbf{r}), \mathbf{r}) &= V_X(n(\mathbf{r}), \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial}{\partial n(\mathbf{r})} [\epsilon_X[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r})] \\ &= \frac{4}{3} \epsilon_X[n(\mathbf{r})] \quad (2.51) \end{aligned}$$

<sup>5</sup> Το κυματάνυσμα εδώ προέκυψε επειδή στη λύση του προβλήματος παραδεχόμαστε ότι τα τροχιακά που χρησιμοποιούμε είναι επίπεδα κύματα. Περισσότερη ανάλυση θα δοθεί στο Κεφάλαιο 3.

<sup>6</sup>  $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$

$$\Rightarrow V_X(n(\mathbf{r}), \mathbf{r}) = -e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.52)$$

Έχοντας το δυναμικό αυτό μπορούμε να λύσουμε τις εξισώσεις Kohn-Sham και να λάβουμε υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής. Σε παρόμοιο αποτέλεσμα είχε καταλήξει και ο Slater μέσω της θεωρίας Hartree-Fock κάνοντας κάποιες παραδοχές. Η εξάρτηση του δυναμικού από τον όρο  $n(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}$  είναι χαρακτηριστική της αλληλεπίδρασης της ανταλλαγής. Ωστόσο, το πρόβλημα της συσχέτισης δεν λύθηκε με αυτή την επιλογή.

Για να υπερβούμε προσωρινά το εμπόδιο, μπορούμε να δοκιμάσουμε να προσθέσουμε κάποιους διορθωτικούς όρους [42], [43] οδηγούμενοι στη μορφή:

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \int (\epsilon_X[n(\mathbf{r})] + \epsilon_{cor}[n(\mathbf{r})])n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Η σχέση που έχει η  $\epsilon_{cor}[n(\mathbf{r})]$  με την πυκνότητα ποικίλλει, αλλά συνήθως προκύπτει ως κάποια επέκταση των δυνάμεων του  $n(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}$  με συντελεστές οι οποίοι προκύπτουν αριθμητικά προσπαθώντας να συμβαδίσουν είτε με σχετικά απλά μοντέλα, όπως το Jellium [44], είτε με το πείραμα.

Το θεμελιώδες πρόβλημα της θεώρησης αυτής είναι ότι είναι τοπική (local όπως υποδεικνύει και το όνομα). Λαμβάνονται υπόψιν μόνο οι αλληλεπιδράσεις που έχει τοπικά κάθε σωματίδιο χωρίς να εμπλέκονται πιο μακρινές αλληλεπιδράσεις και αλληλεπιδράσεις που οφείλονται στις ταχύτητες ή τις επιταχύνσεις των ηλεκτρονίων. Όπως σε ένα ανάπτυγμα Taylor χρειαζόμαστε όσο το δυνατόν μεγαλύτερης τάξης όρους για να περιγράψουμε καλά την εν λόγω συνάρτηση, έτσι και στην περίπτωση που προσπαθούμε να ανακαλύψουμε τις ιδιότητες της αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων θεωρώντας όμως ισοδύναμα μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια τα οποία «αισθάνονται» τις συνέπειές της σαν δυναμικό στο υπόβαθρο, πρέπει να συμπεριλάβουμε στη μελέτη όσο το δυνατόν πιο αναλυτική πληροφορία γίνεται για την εξέλιξη των καταστάσεων των σωματιδίων αυτών.

Τέλος, η ίδια ανάλυση γίνεται και σε συστήματα όπου συνυπολογίζουμε το spin στο πρόβλημα. Η μοναδική αλλαγή που πρέπει να συμπεριλάβουμε είναι ότι τα συναρτησιακά πρέπει να εξαρτώνται τόσο από την πυκνότητα των spin-up (σπιν πάνω) όσο και των spin-down (σπιν κάτω) σωματιδίων:

$$E_X[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] = \int (\epsilon_X[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] + \epsilon_{cor}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})])n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Τότε η θεώρηση καλείται LSDA (Local Spin Density Approximation).

## 2.4.2 GGA (Generalized Gradient Approximation)

Όπως προαναφέραμε, για να ξεπεράσουμε τον περιορισμό που έχουμε εξαιτίας της τοπικής προσέγγισης, πρέπει να συμπεριλάβουμε και τις μεταβολές στις θέσεις των σωματιδίων, ώστε να καλύψουμε όσο καλύτερα γίνεται τη συσχέτισή τους. Η προσέγγιση GGA είναι το πρώτο βήμα προς αυτή την κατεύθυνση.



Τα GGA συναρτησιακά έχουν τη μορφή (συμπεριλαμβανομένων και των spin):

$$E_{XC}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), \nabla n^\uparrow(\mathbf{r}), \nabla n^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), \nabla n^\uparrow(\mathbf{r}), \nabla n^\downarrow(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Η βάση στην οποία δημιουργούνται αυτά τα συναρτησιακά είναι η επέκταση του εύρους αλληλεπίδρασης του ηλεκτρονίου με την *οπή ανταλλαγής-συσχέτισης* (exchange-correlation hole). Οι κινήσεις που πραγματοποιεί το νέφος των ηλεκτρονίων γύρω από ένα συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο έχουν ως αποτέλεσμα να μειώνουν την ενέργεια που υπολογίζουμε με την LSDA προσέγγιση. Μπορούμε να ερμηνεύσουμε το φαινόμενο αυτό ως ένα εικονικό θετικό φορτίο (οπή) το οποίο δημιουργείται από τη συλλογική συμπεριφορά του νέφους των ηλεκτρονίων. Έτσι δημιουργείται ο όρος exchange-correlation hole. Αυτή η αλληλεπίδραση έχει ένα πεπερασμένο εύρος το οποίο συνοδεύει και κάθε διαφορετικό συναρτησιακό που υπάρχει στη βιβλιογραφία. Για να καλυφθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος, απαιτείται η καλύτερη δυνατή επέκταση της συνάρτησης της πυκνότητας με τη βοήθεια της βαθμίδας  $\nabla n(\mathbf{r})$ .

Ενδεικτικά, κάποια από τα συναρτησιακά που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής: Perdew-Wang 91 (PW91) [45], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [46], Armiento-Mattson (AM05) [47], BEEF [48] κ.α. Γι' αυτό και επιλέγονται συγκεκριμένα συναρτησιακά ανάλογα με τον σκοπό που έχει κάποιος λύνοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham (2.15).

Σε αυτή την εργασία το συναρτησιακό που χρησιμοποιήθηκε κατά κύριο λόγο είναι το PBE. Το PBE δομείται ως εξής:

$$E_C^{PBE}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \left( \epsilon_C^{unif}(r_S, \zeta) + H(r_S, \zeta, t) \right) ndr$$

όπου ισχύει  $n = \frac{3}{4\pi r_S^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ ,  $\zeta = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}$ ,  $t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_S n}$ ,  $\phi(\zeta) = \frac{[(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]}{2}$ ,  $k_S = \sqrt{4k_F/\pi\alpha_0}$ . Το  $\epsilon_C^{unif}$  είναι η ενέργεια συσχέτισης για το ομοιόμορφο αέριο ηλεκτρονίων ενώ η  $H$  είναι η διόρθωση:

$$H = \frac{e^2}{\alpha_0} \gamma \phi^3 \ln \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right)$$

με:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left( \exp \left( - \frac{\epsilon_C^{unif}}{\gamma \phi^3 e^2 / \alpha_0} \right) - 1 \right)^{-1}$$

και  $\beta, \gamma$  είναι παράμετροι που επιλέγονται ανάλογα με τα δεδομένα ή εμπειρικά. Το μέρος της ανταλλαγής δίνεται από:

$$E_X^{PBE}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \left( \epsilon_X^{unif}(n) + F_X(s) \right) ndr$$

όπου  $\epsilon_X^{unif}(n) = -\frac{3e^2 k_F}{4\pi}$  η ενέργεια ανταλλαγής για το ομοιόμορφο αέριο ηλεκτρονίων και  $F_X(s)$  η διόρθωση που ορίζεται ως:

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}$$

και  $\kappa$  είναι παράμετρος που επιλέγεται ομοίως με τις υπόλοιπες. Για παράδειγμα, το συγκεκριμένο συναρτησιακό είναι μία βελτίωση του PW91 ως προς την μη τοπικότητα, την ακρίβεια και την απλότητα στην επιλογή των παραμέτρων.

### 2.4.3 meta-GGA (meta - Generalized Gradient Approximation)

Το επόμενο βήμα είναι να επεκτείνουμε την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων περιλαμβάνοντας και δεύτερες παραγώγους της πυκνότητας (Λαπλασιανή). Τα συναρτησιακά metaGGA ορίζονται παρακάτω [49]–[51]:

$$E_{XC}[n^\uparrow, n^\downarrow, ] = \int \epsilon_{XC}[n^\uparrow, n^\downarrow, \nabla n^\uparrow, \nabla n^\downarrow, \tau^\uparrow, \tau^\downarrow, \nabla^2 n^\uparrow, \nabla^2 n^\downarrow] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

όπου:

$$\tau^{\uparrow, \downarrow} = \sum_k |\nabla \psi_{k\uparrow, \downarrow}|^2$$

Μερικά από τα συναρτησιακά που χρησιμοποιούνται είναι τα: TPSS [50] Minnesota Functionals (M+version, π.χ. M06-L) [47].

### 2.4.4 Υβριδικά συναρτησιακά (Hybrid Functionals)

Υπάρχουν εκδόσεις συναρτησιακών που αναμειγνύουν διάφορα είδη συναρτησιακών με διαφορετικούς σκοπούς, γι' αυτό και καλούνται υβριδικά. Συνήθως κρατούν τον όρο ανταλλαγής από τη μέθοδο Hartree-Fock και προσθέτουν κάποιον συνδυασμό από άλλα γνωστά συναρτησιακά ανταλλαγής-συσχέτισης.

Μερικά από αυτά είναι:

- **B3LYP (Becke, 3-parameter [52], Lee-Yang-Parr)**

Το συναρτησιακό αυτό δομείται ως εξής:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + \alpha_0 (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + \alpha_X (E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + \alpha_C (E_C^{GGA} - E_C^{LDA})$$

Οι 3 παράμετροι έχουν συγκεκριμένες τιμές:  $\alpha_0 = 0.2$ ,  $\alpha_X = 0.72$ ,  $\alpha_C = 0.81$ , τα GGA συναρτησιακά προέρχονται από το συναρτησιακό Becke 88 [53] και το συναρτησιακό Lee-Yang-Parr [54], το LDA ανταλλαγής είναι αυτό που εξηγάγαμε και στην αντίστοιχη υποενότητα και το LDA συσχέτισης είναι η προσέγγιση των Vosko, Wilk, Nusair για το συναρτησιακό συσχέτισης μέσω της προσέγγισης LDA [55].

- **PBE0**

Το συναρτησιακό αυτό στηρίζεται αμιγώς στο PBE και το HF [56]:

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} + \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE}$$

- **HSE**

Το συναρτησιακό αυτό μοιάζει με το PBE0, αλλά ρυθμίζει το εύρος της αλληλεπίδρασης ανάλογα με την παράμετρο που θα επιλεγθεί. Ένας από τους σκοπούς του είναι να καταστήσει το πρόβλημα υπολογισμού πιο αποδοτικό:

$$E_{XC}^{\omega PBEh} = \alpha E_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}$$

όπου  $\alpha$  είναι η παράμετρος ανάμιξης,  $\omega$  η παράμετρος που ρυθμίζει πόσο μικρό είναι το εύρος της αλληλεπίδραση που λαμβάνει υπόψιν το συναρτησιακό,  $E_X^{HF,SR}(\omega)$  το συναρτησιακό ανταλλαγής Hartree-Fock κοντινής απόστασης,  $E_X^{PBE,SR}(\omega)$  και  $E_X^{PBE,LR}(\omega)$  τα συναρτησιακά ανταλλαγής κοντινής και μακρινής απόστασης αντίστοιχα,  $E_C^{PBE}$  το συναρτησιακό συσχέτισης PBE [57].



# Κεφάλαιο 3

## 3 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

### 3.1 Θεώρημα Bloch

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάσαμε κάποιες από τις μεθόδους που έχουν εφαρμοστεί για την επίλυση του προβλήματος πολλών σωμάτων. Η αδυναμία μας να βρούμε αναλυτική κυματοσυνάρτηση πολλών σωμάτων μας οδηγεί στην εύρεση μονοσωματιδιακών εξισώσεων, τις οποίες μπορούμε να επιλύσουμε καλύτερα υπολογιστικά. Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγράψουμε τη διαδικασία που ακολουθείται για την επίλυση τόσο των εξισώσεων Kohn-Sham (2.46), όσο και οποιονδήποτε άλλων μονο-σωματιδιακών εξισώσεων.

Αρχικά, πρέπει να εκμεταλλευτούμε κάποια συμμετρία για να απλοποιηθεί το πρόβλημα. Συνήθως, τα στερεά που μελετούμε δημιουργούν κρυσταλλικές δομές στον χώρο. Μολονότι υπάρχουν και τα άμορφα υλικά, η ανάλυση για τα κρυσταλλικά είναι ο αναπόφευκτος συμβιβασμός που κάνουμε, ο οποίος μας παρέχει αρκετά εργαλεία ώστε να μελετήσουμε και οποιοδήποτε άλλο υλικό μας ενδιαφέρει.

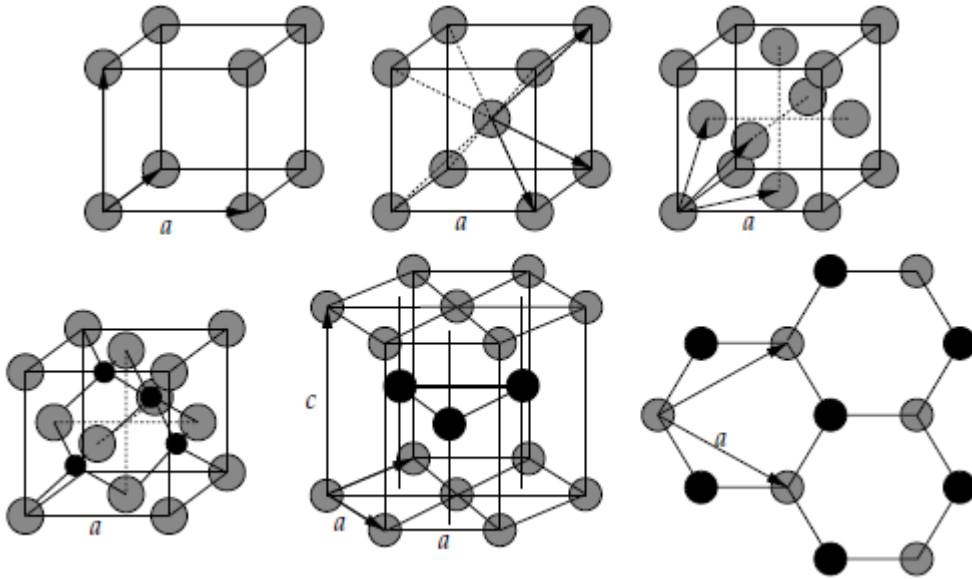
Τα κρυσταλλικά υλικά διατάσσονται στον χώρο σε *κρυσταλλικά πλέγματα*, γνωστά και ως *πλέγματα Bravais*. Για να ορίσουμε ένα *πλέγμα Bravais* στον χώρο, χρειαζόμαστε μία δομική μονάδα χώρου η οποία επαναλαμβάνεται περιοδικά χωρίς κενά και επικαλύψεις, την οποία καλούμε *μοναδιαία κυψελίδα (unit cell)*, και τρία διανύσματα  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , τα οποία αποτελούν βάση ώστε η περιοδικές μετατοπίσεις της κυψελίδας προς όλους τους ακεραίους γραμμικούς συνδυασμούς τους:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

να παράγουν το υλικό στον χώρο. Φυσικά, αυτή η περιγραφή υπονοεί ότι το υλικό καλύπτει όλο τον χώρο, το οποίο δεν ισχύει στην πραγματικότητα. Ωστόσο, όταν μελετούμε κρυσταλλικά στερεά τα οποία έχουν αριθμό κυψελίδων της τάξης του  $10^{23}$ , είναι εύλογο να θεωρήσουμε ότι σε επίπεδο κυψελίδας το υλικό καταλαμβάνει σχεδόν «άπειρο» χώρο. Επιπλέον, μία διαφοροποίηση που γίνεται στον ορισμό των κυψελίδων έγκειται στο αν είναι οι μικρότερες δυνατές. Αυτό το ερώτημα αφορά και στα διανύσματα του *πλέγματος Bravais*, τα οποία αποτελούν τις ακμές της κυψελίδας. Δηλαδή, αναρωτιόμαστε αν είναι οι καλύτερες δυνατές επιλογές για την αναπαράσταση του πλέγματος ή υπάρχουν κάποιες που κάνουν την κυψελίδα πιο μικρή. Η μικρότερη δυνατή κυψελίδα καλείται *θεμελιώδης κυψελίδα (primitive cell)*, ενώ κάθε άλλη καλείται *συμβατική κυψελίδα (conventional cell)*. Τέλος, καλούμε τα μήκη των διανυσμάτων  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  ως *παραμέτρους πλέγματος (lattice parameters)*. Μερικά είδη θεμελιωδών κυψελίδων φαίνονται στο Σχήμα 3.1

Όπως αναφέραμε και στην αρχή του προηγούμενου κεφαλαίου, τα άτομα στα στερεά δημιουργούν ένα δυναμικό πάνω στο οποίο εδράζουν τα ηλεκτρόνια. Όταν τα άτομα δημιουργούν ένα κρυσταλλικό στερεό, διατάσσονται περιοδικά στον χώρο, συνεπώς το δυναμικό θα έχει την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais.

Lattice	$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{a}_3$	$\mathbf{t}_2$	$c/a$	$d_{NN}$
Cubic	$(a, 0, 0)$	$(0, a, 0)$	$(0, 0, a)$			$a$
BCC	$(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2})$	$(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2})$	$(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$			$\frac{a\sqrt{3}}{2}$
FCC	$(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$	$(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2})$	$(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$			$\frac{a}{\sqrt{2}}$
Diamond	$(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$	$(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2})$	$(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$	$(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$		$\frac{a}{4\sqrt{3}}$
HCP	$(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0)$	$(\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2}, 0)$	$(0, 0, c)$	$(\frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{c}{2})$	$\sqrt{\frac{8}{3}}$	$\frac{a}{\sqrt{3}}$
Graphite	$(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0)$	$(\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2}, 0)$		$(\frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, 0)$		$\frac{a}{\sqrt{3}}$



Σχήμα 3.1: Μερικά είδη θεμελιωδών κυψελίδων, όπως φαίνονται στο [40]. Στην πάνω σειρά: το 1<sup>ο</sup> συνιστά κυβικό πλέγμα (Cubic), το 2<sup>ο</sup> συνιστά χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (BCC), το 3<sup>ο</sup> συνιστά εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (FCC). Στην κάτω σειρά: το 1<sup>ο</sup> συνιστά το πλέγμα του διαμαντιού (FCC με βάση), το 2<sup>ο</sup> συνιστά εξαγωνικό (HCP), το 3<sup>ο</sup> είναι η δομή του γραφίτη.

Η περιοδικότητα του δυναμικού στο πλέγμα Bravais μας επιτρέπει να την αναπτύξουμε κατά Fourier:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

και λόγω της περιοδικότητας στο πλέγμα, για τα διανύσματα  $\mathbf{R}$  του πλέγματος ισχύει:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{G}} a(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = V(\mathbf{r}) \Rightarrow e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1 \Rightarrow \mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m, \quad m \in \mathbb{Z}$$

Αν θεωρήσουμε  $\mathbf{G} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3$ ,  $x_1, x_2, x_3 \in \mathbb{Z}$  και τα  $\mathbf{b}_i$  ικανοποιούν τη σχέση:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (3.1)$$

τότε μπορούμε να εκφράσουμε όλα τα διανύσματα  $\mathbf{G}$ . Τα διανύσματα  $\mathbf{b}_i$  μπορούν να επιλεγθούν ως:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega_{UC}}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega_{UC}}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega_{UC}} \quad (3.2)$$

όπου  $\Omega_{UC} = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|$  είναι ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας (unit cell). Επίσης, έχουμε δημιουργήσει ένα πλέγμα διανυσμάτων  $\mathbf{G}$  αντίστοιχο με το πλέγμα Bravais, μόνο που τα  $\mathbf{b}_i$  έχουν αντίστροφες μονάδες από ότι τα  $\mathbf{a}_i$  ( $\mathbf{a}_i \rightarrow \mathbf{m}$ ,  $\mathbf{b}_i \rightarrow \mathbf{m}^{-1}$ ). Ο χώρος που ορίζεται από τα διανύσματα αυτά είναι ιδιαίτερος χώρος για το πρόβλημα που μελετούμε και καλείται *αντίστροφος* ή *ανάστροφος χώρος* (*reciprocal space*). Ο αντίστροφος χώρος διαφέρει στο σχήμα με το πλέγμα Bravais, το οποίο καλούμε και *ευθύ χώρο*, σε αντιδιαστολή με τον αντίστροφό του.

Επιστρέφοντας στην επίλυση της εξίσωσης (2.15), η περιοδικότητα αναφέρεται ειδικά στο δυναμικό το οποίο αισθάνεται ένα και μοναδικό ηλεκτρόνιο. Αν θυμηθούμε την εξίσωση (2.3), η Χαμιλτονιανή ήταν συνάρτηση των θέσεων όλων των ηλεκτρονίων, επομένως η περιοδικότητα πρέπει να οριστεί διαφορετικά σε αυτή την περίπτωση. Όμως, οι εξισώσεις Kohn-Sham είναι μονο-σωματιδιακές και δεν αναφέρονται στα ηλεκτρόνια, αλλά σε συλλογικές τους κινήσεις (quasiparticles). Πριν δείξουμε ότι το ενεργό δυναμικό στην εξίσωση (2.15) είναι περιοδικό, θα αναφέρουμε ένα πολύ σημαντικό αποτέλεσμα για γενικές εξισώσεις όπως οι Kohn-Sham με περιοδικό δυναμικό:

$$\mathcal{H}^{sp} \phi(\mathbf{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{sp}(\mathbf{r}) \right) \phi(\mathbf{r}) = \epsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

$$V^{sp}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V^{sp}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.5)$$

Στο αποτέλεσμα αυτό κατέληξε ο Bloch το 1929 στη σχετική μελέτη του [58], όπου απέδειξε το ακόλουθο θεώρημα:

**Θεώρημα Bloch:** Έστω ότι το δυναμικό μιας μονο-σωματιδιακής εξίσωσης Schrödinger έχει την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais, όπως στην (3.5) (άρα και η Χαμιλτονιανή). Τότε η εξίσωση (3.4) έχει λύσεις της μορφής:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

Ισοδύναμα, για τις λύσεις ισχύει:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

με το  $\mathbf{R}$  να είναι διάνυσμα του πλέγματος Bravais.

Απόδειξη: Αφού η Χαμιλτονιανή έχει την περιοδικότητα του πλέγματος, μετατίθεται με τους τελεστές μετατόπισης κατά διανύσματα του πλέγματος Bravais  $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ :

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}} \mathcal{H}^{sp}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) = \mathcal{H}^{sp}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \mathcal{H}^{sp}(\mathbf{r}) \mathcal{T}_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r})$$

Επομένως, οι ιδιοσυναρτήσεις της  $\mathcal{H}^{sp}$  είναι και ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή μετατόπισης. Δηλαδή, ισχύει:

$$\mathcal{H}^{sp}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) = \epsilon \phi(\mathbf{r})$$

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r}) = c_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r})$$

Λόγω της αντιμεταθετικότητας στην πρόσθεση διανυσμάτων στον χώρο, ο πολλαπλασιασμός των τελεστών μετατόπισης είναι αντιμεταθετικός. Έτσι, μπορούμε να ορίσουμε τον τελεστή του αθροίσματος δύο διανυσμάτων Bravais και να βρούμε τις ιδιοτιμές του, δεδομένου ότι γνωρίζουμε τις ιδιοτιμές των αντίστοιχων τελεστών:

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} = \mathcal{T}_{\mathbf{R}}\mathcal{T}_{\mathbf{R}'} = \mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\mathcal{T}_{\mathbf{R}} \leftrightarrow c_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} = c_{\mathbf{R}}c_{\mathbf{R}'}$$

Παρατηρούμε ότι οι εκθετικές συναρτήσεις του  $\mathbf{R}$  ικανοποιούν αυτή τη συνθήκη. Επομένως, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι για τη βάση του πλέγματος Bravais θα ισχύει:

$$c_{\mathbf{a}_i} = e^{2\pi i x_i}$$

και τα  $x_i$  είναι εν γένει μιγαδικοί αριθμοί, αν και θα αποδείξουμε ότι είναι πραγματικοί στη συνέχεια. Συμπεραίνουμε ότι για τυχαίο διάνυσμα του πλέγματος Bravais ισχύει:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

$$c_{\mathbf{R}} = c_{\mathbf{a}_1}^{n_1} c_{\mathbf{a}_2}^{n_2} c_{\mathbf{a}_3}^{n_3} = e^{2\pi i(n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3)} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

ορίζοντας το  $\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3$  και τα  $\mathbf{b}_i$  ανήκουν στον αντίστροφο χώρο ώστε να ικανοποιείται η σχέση (3.1). Έτσι, ισχύει το ζητούμενο:

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Η ισοδυναμία των σχέσεων (3.6), (3.7) αποδεικνύεται ως εξής: η (3.6)  $\Rightarrow$  (3.7) αποδεικνύεται με απλή αντικατάσταση. Στη (3.7)  $\Rightarrow$  (3.6) χρειάζεται πρώτα να ορίσουμε τη συνάρτηση:

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

για την οποία ισχύει η (3.6).

□

Η περιοδικότητα του πλέγματος Bravais μας προϋποθέτει για τις λύσεις της εξίσωσης (3.4). Για να λύσουμε τη διαφορική εξίσωση, χρειαζόμαστε οριακές συνθήκες, οι οποίες είναι εύλογο να απαιτούν την περιοδικότητα των ίδιων των λύσεων. Εφόσον απαιτούμε από το στερεό που έχει εύρος  $N_i$  κυψελίδες σε κάθε διεύθυνση  $\mathbf{a}_i$  να επαναλαμβάνεται στον χώρο, η περιοδικότητα των λύσεων θα εκφράζεται ως εξής:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) \quad (3.8)$$

Η (3.8) καλείται και συνοριακή συνθήκη *Born-von-Karman* και λόγω της περιοδικότητας της  $u_{n\mathbf{k}}$ , συνεπάγεται ότι:

$$e^{i\mathbf{k} \cdot N_j \mathbf{a}_j} = 1 \Rightarrow e^{i2\pi k_j N_j} = 1 \Rightarrow k_j = \frac{n_j}{N_j}, \quad n_j \in \mathbb{Z}, \quad (3.9)$$

Έτσι το  $\mathbf{k}$  μπορεί να λάβει  $N_1 N_2 N_3$  πραγματικές τιμές που είναι μη ισοδύναμες. Δηλαδή κάθε  $n_j$  μπορεί να λάβει τις τιμές:

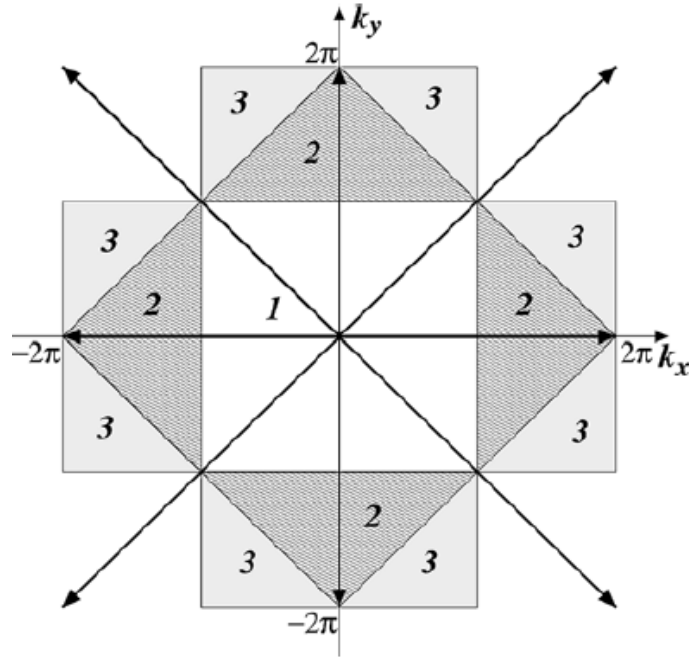


$$n_j = -\frac{N_j}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{N_j}{2} - 1, \quad (j = 1, 2, 3) \quad (3.10)$$

με την προϋπόθεση το  $N_j$  να είναι άρτιος. Κάθε τιμή που απέχει ακέραιο πολλαπλάσιο του  $N_j$  από αυτές δεν επιφέρει καμία αλλαγή στη φάση που προσθέτει το εκθετικό (πολλαπλασιάζει με 1). Για  $N_j \rightarrow \infty$  οι τιμές του  $\mathbf{k}$  βρίσκονται σε αρκετά πυκνό πλέγμα, ώστε το  $\mathbf{k}$  να μπορεί να θεωρηθεί συνεχής μεταβλητή. Η περιοχή του αντίστροφου χώρου η οποία ορίζεται από τους δείκτες στην (3.10) ονομάζεται 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin. Κάθε περιοχή που απέχει ένα διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος από την 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin ονομάζεται ανώτερης τάξης ζώνη Brillouin. Τα σημεία διαφορετικών ζωνών Brillouin είναι μεταξύ τους ισοδύναμα, καθώς για ένα  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$  θα ισχύει:

$$\psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$$

ενώ εξακολουθεί να ισχύει και η (3.9), αφού η πρόσθεση του  $\mathbf{G}$  δημιουργεί έναν εκθετικό  $e^{i2\pi m} = 1$ . Γι' αυτό το λόγο μας αρκεί να μελετάμε την 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin. Ένα παράδειγμα ζωνών Brillouin για τετραγωνικό πλέγμα στις 2 διαστάσεις φαίνεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Οι 3 πρώτες ζώνες Brillouin που αντιστοιχούν στο πλέγμα Bravais με  $\mathbf{a}_1 = \hat{x}$ ,  $\mathbf{a}_2 = \hat{y}$  όπως φαίνονται στο [40]. Τα νούμερα αντιστοιχούν σε όλο το σκιασμένο χωρίο στον οποίο βρίσκονται.

Ακόμη, μπορούμε να αντικαταστήσουμε τη μορφή της λύσης Bloch (3.6) στην εξίσωση (3.4) και λαμβάνουμε μία νέα εξίσωση:

$$\left( \frac{1}{2m_e} \left( \frac{\hbar \nabla_{\mathbf{r}}}{i} + \hbar \mathbf{k} \right)^2 + V^{sp}(\mathbf{r}) \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

Εδώ η ιδιοσυνάρτηση γνωρίζουμε ότι είναι περιοδική και η εξίσωση δεν έχει διαφοροποιηθεί πολύ σε σχέση με πριν. Το βασικό πλεονέκτημα του θεωρήματος

Bloch είναι η επιβεβαίωση ότι λόγω της συμμετρίας του προβλήματος αυτό μπορεί να λυθεί σε μικρότερο χώρο. Επιλέγουμε την κυψελίδα στην οποία θέλουμε να εργαστούμε (όλες είναι ισοδύναμες για ένα άπειρο στερεό) και υπολογίζουμε τη συνάρτηση  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  ορισμένη εκεί. Έπειτα, γνωρίζουμε ότι για περιοδικές μετατοπίσεις της λύσης στο πλέγμα Bravais αυτό που αλλάζει είναι η φάση, η οποία δεν είναι μετρήσιμη φυσική ποσότητα και δεν αλλάζει την κατάσταση των ηλεκτρονίων, επομένως γνωρίζουμε την κυματοσυνάρτηση της (3.6).

Συνεχίζοντας την ανάλυση, πρέπει να σχολιάσουμε τους δείκτες  $n$  και  $\mathbf{k}$  των λύσεων που προκύπτουν στο θεώρημα. Ο δείκτης  $n$  είναι ανάλογος της ενεργειακής στάθμης που συναντούμε όταν μελετούμε το άτομο του υδρογόνου. Αναμένουμε ότι λόγω των περιοδικών συνθηκών θα έχουμε κβαντισμό των λύσεων από τον δείκτη  $n$  ο οποίος είναι αντιπροσωπευτικός του μεγέθους της ενέργειας. Ο δείκτης  $\mathbf{k}$  είναι ένας τεχνητός κβαντικός αριθμός που δημιουργήσαμε για να απλοποιήσουμε το πρόβλημα, αλλά έχει φυσική σημασία. Αυτή φαίνεται καλύτερα στην εξίσωση (3.11). Ο όρος  $\hbar\mathbf{k}$  είναι, κατά μέτρο, η ιδιοτιμή του τελεστή της ορμής για το ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Εδώ που το ηλεκτρόνιο δεν είναι ελεύθερο, παύει να ισχύει η ερμηνεία αυτή, αλλά η  $\hbar\mathbf{k}$  εξακολουθεί να έχει μονάδες ορμής και έχει μεταβάλει την κανονική ορμή:

$$\mathcal{H}^{sp}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \rightarrow \mathcal{H}^{sp}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

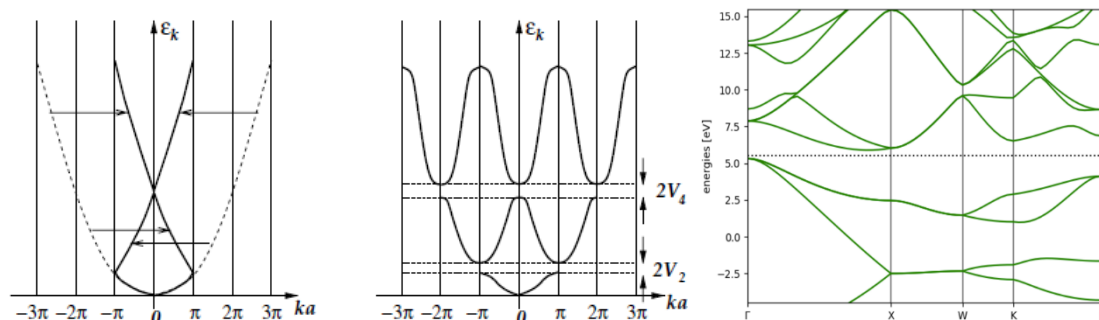
Μπορεί να δειχθεί με μία ημι-κλασική προσέγγιση ότι μπορούμε να εξαγάγουμε μία δυναμική εξίσωση όμοια με τον 2<sup>ο</sup> Νόμο του Νεύτωνα στην οποία το  $\hbar\mathbf{k}$  έχει το ρόλο της ορμής. Γι' αυτό και καλούμε τον κβαντικό αριθμό  $\mathbf{k}$  *κρυσταλλική ορμή*.

### 3.2 Ενεργειακές ζώνες

Όπως φαίνεται και στην εξίσωση (3.11), οι ιδιοτιμές της Χαμιλτονιανής εξαρτώνται και από τους δύο κβαντικούς αριθμούς  $n, \mathbf{k}$ . Το  $n$  αναμένεται να είναι διακριτό, ως κύριος κβαντικός αριθμός του προβλήματος (3.11). Το  $\mathbf{k}$  είναι συνεχής μεταβλητή και αυτό συνεπάγεται ότι οι ιδιοτιμές  $\epsilon_{n\mathbf{k}}$  μπορούν να αναπαρασταθούν ως συναρτήσεις του  $\mathbf{k}$  για τα διάφορα  $n$ .

Για παράδειγμα, στην περίπτωση που οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις αφορούν ελεύθερο ηλεκτρόνιο, τότε οι ιδιοτιμές είναι:

$$\epsilon_{n\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$



Σχήμα 3.3: Διαγράμματα αναπαράστασης των ιδιοτιμών ως συναρτήσεις της κρυσταλλικής ορμής. Στον οριζόντιο άξονα φαίνεται πάντα η κρυσταλλική ορμή είτε πολλαπλασιασμένη με κάποιο διάνυσμα του πλέγματος Bravais (οπότε έχουμε πολλαπλάσια του  $\pi$ ), είτε με συγκεκριμένα σημεία στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin τα οποία καλούνται σημεία υψηλής συμμετρίας. Η 1<sup>η</sup> εικόνα από αριστερά δείχνει το παράδειγμα των ελευθέρων ηλεκτρονίων σε μία διάσταση [40], η 2<sup>η</sup> εικόνα δείχνει πώς αλλάζει η 1<sup>η</sup> όταν προστίθεται ένα ασθενές δυναμικό (δημιουργία ενεργειακού κενού), ενώ η 3<sup>η</sup> εικόνα δείχνει το υπολογιστικό αποτέλεσμα των ιδιοτιμών για το κρυσταλλικό πυρίτιο (Si) όπως φαίνεται στο [59]. Η διακεκομμένη γραμμή στην 3<sup>η</sup> εικόνα δείχνει το επίπεδο Fermi.

Ο δείκτης  $n$  δεν φαίνεται ρητά στην παραπάνω σχέση. Όμως λόγω της περιοδικότητας στον αντίστροφο χώρο, γνωρίζουμε ότι η εικόνα θα επαναλαμβάνεται ανά ακέραια πολλαπλάσια διανυσμάτων του αντιστρόφου πλέγματος. Επομένως, οι περιοδικές επαναλήψεις θα λαμβάνουν υψηλότερες τιμές στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin και για ένα  $\mathbf{k}$  θα έχουμε περισσότερες από μία ιδιοτιμές. Αυτές θα αντιστοιχούν σε διαφορετική στάθμη  $n$ . Η εικόνα στην οποία καταλήγουμε, μαζί με ένα πιο πραγματικό παράδειγμα σε σύγκριση με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, φαίνεται στο Σχήμα 3.3.

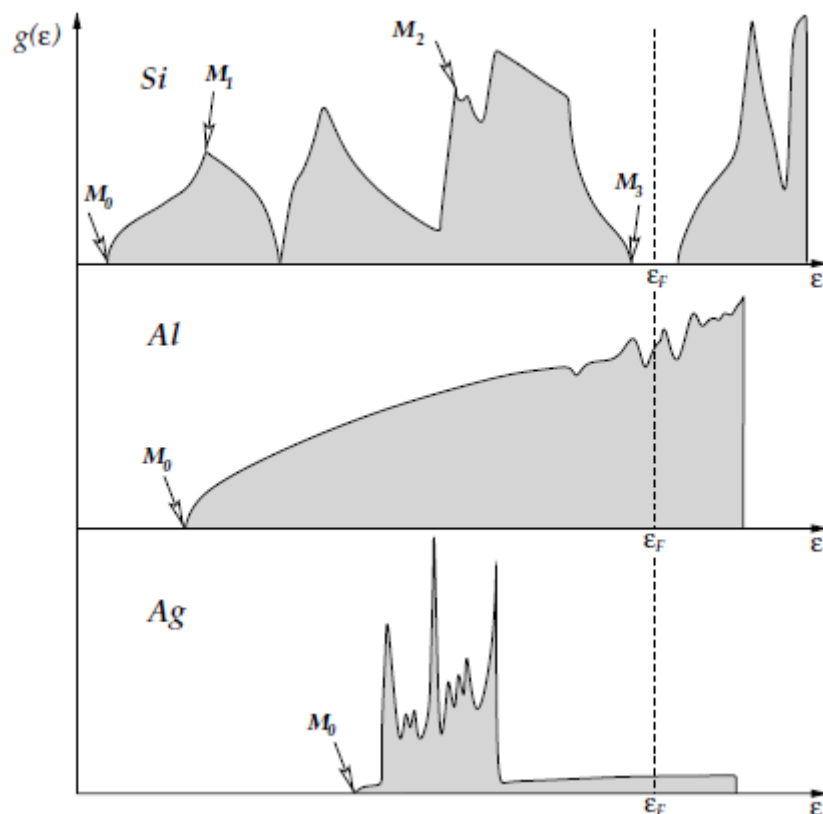
Η αμέσως επόμενη παρατήρηση που πρέπει να κάνουμε είναι ότι, εφόσον το  $\mathbf{k}$  είναι κβαντικός αριθμός και τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια, θα πρέπει να λάβουμε υπόψιν την Απαγορευτική Αρχή του Pauli, σύμφωνα με την οποία είναι αδύνατο δύο φερμιόνια να έχουν κοινούς όλους τους κβαντικούς τους αριθμούς. Συνεπώς, τα ηλεκτρόνια δεν πρέπει να καταλαμβάνουν το ίδιο  $\mathbf{k}$  όταν έχουν ίδιο  $n^7$ , δηλαδή είναι στην ίδια καμπύλη όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Όταν ολοκληρώσουμε τη διαδικασία πλήρωσης των ενεργειακών σταθμών, προκύπτουν τα εξής:

- 1) Υπάρχουν συνεχή διαστήματα ενέργειας τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικά  $\mathbf{k}$ , αλλά είναι πλήρως κατειλημμένα από ηλεκτρόνια. Έτσι, παύει να υπάρχει κβαντισμός στην ενέργεια με την έννοια που έχουμε συναντήσει στα απλά άτομα. Αυτά τα συνεχή διαστήματα καλούνται *ενεργειακές ζώνες (bands)*.
- 2) Υπάρχει μία μέγιστη ενέργεια πάνω από την οποία δεν υπάρχουν κατειλημμένες καταστάσεις  $(n, \mathbf{k})$ . Η ενέργεια αυτή καλείται *ενέργεια Fermi*<sup>8</sup> και η συμπεριφορά των ενεργειακών ζωνών γύρω από αυτή καθορίζει τις σημαντικότερες ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός κρυσταλλικού στοιχείου.

Σύμφωνα με την ημι-κλασική προσέγγιση για τη δυναμική των κρυσταλλικών ηλεκτρονίων, ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται σε μία κατάσταση  $(n, \mathbf{k})$  και του ασκείται μία δύναμη  $\mathbf{F}$  μπορεί να περιγραφεί προσεγγιστικά από την εξίσωση:

<sup>7</sup> Εκτός αν έχουν διαφορετικό spin και η στάθμη είναι εκφυλισμένη. Στα σύγχρονα υλικά οι αλληλεπιδράσεις που οφείλονται στην ύπαρξη spin είναι σημαντικές και συνήθως δεν προκύπτουν τέτοιοι εκφυλισμοί κατά την ανάλυσή τους.

<sup>8</sup> Στην πράξη, η ενέργεια Fermi ορίζεται ελαφρώς διαφορετικά, ανάλογα με τον τρόπο που υπολογίζεται. Η περίπτωση που αναφέρουμε εδώ ισχύει στα μέταλλα.



Σχήμα 3.4: Διαγράμματα πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων (DOS) που έχει προκύψει με υπολογισμούς για τα κρυσταλλικά στερεά των στοιχείων: πυρίτιο (Si), αλουμίνιο (Al), άργυρος (Ag). Στον οριζόντιο άξονα είναι η ενέργεια και στον κατακόρυφο η πυκνότητα των καταστάσεων. Με διακεκομμένη γραμμή σημειώνεται η ενέργεια Fermi. Τα σημεία  $M_i$  δείχνουν τις ανωμαλίες van Hove. Εδώ φαίνεται ότι το κρυσταλλικό πυρίτιο είναι μονωτής (με αριθμητικά δεδομένα μπορούμε να αποφανθούμε αν είναι ημιαγωγός), ενώ τα άλλα δύο είναι μεταλλικά. Μάλιστα, η πυκνότητα καταστάσεων στα μέταλλα προσομοιάζει αυτή των ελεύθερων ηλεκτρονίων. [40]

$$\hbar \frac{dk}{dt} = F$$

Δηλαδή η δύναμη αναγκάζει το ηλεκτρόνιο να μετακινηθεί πάνω στην ενεργειακή στάθμη που βρίσκεται. Με αυτή την εξίσωση εξηγείται ημικλασικά η αγωγιμότητα. Μπορεί να αποδειχθεί ότι στην αγωγιμότητα συνεισφέρουν μόνο τα ηλεκτρόνια των ζωνών που δεν είναι πλήρως κατειλημμένες [40]. Όταν μία ενεργειακή ζώνη τέμνει το επίπεδο Fermi, τότε είναι εγγυημένο πως δεν είναι πλήρως κατειλημμένη. Αν εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο, τότε τα ηλεκτρόνια της εν λόγω ζώνης θα είναι αυτά που θα μετακινηθούν. Γι' αυτό και καλούμε τέτοιου είδους ζώνες αγώγιμες και το σύνολο ζωνών στο οποίο ανήκουν και το οποίο είναι απομονωμένο από άλλες ζώνες *ζώνη αγωγιμότητας (conduction band)*. Η ζώνη που περιέχει μέχρι και την τελευταία ζώνη πριν από τη ζώνη αγωγιμότητας ονομάζεται *ζώνη σθένους (valence band)*.

Με τους ορισμούς αυτούς μπορούμε να κατατάξουμε τα υλικά σε *μονωτές*, όταν μεταξύ ζώνης αγωγιμότητας και ζώνης σθένους εμφανίζεται *ενεργειακό χάσμα (energy bandgap)*, και σε *αγωγούς*, όταν μεταξύ κατειλημμένων και μη-κατειλημμένων καταστάσεων δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα.

Μερικά ακόμη σημαντικά μεγέθη που προκύπτουν από τις ενεργειακές ζώνες είναι η *μέση ταχύτητα* και ο *τανυστής ενεργού μάζας*. Ο τανυστής ενεργού μάζας έχει μονάδες μάζας και ορίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορούμε να παραγάγουμε

κλασικές εξισώσεις κίνησης για τα ηλεκτρόνια. Τα δύο μεγέθη είναι κάποιιοι από τους δείκτες αγωγιμότητας και αποδεικνύεται ότι ισχύουν αντίστοιχα για αυτά:

$$\langle \mathbf{v}_k \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon_k \quad (3.12)$$

$$\bar{m}_{ji}(\mathbf{k}) = \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_k}{\partial k_j \partial k_i} \right]^{-1}, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (3.13)$$

### 3.3 Πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων

Πριν προχωρήσουμε στην ανάλυση της επίλυσης της εξίσωσης (3.4), θα ορίσουμε ένα μέγεθος το οποίο μας δίνει εξίσου πολλές πληροφορίες με τη δομή των ενεργειακών ζωνών και έχει άμεση σχέση με αυτή. Το μέγεθος αυτό είναι η *πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων* (*Density of States* ή *DOS*) και είναι μία κατανομή η οποία δείχνει τον αριθμό των καταστάσεων ανά ενεργειακή στάθμη ανά μονάδα όγκου. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα  $g(\epsilon)$  είναι εκείνη η συνάρτηση που όταν πολλαπλασιαστεί με ένα  $d\epsilon$  γύρω από μία ενέργεια  $\epsilon$  παίρνουμε τον αριθμό των καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό παράθυρο  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ :

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{1}{\Omega} \sum_{k, \epsilon_k \in [\epsilon, \epsilon + d\epsilon]} 2 = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\epsilon_k \in [\epsilon, \epsilon + d\epsilon]} d\mathbf{k} \quad (3.14)$$

Ο συντελεστής 2 στο άθροισμα αντιστοιχεί σε εκφυλισμένες καταστάσεις spin. Αν υπάρχει κάποια κατανομή που ορίζει τον αριθμό των spin σε κάθε  $k$ , τότε υπάρχει αυτή η κατανομή μέσα στο άθροισμα αντί για το 2. Το  $\Omega$  είναι ο όγκος που καταλαμβάνει το στερεό.

Για την περίπτωση του στερεού που είναι σύνθετο ισχύει ένας πιο περίπλοκος ορισμός:

$$\begin{aligned} g(\epsilon) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{n, k} 2\delta(\epsilon - \epsilon_{nk}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(\epsilon - \epsilon_{nk}) d\mathbf{k} \\ &= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\epsilon_{nk}=\epsilon} \frac{1}{|\nabla_k \epsilon_{nk}|} dS_k \end{aligned} \quad (3.15)$$

όπου τα ολοκληρώματα στην τελευταία ισότητα στην (3.15) είναι επιφανειακά στον αντίστροφο χώρο σε ισοσταθμικές επιφάνειες της ενέργειας. Εδώ είναι εμφανές ότι χρειαζόμαστε τη δομή των ενεργειακών ζωνών για να δημιουργήσουμε την πυκνότητα των καταστάσεων.

Παρατηρούμε ότι η βαθμίδα των ιδιοτιμών της ενέργειας είναι στον παρονομαστή και μπορεί να μηδενίζεται, όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε και στο Σχήμα 3.4. Οι απροσδιοριστίες που δημιουργούνται σε αυτές τις τιμές της ενέργειας ονομάζονται *van Hove ανωμαλίες* (*singularities*). Ισοδύναμα

Τέλος, από το διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων μπορούμε να λάβουμε χρήσιμες πληροφορίες, όπως: η ενέργεια Fermi, τον τύπο του υλικού (μέταλλο,

μονωτής), σύγκριση σύνθετων υλικών με απλά μοντέλα, τύποι των σημείων των ανωμαλιών van Hove. Μερικά γραφήματα φαίνονται στο Σχήμα 3.5.

### 3.4 Η βάση των επιπέδων κυμάτων

Η επίλυση της (3.4) μπορεί να γίνει με πληθώρα εναλλακτικών τρόπων. Ο πιο αποδοτικός τρόπος είναι να επιλέξουμε κάποια βάση στην οποία θα εκφράσουμε το διάλυμα της κατάστασης. Σε αυτή τη βάση μπορούμε να εκφράσουμε και τη Χαμιλτονιανή ως έναν πίνακα και το πρόβλημα καταλήγει να είναι ένα πρόβλημα ιδιοτιμών και ιδιοδιανυσμάτων, για το οποίο υπάρχουν αποδοτικές ρουτίνες επίλυσης.

Από όλες τις δυνατές βάσεις που μπορούμε να επιλέξουμε, η βάση των επιπέδων κυμάτων είναι από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες και συμφέρουσες επιλογές για διάφορους λόγους [60]: ιστορικούς λόγους, ευκολία στον υπολογισμό της Χαμιλτονιανής, επίλυση του προβλήματος με FFT (Fast Fourier Transform) που είναι εξελιγμένος και εξελίσσεται υπολογιστικά.

Έχουμε την εξίσωση (3.4) της οποίας οι λύσεις υπόκεινται στη συνθήκη Bloch (3.6). Εφόσον οι συναρτήσεις  $u_{nk}(\mathbf{r})$  έχουν την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais, μπορούμε να τις αναπτύξουμε σε σειρά Fourier στο αντίστροφο πλέγμα:

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{G}k} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.16)$$

ή υιοθετώντας τον φορμαλισμό Dirac:

$$|u_{nk}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{G}k} |\mathbf{G}\rangle \quad (3.17)$$

Ιδανικά χρειαζόμαστε άπειρα διανύσματα  $\mathbf{G}$  για να εκφράσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια την κατάσταση  $|u_{nk}\rangle$ , αλλά αυτό είναι πρακτικά αδύνατο. Γι' αυτό επιλέγουμε τη μέγιστη ενέργεια επιπέδου κύματος μέχρι την οποία θα αναλυθεί η (3.15), η οποία καλείται *ενέργεια αποκοπής (cutoff Energy)*. Θα συνεχίσουμε την ανάλυση αγνοώντας προσωρινά το μέγεθος του διανύσματος στην (3.17).

Αν χρησιμοποιήσουμε τα παραπάνω για την επίλυση της (3.4), προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{G}k} \mathcal{H}^{sp} |\mathbf{G} + \mathbf{k}\rangle &= \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{G}k} \epsilon_{nk} |\mathbf{G} + \mathbf{k}\rangle \\ \xrightarrow{\langle \mathbf{G}' + \mathbf{k} |} \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{G}k} \langle \mathbf{G}' + \mathbf{k} | \mathcal{H}^{sp} |\mathbf{G} + \mathbf{k}\rangle &= \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{G}k} \epsilon_{nk} \langle \mathbf{G}' + \mathbf{k} | \mathbf{G} + \mathbf{k}\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{G}k} \epsilon_{nk} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = c_{n\mathbf{G}'k} \epsilon_{nk} \end{aligned}$$

καθώς η βάση των επιπέδων κυμάτων τηρεί τη σχέση της ορθοκανονικότητας.

Αναλύοντας τη μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή στη βάση των επιπέδων κυμάτων καταλήγουμε για τον τελεστή της κινητικής ενέργειας:

$$\langle \mathbf{G}' + \mathbf{k} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 | \mathbf{G} + \mathbf{k} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$$

καθώς τα επίπεδα κύματα είναι ιδιοσυναρτήσεις του. Το δυναμικό  $V^{sp}(\mathbf{r})$  έχουμε υποθέσει ότι έχει και αυτό την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais, επομένως μπορεί να αναπτυχθεί κατά Fourier στο αντίστροφο πλέγμα:

$$V^{sp}(\mathbf{r}) = \sum_m V^{sp}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}}$$

όπου οι συντελεστές του αναπτύγματος δίνονται από τη σχέση:

$$V^{sp}(\mathbf{G}_m) = \frac{1}{\Omega_{UC}} \int_{\Omega_{UC}} V^{sp}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Έτσι, θα έχουμε για το δυναμικό:

$$\langle \mathbf{G}' + \mathbf{k} | V^{sp} | \mathbf{G} + \mathbf{k} \rangle = \sum_m V^{sp}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{G}-\mathbf{G}', \mathbf{G}_m} = V^{sp}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$$

Τελικά ο πίνακας της Χαμιλτονιανής έχει τα στοιχεία:

$$\mathcal{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{sp}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{G}' + \mathbf{k} | \mathcal{H}^{sp} | \mathbf{G} + \mathbf{k} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V^{sp}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \quad (3.18)$$

Αν ορίσουμε το διάνυσμα  $\mathbf{c}_{n\mathbf{k}}^T = [c_{n\mathbf{G}_1\mathbf{k}}, c_{n\mathbf{G}_2\mathbf{k}}, \dots]$  και συμβολίσουμε με  $H^{sp}(\mathbf{k})$  τον πίνακα της Χαμιλτονιανής για την βάση των επιπέδων κυμάτων με τα στοιχεία που ορίζονται στην (3.16), το πρόβλημα (3.4) μετατρέπεται στο απλό πρόβλημα ιδιοτιμών:

$$H^{sp}(\mathbf{k}) \mathbf{c}_{n\mathbf{k}} = \epsilon_n(\mathbf{k}) \mathbf{c}_{n\mathbf{k}} \quad (3.19)$$

Παρατηρήσεις:

1. Κάθε ορθοκανονική βάση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και για καθεμία ορίζεται και μία άλλη μέθοδος. Ωστόσο, θα έπρεπε να εκμεταλλευτούμε κάποια ιδιαίτερη σχέση της Χαμιλτονιανής με την εκάστοτε βάση, η οποία στην περίπτωση των επιπέδων κυμάτων είναι άμεση λόγω της περιοδικότητας.
2. Στην θεωρία DFT καλούμαστε να λύσουμε τις μονοσωματιδιακές εξισώσεις Kohn-Sham με  $V^{sp}(\mathbf{r}) = V_{eff}(n(\mathbf{r}), \mathbf{r})$ . Πρέπει να δικαιολογηθεί το γεγονός ότι το  $V_{eff}$  έχει την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais. Ο όρος του ιοντικού δυναμικού είναι προφανώς περιοδικός. Το συναρτησιακό ανταλλαγής συσχέτισης και το δυναμικό Hartree επιλέγονται να είναι συναρτήσεις της πυκνότητας. Αν η αρχική πυκνότητα που θα επιλεγεί κατά τον αλγόριθμο επίλυσης  $n^{(0)}(\mathbf{r})$  είναι περιοδική, τότε θα παραχθούν λύσεις-τροχιακά που θα υπακούν στη συνθήκη Bloch (3.6). Η πυκνότητα στο επόμενο βήμα θα υπολογιστεί ως εξής:

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

όπου τα  $u_{nk}(\mathbf{r})$  είναι περιοδικά βάσει της (3.6). Επομένως, αν ξεκινήσουμε από περιοδική πυκνότητα, θα έχουμε σε κάθε βήμα περιοδική πυκνότητα.

### 3.5 Ψευδοδυναμικά

Από την ανάλυση που έγινε στις υποενότητες 3.2 και 3.3 καταλαβαίνουμε τη σημασία των ενεργειακών ζωνών και της πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων στη μελέτη των υλικών. Μάλιστα, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν στο υλικό θα προέλθουν από τα ηλεκτρόνια σθένους. Επομένως, το ενδιαφέρον μας στρέφεται κυρίως στις ενεργειακές ζώνες και στην πυκνότητα καταστάσεων κοντά στην ενέργεια Fermi. Επιθυμούμε να υπολογίσουμε τα παραπάνω με όσο το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια και αποδοτικά, αν πρόκειται να παραχθούν από ένα υπολογιστικό σύστημα.

Για τις ενεργειακές ζώνες έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι υπολογισμού (LMTO, OPW, APW, KKR). Μια από τις επιτυχημένες ως προς τον προαναφερθέντα σκοπό, εξελιγμένες και καθολικά χρησιμοποιούμενες είναι η μέθοδος των *ψευδοδυναμικών* (*pseudopotentials*).

Στην μέθοδο αυτή επιχειρούμε να απομονώσουμε τα τροχιακά των ηλεκτρονίων σθένους από αυτά που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα (*core states*). Αφ' ενός, η προσέγγιση αυτή μειώνει σημαντικά τις εξισώσεις που καλούμαστε να λύσουμε. Αφ' ετέρου, λύνει και ένα αριθμητικό εμπόδιο το οποίο δεν λάβαμε υπόψιν ως τώρα. Με την επίλυση της (3.4) θα αποκτήσουμε την ορθοκανονική βάση του χώρου Hilbert που ορίζει η Χαμιλτονιανή  $\mathcal{H}^{sp}$ . Επιπλέον, αναμένουμε ότι τα ηλεκτρόνια σε *core states* θα έχουν εντοπισμένα τροχιακά κοντά σε περιοχές των ατόμων, θα είναι δηλαδή σχετικά δεσμευμένα. Ακόμη, περιμένουμε ότι τα ηλεκτρόνια σθένους θα περνούν τον περισσότερο χρόνο απομακρυσμένα από τα άτομα, αλλά μπορούν να βρεθούν κοντά στον πυρήνα, με την προϋπόθεση ότι θα αναπτύσσουν μεγάλη κινητική ενέργεια ώστε να επιστρέφουν σε πιο μακρινές θέσεις. Αυτό είναι και το αποτέλεσμα που προκύπτει από την ορθοκανονικοποίηση μεταξύ των τροχιακών σθένους και των τροχιακών των εσωτερικών ηλεκτρονίων και φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 3.6.

Αυτή η ταλαντωτική συμπεριφορά απαιτεί μεγάλο πλήθος διανυσμάτων βάσης για να εκφραστεί με ακρίβεια. Επίσης, η χρήσιμη πληροφορία για τα ηλεκτρόνια σθένους (χημικοί δεσμοί, ενεργειακές ζώνες) προέρχεται από το μέρος μετά την  $r_c$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6. Έτσι, θα ήταν προτιμότερο να διατηρήσουμε τη συμπεριφορά μακριά από τον πυρήνα και να ομαλοποιήσουμε το τροχιακό κοντά του.

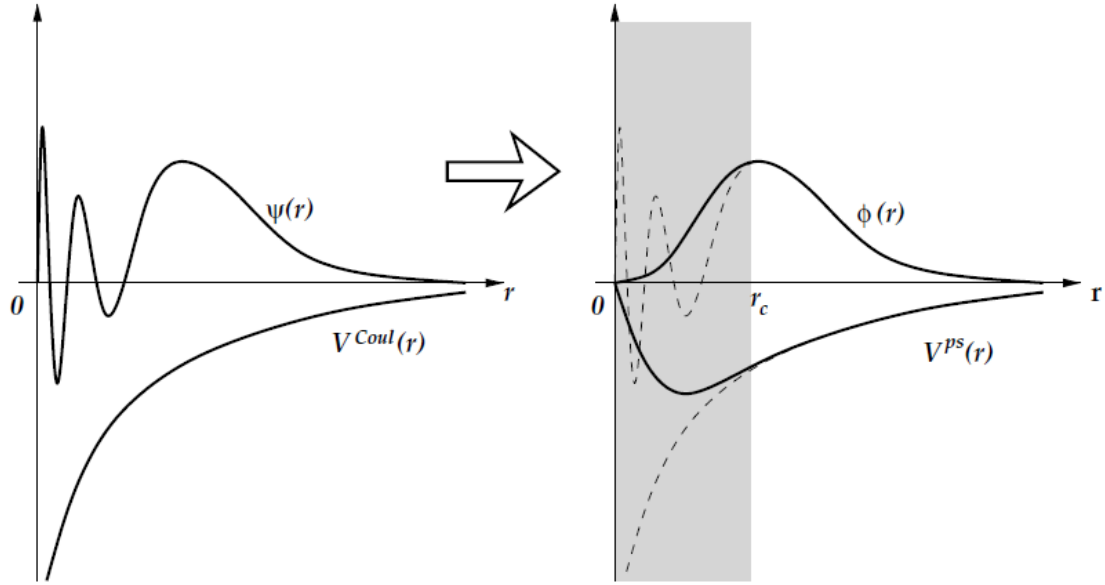
Ορίζουμε τον εκθέτη ( $v$ ) να αντιστοιχεί στα τροχιακά σθένους και τον εκθέτη ( $c$ ) στα εσωτερικά τροχιακά. Θα ισχύει:

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

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

Πραγματοποιούμε έναν μετασχηματισμό από ένα  $|\psi^{(v)}\rangle$  πραγματικό τροχιακό σθένους σε ένα ψευδο-τροχιακό  $|\tilde{\psi}^{(v)}\rangle$  το οποίο έχει τις επιθυμητές ιδιότητες:





Σχήμα 3.5: Η μετατροπή των τροχιακών και του δυναμικού με τη μέθοδο των ψευδοδυναμικών [40]. Αριστερά φαίνεται η πραγματική κυματοσυνάρτηση  $\psi(r)$  συναρτήσει της απόστασης από τον πυρήνα του ατόμου ενός ηλεκτρονίου σθένους που υπόκειται στο ιοντικό δυναμικό  $V^{Coul}(r)$ . Είναι εμφανής η ταλάντωση της κυματοσυνάρτησης κοντά στον πυρήνα. Δεξιά φαίνεται η μετατροπή που γίνεται από το τροχιακό  $\psi(r)$  στο  $\phi(r)$  και το ισοδύναμο δυναμικό  $V^{ps}(r)$  το οποίο παράγει το τελικό τροχιακό, ενώ έχουν κρατηθεί για σύγκριση οι προηγούμενες συναρτήσεις με διακεκομμένες γραμμές. Πιο μακριά από την  $r_c$  τα δύο τροχιακά ταυτίζονται.

$$|\psi^{(v)}\rangle = |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\phi}^{(v)} \rangle |\psi^{(c)}\rangle \quad (3.20)$$

Σκοπός μας είναι να έχουμε εξισώσεις για το ψευδο-τροχιακό. Αντικαθιστώντας την (3.17) στην (3.4) προκύπτει ότι:

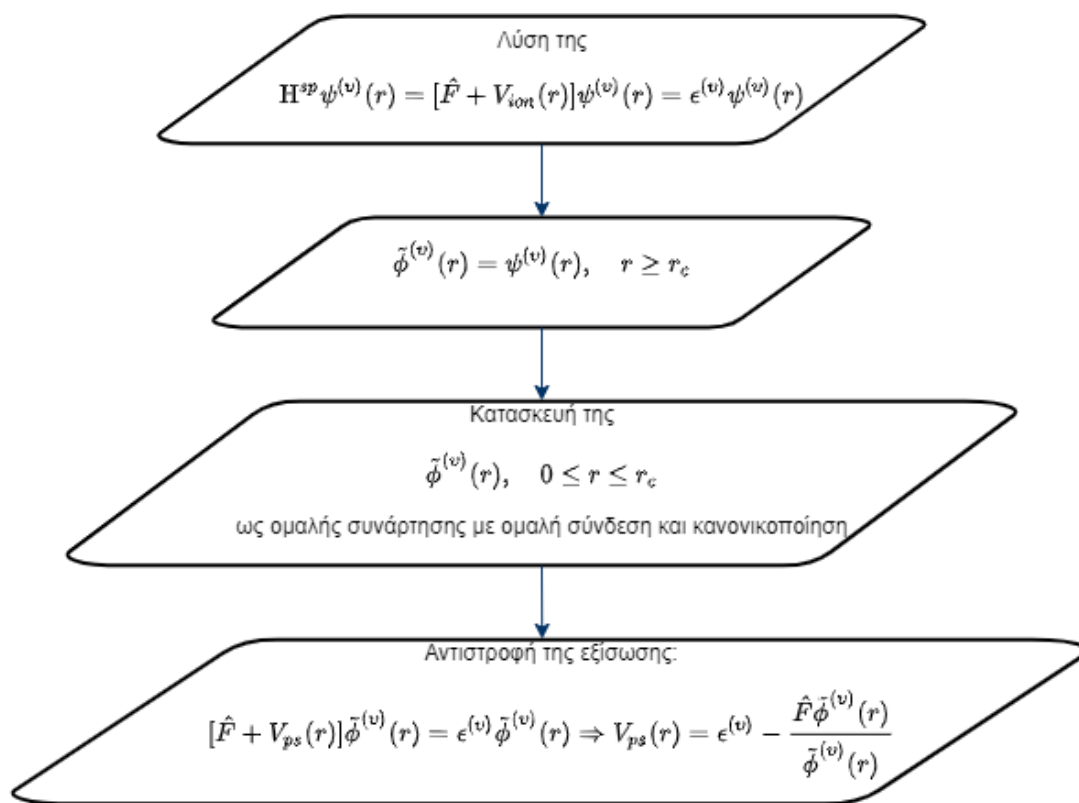
$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{sp} |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\phi}^{(v)} \rangle \mathcal{H}^{sp} |\psi^{(c)}\rangle &= \epsilon^{(v)} \left[ |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\phi}^{(v)} \rangle |\psi^{(c)}\rangle \right] \\ \Rightarrow \left[ \mathcal{H}^{sp} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle &= \epsilon^{(v)} |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle \quad (3.21) \end{aligned}$$

Η (3.21) είναι μια μονοσωματιδιακή εξίσωση αντίστοιχη της (3.4) με διαμορφωμένη Χαμιλτονιανή. Θεωρούμε ότι η διόρθωση  $\sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}|$  μπορεί να προστεθεί στο ιοντικό δυναμικό δημιουργώντας το ψευδοδυναμικό:

$$V_{ps} = V_{ion} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \quad (3.22)$$

Αποδεικνύεται ότι οι λύσεις της (3.21) δεν είναι μοναδικές. Μπορεί να προστεθεί οποιοσδήποτε γραμμικός συνδυασμός των εσωτερικών τροχιακών στη λύση της (3.21) και να εξακολουθεί να είναι λύση.

Το ψευδοδυναμικό της (3.22) έχει ένα σημαντικό πρόβλημα: εξαρτάται από τις ιδιοτιμές των τροχιακών σθένους, τις οποίες αναζητούμε. Για τον υπολογισμό του ψευδοδυναμικού θα ακολουθήσουμε την αντίστροφη διαδικασία. Θα υπολογίσουμε πρώτα με το αυτοσυνεπές σχήμα επίλυσης (SCF) τόσο τα εσωτερικά τροχιακά, όσο και τα σθένους. Για τα τροχιακά σθένους βρίσκουμε την  $r_c$  που φαίνεται στο σχήμα 3.6. Για ακτίνες μεγαλύτερες της  $r_c$  διαλέγουμε το ψευδο-τροχιακό να είναι ίσο με το τροχιακό προέκυψε από το αυτοσυνεπές πεδίο. Στο επόμενο βήμα πρέπει να διορθώσουμε το αριθμητικό πρόβλημα λόγω των υψηλών ταλαντώσεων κάτω από την  $r_c$ . Έτσι, διαμορφώνουμε τη νέα συνάρτηση ώστε να μην έχει κόμβους (να μη διέρχεται από το 0) και να είναι ομαλή τόσο στο διάστημα αυτό, όσο και στη σύνδεση με το υπόλοιπο μέρος. Τέλος, αντικαθιστούμε το ψευδοτροχιακό στην εξίσωση θεωρώντας αυτή τη φορά άγνωστο το ιοντικό δυναμικό. Λύνουμε ως προς αυτό και το αποτέλεσμα είναι το ζητούμενο δυναμικό. Η διαδικασία περιγράφεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.6: Το διάγραμμα ροής ενός απλού αλγορίθμου υπολογισμού του ψευδοδυναμικού. Ο τελεστής  $\hat{F}$  είναι το μέρος της Χαμιλτονιανής που περιέχει την κινητική ενέργεια, το δυναμικό Hartree και το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης. Το  $V_{ion}(r)$  είναι το δυναμικό Coulomb του ατόμου. Με  $\psi^{(v)}(r)$  συμβολίζουμε τη λύση του τροχιακού σθένους που προκύπτει αρχικά, ενώ με  $\tilde{\phi}^{(v)}(r)$  συμβολίζουμε το ψευδοτροχιακό. Το ψευδοδυναμικό  $V_{ps}(r)$  τίθεται έτσι ώστε να προκύπτει το ψευδοδυναμικό  $\tilde{\phi}^{(v)}(r)$  ως λύση της εξίσωσης.

Η φυσική ερμηνεία της διαδικασίας που ακολουθήσαμε είναι απλή. Θεωρούμε τα εσωτερικά ηλεκτρόνια «αδρανή» και σχετικά εντοπισμένα γύρω από τον πυρήνα, έτσι ώστε να τα εντάσσουμε στο δυναμικό. Ενώ ο πυρήνας έλκει τα ηλεκτρόνια σθένους, τα εσωτερικά ηλεκτρόνια έχουν αντίθετη επίδραση, τα απωθούν. Γι' αυτό και μπορούμε να παρατηρήσουμε στο Σχήμα 3.6 ότι το δυναμικό, γίνεται από  $-\infty$  κοντά στο 0 πεπερασμένο. Η αύξηση αυτή στην ενέργεια οφείλεται στην αντίθετη επίδραση.

Υπάρχουν διάφορα είδη δυναμικών, όπως τα *Norm-conserving*, τα *Ultrasoft pseudopotentials (USPP)*, τα *Projector Augmented Wave (PAW)* κ.α. Στην εργασία αυτή αξιοποιήθηκε κυρίως το τελευταίο είδος, το οποίο εξηγείται και στην επόμενο παράγραφο.

### 3.5.1 Ψευδοδυναμικά PAW (Projector Augmented Wave)

Τα ψευδοδυναμικά PAW επινοήθηκαν από τον Blöchl [61] και προήλθαν από προηγούμενα είδη υπολογισμού των ενεργειακών ζωνών, όπως τα APW, OPW. Το “Augmented” (επαυξημένος) παραπέμπει στο γεγονός ότι θεωρούμε μία σφαίρα γύρω από κάθε άτομο στην οποία θα τροποποιήσουμε τα τροχιακά σθένους. Η ανάλυση βασίζεται σε έναν γραμμικό προβολικό τελεστή (projector) ο οποίος θα πραγματοποιήσει τη μετατροπή.

Οι σχέσεις που ορίζουν τη μέθοδο είναι οι παρακάτω:

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|$$

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle$$

όπου τα  $|\phi_i\rangle$  αντιστοιχούν σε ιδιοκαταστάσεις των ατόμων όταν αυτά είναι απομονωμένα,  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  είναι τα ψευδοτροχιακά, που αντιστοιχούν στις  $|\phi_i\rangle$ ,  $|\Psi\rangle$  είναι το τροχιακό του ηλεκτρονίου όπως προκύπτει από τις εξισώσεις Kohn-Sham,  $|\tilde{\Psi}\rangle$  είναι το αντίστοιχο ψευδοτροχιακό,  $|\tilde{p}_i\rangle$  είναι συναρτήσεις οι οποίες επιλέγονται έτσι ώστε να δημιουργούν ένα ορθοκανονικό σύνολο μαζί με τα  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  στην περιοχή όπου εργαζόμαστε και  $\mathcal{T}$  είναι ο προβολικός τελεστής που προκύπτει από τις  $|\tilde{p}_i\rangle$  [60], [61].

### 3.6 Υπολογισμός Ενέργειας & Δυνάμεων στερεού

Ένα πολύ σημαντικό μέρος της μελέτης ενός υλικού είναι η δυναμική και ενεργειακή ανάλυσή του. Με την προσέγγιση Born-Oppenheimer έχουμε απελευθερωθεί από την κβαντική φύση των ιόντων και θεωρούμε πως είναι σχεδόν ακίνητα. Επομένως, για τη δυναμική ενέργεια των ιόντων εργαζόμαστε σαν να έχουμε κλασικά σωματίδια:

$$U^{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (3.23)$$

Για την ενέργεια που αφορά τα ηλεκτρόνια, των οποίων η κβαντική συμπεριφορά δεν είναι αμελητέα, δεν είχαμε κανέναν τρόπο υπολογισμού πριν μπορέσουμε να λύσουμε έστω και προσεγγιστικά την εξίσωση Schrödinger. Τώρα που γνωρίζουμε περισσότερα για τα τροχιακά τους μέσα στον κρύσταλλο μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια για όλο το στερεό. Αποδεικνύεται ότι με τη θεωρία DFT δίνεται από τη σχέση:

$$E^{tot} = \sum_{\mathbf{k}(\epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F)} \epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2} \int V^{Coul}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int \Delta V^{XC}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U^{ion-ion} \quad (3.24)$$

όπου:

$$V^{Coul}(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad \Delta V^{XC}(\mathbf{r}) = V^{XC}(\mathbf{r}) - \epsilon^{XC}[n(\mathbf{r})]$$

Τα  $V^{XC}(\mathbf{r})$ ,  $\epsilon^{XC}[n(\mathbf{r})]$ , ορίζονται στην υποενότητα 2.4.

Ακόμη, είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε τις δυνάμεις που δέχονται τα ιόντα. Η γνώση αυτή είναι απαραίτητη ώστε να εξασφαλίσουμε ότι η δομή της οποίας τις ηλεκτρονικές ιδιότητες μελετούμε είναι σε ισορροπία. Ενδέχεται οι ηλεκτρονικές ιδιότητες να είναι ευαίσθητες ως προς τη θέση των ιόντων.

Για τις δυνάμεις μεταξύ των ιόντων τα οποία αντιμετωπίζουμε ως κλασικά σωματίδια παραγωγίζουμε την (3.23) και λαμβάνουμε:

$$\mathbf{F}_I^{ion-ion} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} U^{ion-ion} = \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) \quad (3.25)$$

Σημαντική είναι πλέον και η συνεισφορά των ηλεκτρονίων στην κίνηση των ιόντων. Βάσει του θεωρήματος Hellmann-Feynman ισχύει:

$$\mathbf{F}_I^{ion-el} = -\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi_0 \right\rangle$$

όπου  $\mathcal{H}$  είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος και  $|\Psi_0\rangle$  η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του συστήματος. Στην θεωρία DFT και με βάση την ανάλυση που έγινε στις προηγούμενες υποενότητες, ο μόνος όρος που εξαρτάται από το  $\mathbf{R}_I$  είναι το ψευδοδυναμικό. Έτσι, στη μονοσωματιδιακή θεώρηση στην οποία έχει στηριχτεί όλη η θεωρία μας μέχρι στιγμής μπορούμε να υπολογίσουμε την παραπάνω δύναμη ως εξής:

$$\mathbf{F}_I^{ion-el} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \sum_{k,l} \langle \psi_k | V_I^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) | \psi_k \rangle \quad (3.26)$$

Με τις δυνάμεις που υπολογίζουμε παραπάνω μπορούμε να προβλέψουμε τη δομή που έχει το υλικό. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: ξεκινούμε με μία δομή που υποπετυόμαστε (ή γνωρίζουμε πειραματικά) ότι είναι σε ευσταθή ισορροπία, επιλύουμε το κβαντομηχανικό πρόβλημα ώστε να αποκτήσουμε τα τροχιακά υπολογίζουμε τις δυνάμεις ώστε να μετακινήσουμε ανάλογα τα ιόντα και τις ενέργειες ώστε να ανιχνεύσουμε την ύπαρξη ελαχίστου. Η παραπάνω διαδικασία καλείται *εξισορρόπηση ή εφησυχασμός (relaxation)* στα λογισμικά που χρησιμοποιούν την DFT.

# Κεφάλαιο 4

## 4 Υπολογισμοί DFT

### 4.1 Λογισμικά βασισμένα στη DFT

Η θεωρία που περιεγράφηκε στα προηγούμενα δύο κεφάλαια είναι αδύνατο να εφαρμοστεί χωρίς τη βοήθεια υπολογιστή. Για να παραγάγει αποτελέσματα τα οποία είναι όσο πιο κοντά γίνεται στην πραγματικότητα, ακόμη και για απλά υλικά, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη ενός λογισμικού το οποίο θα εκτελεί τους σύνθετους υπολογισμούς σε εύλογο χρόνο.

Υπάρχουν διάφορα λογισμικά που λύνουν τις εξισώσεις βάσει των διαφορετικών προσεγγίσεων (Hartree-Fock, post Hartree-Fock, DFT κ.α.) [62]. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε κυρίως το VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Το λογισμικό αυτό είναι εμπορικό και αναπτύσσεται από μία ερευνητική ομάδα στο πανεπιστήμιο της Βιέννης στον τομέα της Υπολογιστικής Φυσικής των Υλικών [63]–[66]. Όπως υποδεικνύει και το όνομά του, το λογισμικό προσομοιώνει τη συμπεριφορά ενός υλικού από πρώτες αρχές (*ab initio*), δηλαδή χωρίς να στηρίζεται σε εμπειρικά δεδομένα για την εξαγωγή συμπερασμάτων για ένα υλικό, στο βαθμό που αυτό είναι εφικτό.

Το VASP είναι βασισμένο στη θεωρία DFT, ενώ επιτρέπει τη χρήση επιπρόσθετων μεθόδων, όπως τα υβριδικά συναρτησιακά και η μέθοδος των διαταραχών για το πρόβλημα των πολλών σωμάτων. Στην εργασία δεν παρουσιάζονται οι επιπλέον μέθοδοι, αν και στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται εκτενώς είτε με το VASP, είτε με τη χρήση άλλου λογισμικού. Χρησιμοποιεί περιοδικές συνθήκες Born-von-Karman και τη βάση των επιπέδων κυμάτων. Τα ψευδοδυναμικά που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως τα PAW και τα USPP.

Ο κώδικας του VASP είναι γραμμένος σε FORTRAN. Η αρχιτεκτονική του υποστηρίζει συστήματα UNIX. Μπορεί να εγκατασταθεί σε οποιονδήποτε υπολογιστή έχει λειτουργικό βασισμένο σε UNIX. Ωστόσο, οι υπολογισμοί που γίνονται σε επαγγελματικό επίπεδο (πολλά άτομα με πολλά ηλεκτρόνια) απαιτούν τεράστια υπολογιστική ισχύ και μνήμη, την οποία δεν καλύπτουν τα απλά υπολογιστικά συστήματα μέχρι 16 πυρήνων με 32 GB RAM. Γι' αυτό τον λόγο το λογισμικό έχει προσαρμοστεί, ώστε να μπορεί να εκτελεστεί σε παραλληλοποιημένα συστήματα υπολογισμού με μεγάλο αριθμό πυρήνων (computer cluster). Ένα τέτοιο σύστημα είναι ο ARIS [67] στο οποίο θα αναφερθούμε σε επόμενη ενότητα. Ακόμη, με την άνοδο που έχουν σημειώσει τα τελευταία χρόνια οι GPU-accelerated εφαρμογές το VASP αναβαθμίστηκε, ώστε να μπορεί να εκτελείται κατά μέρος και επεξεργαστές-κάρτες γραφικών.

Η βασική είσοδος για να εκτελεστεί ένας υπολογισμός στο VASP είναι τέσσερα αρχεία στον ίδιο φάκελο: τα POSCAR, INCAR, POTCAR, KPOINTS. Το POSCAR περιέχει τα είδη των ατόμων που υπάρχουν στη μελετώμενη διάταξη και όλες οι θέσεις τους στη μοναδιαία κυψελίδα που θα γίνουν οι υπολογισμοί. Το INCAR είναι το

αρχείο-κέντρο ελέγχου του υπολογισμού, καθώς εκεί τοποθετούνται όλες οι παράμετροι που χρειάζονται για να προσδιοριστεί η ακριβής λειτουργία του κώδικα και το προσδοκώμενο αποτέλεσμα από αυτόν. Το POTCAR είναι το αρχείο που περιέχει πληροφορίες για τα ψευδοδυναμικά των ατόμων που εμπλέκονται στον υπολογισμό. Το KPOINTS προσδιορίζει τα σημεία του αντιστρόφου χώρου (χώρος των  $k$ , γι' αυτό  $k$  points) τα οποία θα συμπεριληφθούν στον υπολογισμό. Όπως αναφέραμε, το VASP χρησιμοποιεί βάση επιπέδων κυμάτων και εξηγήσαμε στο κεφάλαιο 3 γιατί χρειαζόμαστε τα σημεία αυτά. Έχοντας στον φάκελο σωστά γραμμένα αυτά τα αρχεία, εκτελούμε ένα από τα binary αρχεία που περιέχουν τον κώδικα στον φάκελο αυτόν.

## 4.2 Υπερυπολογιστικό σύστημα ARIS

Το ARIS (Advanced Research Information System) είναι το ισχυρότερο υπολογιστικό σύστημα στην Ελλάδα για επιστημονικές εφαρμογές. Παρέχει τη δυνατότητα στις ελληνικές επιστημονικές ομάδες να εκτελούν εφαρμογές στους κλάδους βιοχημείας, χημείας, φυσικής, κλιματολογίας, μετεωρολογίας, μηχανικής σε μεγάλη υπολογιστική ισχύ, η οποία αγγίζει θεωρητικά τα 535 TFlop/s (535 τρισεκατομμύρια μαθηματικές πράξεις ανά δευτερόλεπτο). Η αρχιτεκτονική του ARIS αποτελείται από 5 διαφορετικές αρχιτεκτονικές οι οποίες είναι διαμοιρασμένες στις εξής «νησίδες κόμβων»: *thin nodes*, *fat nodes*, *gpu nodes*, *phi nodes*, *ml node*. Επιπλέον, υπάρχουν 2 κόμβοι διασύνδεσης ώστε να συνδέονται οι χρήστες απομακρυσμένα και να έχουν πρόσβαση στις δυνατότητες. Κάθε ομάδα κόμβων έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά (υπολογιστική ισχύ, αριθμό επεξεργαστών, μνήμη). Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήσαμε τους *thin nodes* και τους *fat nodes*. Για να αποστείλουμε μία εργασία στο ARIS, χρειάζεται ένα αρχείο βασισμένο στο πρότυπο SLURM (Simple Linux Utility for Resource Management) το οποίο περιέχει πληροφορίες σχετικά με αυτά που αιτούμαστε στο σύστημα (κόμβους, μνήμη, όνομα εργασίας κ.α.) και τις εντολές που θέλουμε να τρέξουν. Στέλνουμε το αρχείο αυτό και το σύστημα μας θέτει σε ουρά προτεραιότητας [67].

## 4.3 Σχέδιο υπολογισμών

Σε κάθε υπολογισμό που ξεκινούμε για ένα υλικό ακολουθούμε συγκεκριμένη πορεία. Το πρώτο βήμα είναι το *relaxation*. Σε αυτό το βήμα δίνουμε μία αρχική δομή ως είσοδο στο VASP. Η δομή αυτή είτε προέρχεται από πειραματικά δεδομένα και είναι αποδεδειγμένα ευσταθής, είτε πρέπει να τη βρούμε εμείς. Το πρόβλημα εύρεσης της πιο ενεργειακά σταθερής και των μετασταθών δομών για ένα υλικό είναι αρκετά δύσκολο να επιλυθεί και καλείται *structural prediction*. Υπάρχουν προγράμματα που αναζητούν με μεθοδικούς τρόπους τις ευσταθείς δομές ενός υλικού, όπως το USPEX [68], [69], στο οποίο θα αναφερθούμε σε άλλο κεφάλαιο, το CALYPSO [70]. Στους υπολογισμούς που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια του κεφαλαίου δεν έχουν χρησιμοποιηθεί τα παραπάνω προγράμματα, αλλά αντλήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα για τις δομές. Το *relaxation* ακολουθεί την εξής πορεία: υπολογίζει με ένα SCF σχήμα την πυκνότητα των ηλεκτρονίων και τα τροχιακά Kohn-Sham για τη δεδομένη δομή, υπολογίζει τις δυνάμεις που ασκούνται στα ιόντα και συγκρίνει την ενέργεια της δομής με αυτή της προηγούμενης και, αν υπάρχει σύγκλιση, τότε η

διαδικασία σταματάει και έχει προβλεφθεί η ευσταθής διάταξη. Διαφορετικά, η διαδικασία συνεχίζει.

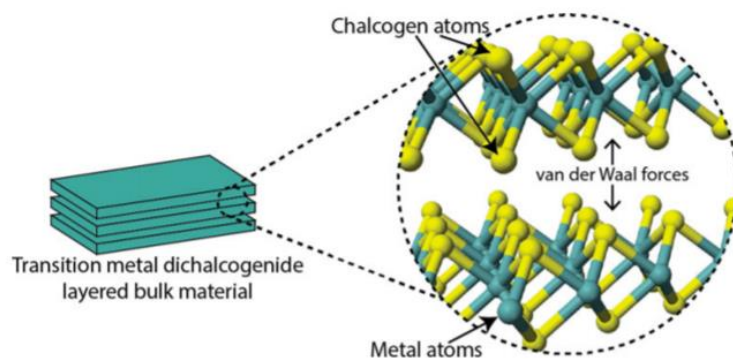
Μετά το τέλος αυτού του βήματος έχουμε στη διάθεσή μας την πυκνότητα των ηλεκτρονίων, τα τροχιακά Kohn-Sham και την ευσταθή δομή. Το επόμενο βήμα είναι να πραγματοποιήσουμε έναν απλό SCF υπολογισμό, αν αυτό είναι απαραίτητο. Για απλούς υπολογισμούς το βήμα αυτό περιλαμβάνεται στη διαδικασία του relaxation. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις στις οποίες πρέπει να συμπεριλάβουμε στη Χαμιλτονιανή όρους οι οποίοι κάνουν τους υπολογισμούς χρονοβόρους, όπως η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς (*spin-orbit coupling*). Γνωρίζοντας ότι οι όροι αυτοί δεν συνεισφέρουν ιδιαίτερα στις δυνάμεις, ενώ είναι προσθετικοί στην ενέργεια του στερεού και δεν αλλάζουν τα ακρότατα της ενέργειας, μπορούμε να τους παραλείψουμε από το relaxation, όπου έχουμε πολλά SCF, και να κάνουμε ένα SCF στο τέλος για να συμπεριλάβουμε αυτή την πληροφορία στην πυκνότητα και τις κυματοσυναρτήσεις.

Τέλος, εφόσον έχουν γίνει τα παραπάνω βήματα, προχωρούμε σε υπολογισμούς ενεργειακών ζωνών, πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων και οποιουδήποτε εργαλείου αποσκοπεί στην εύρεση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του στερεού. Αυτοί οι υπολογισμοί ενδέχεται να περιλαμβάνονται στο VASP ή να γίνονται από λογισμικά που έχουν κάποια διασύνδεση με το VASP, όπως το Wannier90 με το οποίο θα ασχοληθούμε εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε αποτελέσματα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για τα υλικά MoS<sub>2</sub> (διθειούχο μολυβδαίνιο) και Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (σεληνιούχο βισμούθιο) τα οποία έχουν στηριχτεί στο σχέδιο υπολογισμού που περιγράψαμε.

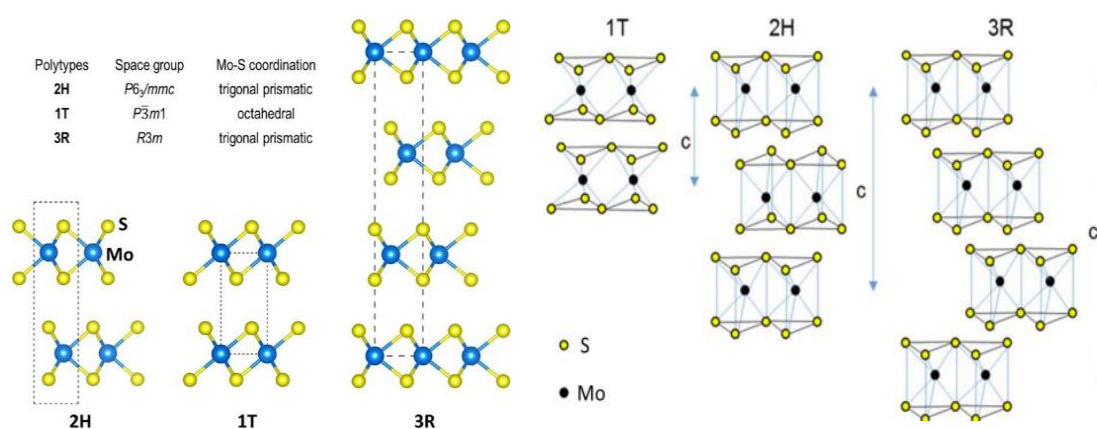
## 4.4 MoS<sub>2</sub>

Το διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS<sub>2</sub>) είναι μία ανόργανη ένωση η οποία ανήκει στην ευρύτερη ομάδα των διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης (*TMD* ή *TMDC-Transition Metal DiChalcogenides*). Τα υλικά αυτά συμβολίζονται με MX<sub>2</sub>, όπου M ένα μέταλλο μετάπτωσης (συνήθως μόλυβδος Mo ή βολφράμιο W) και X ένα άτομο από την ομάδα των χαλκογενιδίων στον περιοδικό πίνακα (συνήθως θείο S, σελήνιο Se ή τελλούριο Te). Οι κρύσταλλοι των TMDs αποτελούνται από πανομοιότυπα στρώματα τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με αλληλεπιδράσεις Van der Waals, διαμοριακές και διατομικές δυνάμεις εξαρτώμενες από την απόσταση, πιο ασθενείς από τις δυνάμεις των υπόλοιπων δεσμών (στο VASP υπολογίζονται με τη διόρθωση Grimme [71]). Τα επί μέρους στρώματα αποτελούνται από ένα επίπεδο με άτομα του μετάλλου M το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων ατόμων του χαλκογενιδίου X. Τα προηγούμενα φαίνονται στο Σχήμα 4.1. Επειδή οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals είναι ασθενείς, είναι σχετικά εύκολο να διαχωριστούν μεταξύ τους λαμβάνοντας δισδιάστατα φύλλα, γι' αυτό και υπάγονται στην κατηγορία των 2D υλικών. Ως 2D υλικά αποκτούν ενδιαφέρουσες ιδιότητες που δεν είχαν στη 3D μορφή τους. Τα TMDs έχουν εφαρμογές μεταξύ άλλων στην ενέργεια, στα φωτοβολταϊκά, στην κατασκευή transistors, στην οπτοηλεκτρονική, στα ευλύγιστα ηλεκτρονικά (*flexible electronics*), στα spintronics κ.α. [72]–[76].

Υπάρχουν τρεις φάσεις στις οποίες κρυσταλλώνονται τα TMDs με τους συμβολισμούς: 1T, 2H, 3R, οι οποίες φαίνονται στο σχήμα 4.2. Η 1T δεν είναι πολύ



Σχήμα 4.1: Η bulk μορφή ενός TMD όπως φαίνεται στο [77]. Τα διδιάστατα στρώματα αποτελούνται από τρία επίπεδα με άτομα X-M-X στη σειρά. Τα στρώματα συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals.



Σχήμα 4.2: Οι πιο σταθερές μορφές  $\text{MoS}_2$ . Η αριστερή εικόνα τις έχει σε πλάγια όψη, ενώ η δεξιά σε αυθαίρετη ώστε να φαίνονται καλύτερα τα στρώματα των ατόμων. Η 2H μορφή είναι η πιο σταθερή, ενώ οι 1T και 3R είναι μετασταθείς. Ο αριθμός αντιστοιχεί στον αριθμό των στρωμάτων που διατάσσονται το ένα πάνω από το άλλο και επαναλαμβάνονται στη διεύθυνση c. Το γράμμα αντιστοιχεί στη συμμετρία τις μοναδιαίας κυψελίδας: H→Hexagonal, R→Rhombohedral, T→Trigonal.

σταθερή και υπάρχουν παραλλαγές του όπως οι 1T', 1T''. Ο αριθμός αντιστοιχεί κάθε φορά στον αριθμό των στρωμάτων που στοιβάζονται και μετά επαναλαμβάνονται. Το γράμμα αντιστοιχεί στο σχήμα που δημιουργείται στη μοναδιαία κυψελίδα: H→Hexagonal, R→Rhombohedral, T→Trigonal.

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των υπολογισμών για το  $\text{MoS}_2$  στις φάσεις 2H<sup>9</sup>, 1T'.

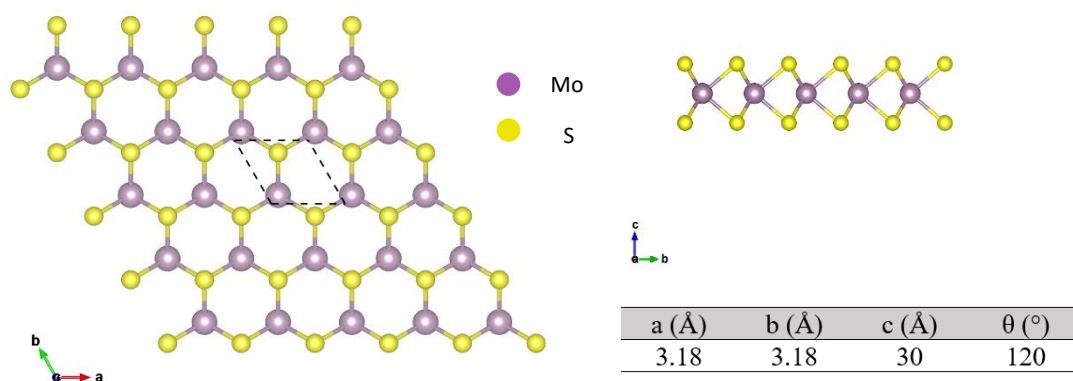
#### 4.4.1 $\text{MoS}_2$ – 2H

Η φάση 2H του διθειούχου μολυβδαινίου είναι η πιο σταθερή από τις προαναφερθείσες [78], [79]. Όπως περιγράψαμε, ο πρώτος υπολογισμός που πρέπει να γίνει είναι το relaxation, ώστε να καταλήξουμε σε θέσεις ισορροπίας. Στην περίπτωση μας γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι αυτή είναι μία ευσταθής δομή και το βήμα αυτό αποσκοπεί στην επαλήθευση και στον υπολογισμό της ενέργειας.

<sup>9</sup> Στην πραγματικότητα θα αναλύσουμε το 1H, δηλαδή τη μονοστρωματική (monolayer) δομή.



Το πρώτο βήμα είναι να προσομοιώσουμε τη δομή στον χώρο. Στο VASP αυτό γίνεται στο αρχείο POSCAR, στο οποίο υπάρχουν τα διανύσματα της μοναδιαίας κυψελίδας και οι θέσεις όλων των ατόμων. Η κυψελίδα που επιλέξαμε φαίνεται στο Σχήμα 4.3. Το αντίστοιχο POSCAR φαίνεται στο Σχήμα 4.4 και το αντίστοιχο INCAR στο Σχήμα 4.5. Επειδή μελετούμε το φύλλο του MoS<sub>2</sub>-2H το οποίο είναι 2D, πρέπει να εισάγουμε κενό στη διεύθυνση που είναι κάθετη στο φύλλο. Ιδανικά πρέπει να είναι άπειρο, ώστε να μην επαναλαμβάνεται η κυψελίδα σε αυτή τη διεύθυνση, αλλά αρκούμαστε στην τιμή των 30 Å στην οποία οι αλληλεπιδράσεις με τις περιοδικές επαναλήψεις είναι αμελητέα.



Σχήμα 4.3: Η δομή 2H στην οποία έγιναν οι υπολογισμοί. Αριστερά φαίνεται η κάτοψη. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τη θεμελιώδη μοναδιαία κυψελίδα με διανύσματα a και b τα οποία φαίνονται με τα χρώματα κόκκινο και πράσινο αντίστοιχα κάτω αριστερά. Δεξιά επάνω φαίνεται η πλάγια όψη του «φύλλου». Αυτή την όψη την αποκτάμε αν κοιτάξουμε κάθετα στη διεύθυνση a. Δεν φαίνεται η διεύθυνση b, αλλά η προβολή της σε επίπεδο κάθετο στη διεύθυνση a. Δεξιά κάτω φαίνεται ο πίνακας με τις παραμέτρους του πλέγματος που ορίσαμε. Οι τρεις πρώτες στήλες είναι τα μήκη των διανυσμάτων της μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ η τελευταία είναι η γωνία μεταξύ των διανυσμάτων a,b. Εννοείται πως η γωνία μεταξύ αυτών και του c είναι ορθή. Τα σχήματα έγιναν με το VESTA [80]

```

System = MoS2
# start parameters
ISTART = 0      # new job
ICHARG=2       # charge density initialization

# electronic optimization
ENCUT = 300    # energy cutoff
EDIFF = 5.0e-6 # stopping criterion for electronic loop
# broadening and DOS
ISMEAR = 0; SIGMA = 0.015;

# ionic relaxation
EDIFFG = 2.0e-5 # stopping criterion for ionic loop
IBRION=2       # ionic relaxation with conjugate gradient algorithm
POTIM=0.05     # step for ionic motion
NSW = 500;    # maximum number of steps of ionic loop
ISIF = 3       # variable cell relaxation

# performance optimization
NPAR = 10      # number of bands treated in parallel
    
```

Σχήμα 4.4: Το αρχείο INCAR για το relaxation. Ό,τι είναι δεξιά από δίεση (#) είναι σχόλιο. Αυτά που καθορίζουν το relaxation είναι τα IBRION, EDIFFG, ISIF.

```

primitive
  1.0000000000000000
  3.1849246025000002  0.0000000000000000  0.0000000000000000
 -1.5924623109000000  2.7582247834000002  0.0000000000000000
  0.0000000000000000  0.0000000000000000  30.0000000000000000
  Mo  S
    1  2
Direct
  0.1600427236571869  0.1398678522309438  0.0936765695081125
  0.4933546226078425  0.8064578786724391  0.0415760643654375
  0.4934226617349765  0.8066242520966246  0.1457873681264546

  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
    
```

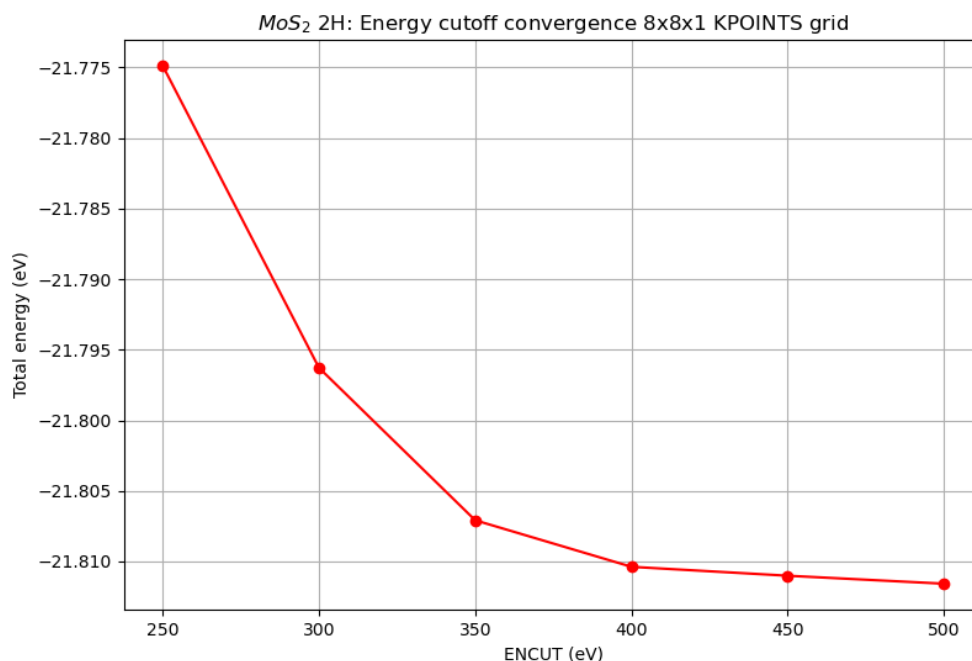
Σχήμα 4.5: Το αρχείο POSCAR που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό. Η 1<sup>η</sup> γραμμή είναι το όνομα, το οποίο δεν επηρεάζει κάπως τον υπολογισμό. Η 2<sup>η</sup> γραμμή είναι ο αριθμός που πολλαπλασιάζει τα διανύσματα της κυψελίδας. Οι γραμμές 3, 4, 5 είναι οι συντεταγμένες x, y, z των διανυσμάτων της κυψελίδας. Οι γραμμές 6, 7 είναι το είδος των ατόμων στην κυψελίδα και ο αριθμός τους. Η σειρά με την οποία παρατίθενται καθορίζει τη σειρά με την οποία περιγράφονται στη συνέχεια. Η 8<sup>η</sup> γραμμή προσδιορίζει με ποιον τρόπο περιγράφονται οι θέσεις των ατόμων στις επόμενες γραμμές. Το “Direct” σημαίνει ότι κάθε συντελεστής πολλαπλασιάζει ένα συγκεκριμένο διάνυσμα της κυψελίδας, δηλαδή ο πρώτος συντελεστής το a, ο δεύτερος το b και ο τρίτος το c. Οι υπόλοιπες γραμμές είναι τα διανύσματα ταχύτητας των ατόμων, οι οποίες δεν θα μας απασχολήσουν.

Έπειτα, πρέπει να διαλέξουμε τα ψευδοδυναμικά τα οποία θα χρησιμοποιήσουμε. Εδώ έχουμε χρησιμοποιήσει PAW-PBE ψευδοδυναμικά και το αρχείο δεν παρατίθεται διότι είναι πολύ μεγάλο.

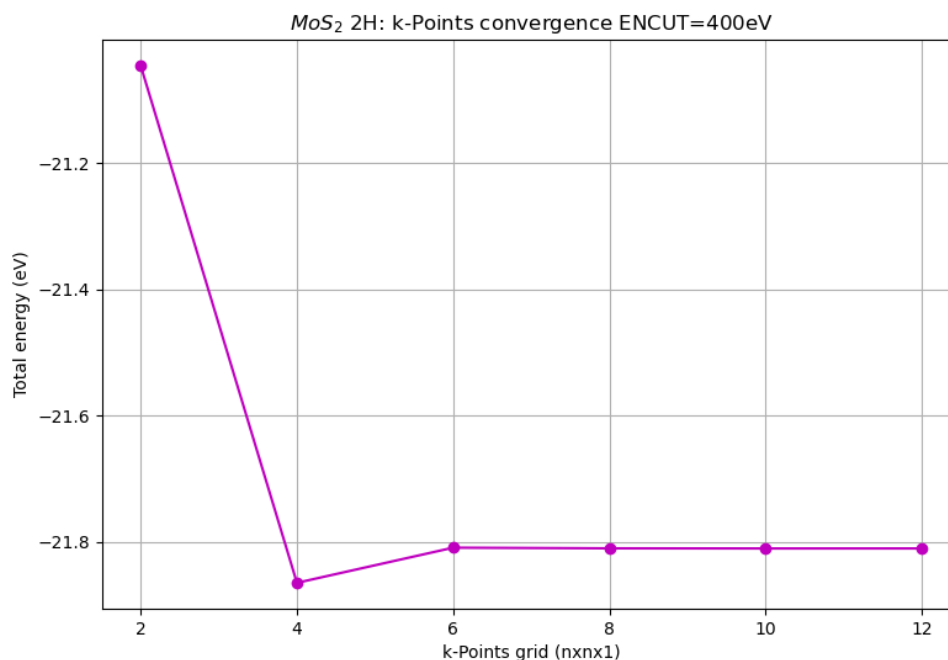
Το επόμενο βήμα είναι η επιλογή των παραμέτρων στο αρχείο INCAR και η επιλογή του πλέγματος των σημείων k στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin, η οποία γίνεται στο

αρχείο KPOINTS. Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους του INCAR για τον υπολογισμό είναι το ENCUT (energy cutoff, ενέργεια αποκοπής). Όσο αυξάνουμε το ENCUT και κάνουμε πιο πυκνό το πλέγμα των KPOINTS, τόσο μεγαλύτερη ακρίβεια έχουμε στους υπολογισμούς. Για να αποφασίσουμε πώς θα ρυθμίσουμε αυτά, πρέπει να ακολουθήσουμε μια διερευνητική διαδικασία ως προς τη σύγκλιση στην συνολική ενέργεια της δομής. Δηλαδή πρέπει να αποφασίσουμε ένα εύρος τιμών δοκιμών για το ENCUT και ένα σύνολο πλεγμάτων με κλιμάκωση στην πυκνότητά τους για τα KPOINTS. Σκοπός είναι να βρούμε από ποιον συνδυασμό και έπειτα οι διαφορές είναι αρκετά μικρές για την ακρίβεια που θέλουμε να επιτύχουμε. Ιδανικά θα δοκιμάζαμε όλους τους διαφορετικούς συνδυασμούς, όμως περιμένουμε ότι η ακρίβεια θα επιτευχθεί με την αύξηση των παραπάνω. Επομένως, μπορούμε να δοκιμάσουμε για ένα συγκεκριμένο πλέγμα στο εύρος των τιμών ENCUT, να αποφασίσουμε ότι από εκείνη την ενέργεια και μετά οι διαφορές είναι ανεκτές, με αυτή την ενέργεια σταθερή να δοκιμάσουμε το σύνολο των πλεγμάτων των KPOINTS και να αποφασίσουμε σε ποιο σημειώνεται η σύγκλιση. Αν ταυτίζεται με αυτό που αποφασίσαμε αρχικά, η διαδικασία λήγει, διαφορετικά επαναλαμβάνουμε το πρώτο βήμα με το καινούργιο πλέγμα, για να επαληθεύσουμε ότι θα καταλήξουμε στο ίδιο ENCUT.

Στο συγκεκριμένο πρόβλημα, το εύρος τιμών των ENCUT που δοκιμάσαμε ήταν το [250eV, 500eV] με βήμα 50eV. Ως προς το πλέγμα των KPOINTS, έχουμε μία συμμετρική μοναδιαία κυψελίδα όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3. Συνεπώς θα διατηρήσουμε τη συμμετρία αυτή δημιουργώντας πλέγματα  $N \times N \times 1$  (η τρίτη διεύθυνση δεν μας ενδιαφέρει για το 2D υλικό). Οι τιμές των ENCUT δοκιμάστηκαν αρχικά με πλέγμα  $4 \times 4 \times 1$  και επιτυγχάνεται σύγκλιση μικρότερη του 0.01eV για ENCUT 400eV. Με αυτή την τιμή δοκιμάζουμε τις τιμές του N: 2,4,6,8,10,12. Την ίδια σύγκλιση



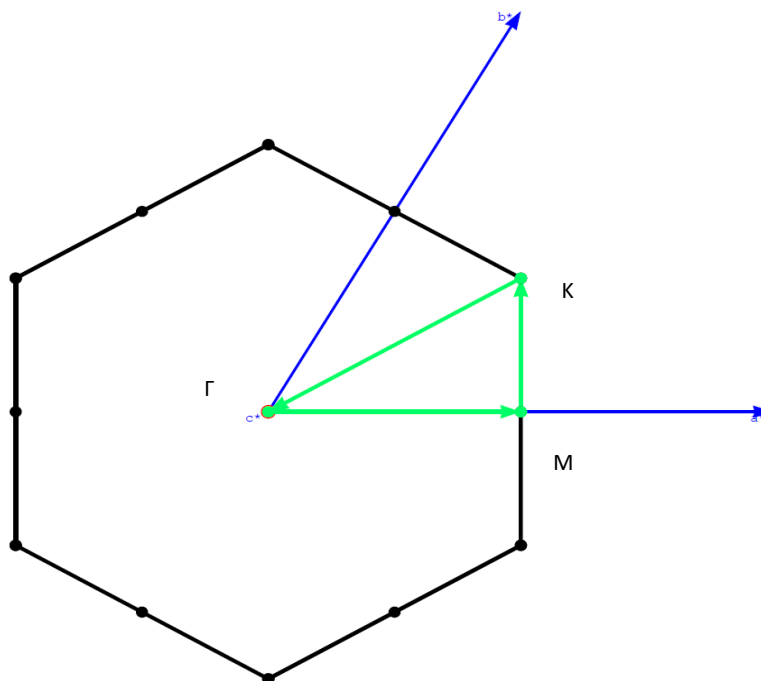
Σχήμα 4.6: Διάγραμμα με τις προκύπτουσες συνολικές ενέργειες σε eV (κατακόρυφος άξονας) συναρτήσει των διαφορετικών energy cutoff – ENCUT σε eV (οριζόντιος άξονας). Το πλέγμα στον αντίστροφο χώρο είναι  $8 \times 8 \times 1$ , δηλαδή η τελική μας επιλογή. Παρατηρούμε ότι από τα 400 eV και μετά οι διαφορές είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερες από 0.01 eV.



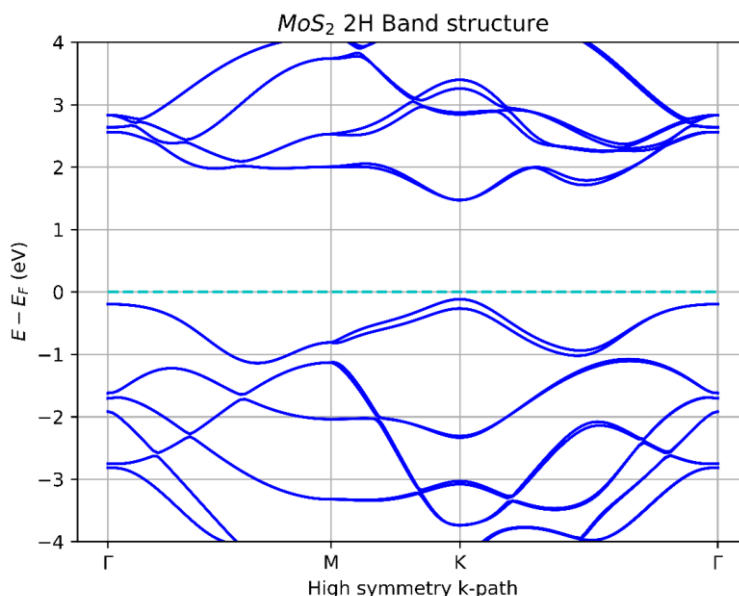
Σχήμα 4.7: Διάγραμμα με τις προκύπτουσες συνολικές ενέργειες σε eV (κατακόρυφος άξονας) συναρτήσει των διαφορετικών πλεγμάτων NxNx1 (οριζόντιος άξονας). Η energy cutoff που έχουμε είναι η 400 eV, δηλαδή η τελική μας επιλογή. Παρατηρούμε ότι από το 6x6x1 και μετά οι διαφορές είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερες από 0.01 eV. Όπως εξηγήσαμε, επιλέγουμε το N=8 για λόγους συνέπειας με τα αποτελέσματα στη φάση 1T'.

επιτυγχάνουμε για  $N \geq 6$ , επομένως επαληθεύουμε για το καινούργιο πλέγμα και έχουμε τα αποτελέσματα στα Σχήματα 4.6, 4.7. Στη συγκεκριμένη περίπτωση επιλέξαμε το  $N = 8$  διότι αυτό θα μας καλύπτει στη φάση 1T', όπως θα δούμε στη συνέχεια.

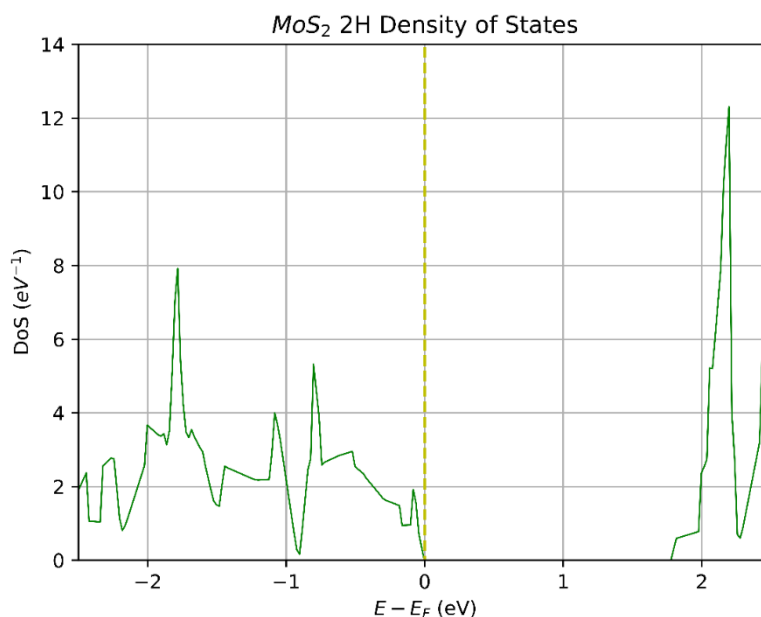
Εφόσον έχουμε κάνει τις παραπάνω επιλογές, συνεχίζουμε τους υπολογισμούς της πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων και των ενεργειακών ζωνών. Οι υπολογισμοί αυτοί δεν είναι αυτοσυνεπείς (non self-consistent field – NSCF). Λαμβάνουμε ως όρισμα την πυκνότητα ηλεκτρονίων και τις κυματοσυναρτήσεις που λάβαμε από τα προηγούμενα βήματα. Για την ενεργειακή πυκνότητα καταστάσεων (DoS) χρειαζόμαστε πιο πυκνό πλέγμα, διότι υπολογίζουμε ολοκληρώματα στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin και χρειαζόμαστε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια. Για τις ενεργειακές ζώνες δεν χρειαζόμαστε πλέγμα από σημεία στον αντίστροφο χώρο, αλλά τα μονοπάτια υψηλής συμμετρίας. Ιδανικά χρειαζόμαστε ένα γράφημα των ενεργειακών ιδιοτιμών σε όλη την 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin (3D για 2D υλικό, 4D για 3D υλικό). Ωστόσο, γνωρίζουμε ότι στα ευθύγραμμα τμήματα που συνδέουν τα σημεία υψηλής συμμετρίας της 1<sup>ης</sup> ζώνης Brillouin εμφανίζονται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα για όλη τη ζώνη. Στο Σχήμα 4.8 φαίνεται το μονοπάτι στο οποίο γίνεται το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών, στο Σχήμα 4.9 φαίνεται το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών και στο Σχήμα 4.10 φαίνεται το διάγραμμα της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων.



Σχήμα 4.8: Η 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη μοναδιαία κυψελίδα του Σχήματος 4.4 και το μονοπάτι υψηλής συμμετρίας. Τα μπλε διανύσματα είναι τα βασικά διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος. Υπάρχει και το διάνυσμα  $c^*$  το οποίο είναι κάθετο στη σελίδα με κατεύθυνση προς τον αναγνώστη, αλλά οφείλεται στην «ατέλεια» να μελετούμε ένα 2D υλικό στις 3 διαστάσεις. Τα σημεία  $\Gamma$ , K, M είναι τα σημεία υψηλής συμμετρίας του εξαγωνικού πλέγματος. Τα πράσινα βέλη υποδεικνύουν τη φορά με την οποία «διασχίζουμε» το μονοπάτι υψηλής συμμετρίας. Το σχήμα έγινε με το xcrysden [81].



Σχήμα 4.9: Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών για τη φάση 2H του  $\text{MoS}_2$  σε διάστημα  $\pm 4$  eV από την ενέργεια Fermi (διακεκομμένη στο επίπεδο 0). Η ομοιότητα με την πειραματική μελέτη [82] και την παρόμοια μελέτη DFT [83] είναι εμφανής. Από το σχήμα συμπεραίνουμε ότι αυτή η φάση είναι ημιαγωγός άμεσου διακένου (direct bandgap semiconductor). Η ενέργεια Fermi λαμβάνεται ίση με το μέγιστο της ζώνης σθένους. Η πειραματική μελέτη των [84] αναφέρει ενεργειακό διάκενο περίπου ίσο με 2.4 eV, που απέχει σημαντικά από το αποτέλεσμα που δείχνει το διάγραμμα ( $\sim 1.5$  eV). Η απόκλιση αυτή οφείλεται σε ένα εγγενές πρόβλημα της θεωρίας DFT να υποεκτιμά το ενεργειακό διάκενο [85].



Σχήμα 4.10: Το διάγραμμα της ενεργειακής πυκνότητας καταστάσεων για τη φάση 2H του MoS<sub>2</sub> σε διάστημα  $\pm 2.5$  eV από την ενέργεια Fermi (διακεκομμένη στο επίπεδο 0). Ως ενέργεια Fermi θεωρείται το μέγιστο της ζώνης σθένους. Το αποτέλεσμα έχει αρκετές ομοιότητες με αυτό των [86]. Όπως αναφέραμε στο διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών, το ενεργειακό διάκενο υποεκτιμάται. Ο υπολογισμός έγινε σε πλέγμα k-points 10x10x1.

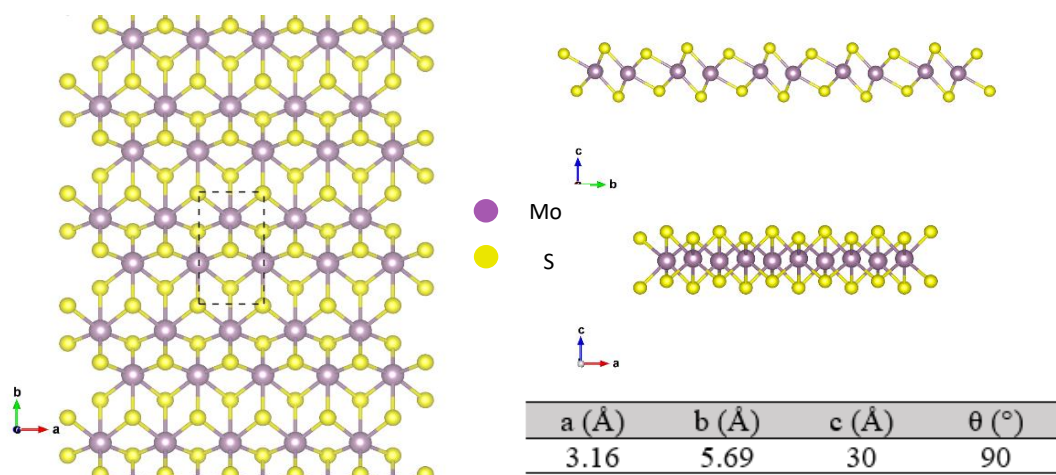
#### 4.4.2 MoS<sub>2</sub> – 1T'

Η φάση 1T' του MoS<sub>2</sub> είναι μετασταθής και προέρχεται από διαταραχές στην κρυσταλλική δομή της μεταλλικής φάσης 1T [87]. Συνήθως μελετάται η μονοστρωματική μορφή. Έχει βρεθεί ότι η φάση αυτή είναι υπεραγώγιμη υπό συνθήκες [88], ενώ έχει προβλεφθεί ότι εμφανίζει τοπολογικές επιφανειακές καταστάσεις (topological surface-edge states) [89] οι οποίες θα μας απασχολήσουν σε επόμενο κεφάλαιο.

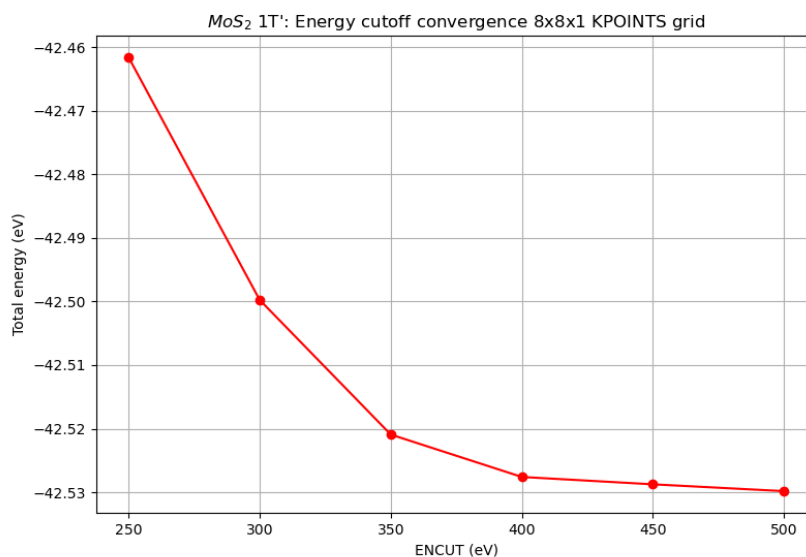
Η κρυσταλλική δομή του 1T' είναι λιγότερο συμμετρική από την 1T ή την 2H. Είναι απαραίτητο να διπλασιάσουμε σχεδόν τη θεμελιώδη κυψελίδα της φάσης 2H για να την αποκτήσουμε. Ωστόσο, συνήθως η μελέτη γίνεται σε ορθογώνια κυψελίδα, όπως αυτή που φαίνεται στο Σχήμα 4.10. Η διαδικασία που ακολουθούμε είναι ίδια με αυτή που ακολουθήσαμε στο 2H. Συνοπτικά επιλέγουμε για το relaxation:

- ENCUT=400 eV
- KPOINTS grid: 8x8x1
- Ψευδοδυναμικά: PAW-PBE

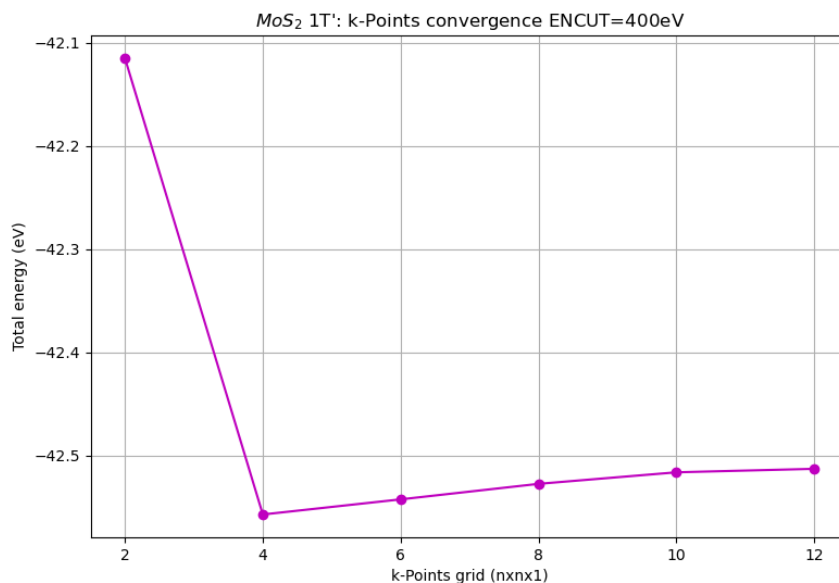
Στις επόμενες σελίδες παραθέτουμε τα αποτελέσματα με τη σειρά που παρουσιάστηκαν για τη φάση 2H.



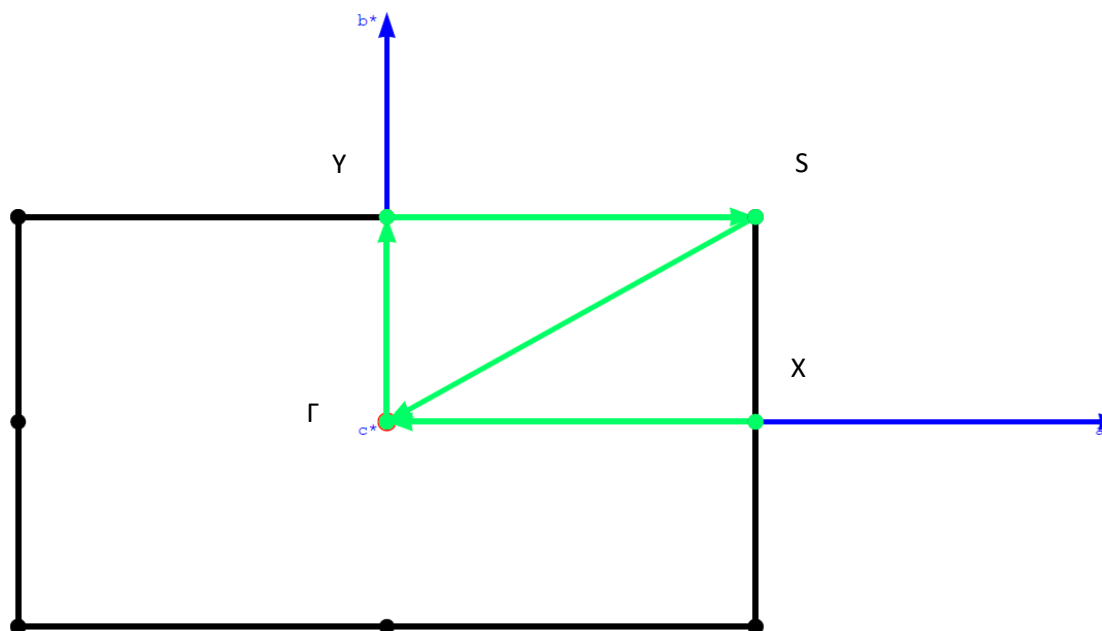
Σχήμα 4.11: Η δομή 1T' στην οποία έγιναν οι υπολογισμοί. Αριστερά φαίνεται η κάτοψη. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τη θεμελιώδη μοναδιαία κυψελίδα με διανύσματα a και b τα οποία φαίνονται με τα χρώματα κόκκινο και πράσινο αντίστοιχα κάτω αριστερά. Δεξιά επάνω φαίνεται η πλάγια όψη του «φύλλου», την οποία αποκτάμε αν κοιτάξουμε κάθετα στη διεύθυνση a. Δεξιά στο κέντρο φαίνεται η πλάγια όψη του «φύλλου», την οποία αποκτάμε αν κοιτάξουμε κάθετα στη διεύθυνση b. Δεξιά κάτω φαίνεται ο πίνακας με τις παραμέτρους του πλέγματος που ορίσαμε. Οι τρεις πρώτες στήλες είναι τα μήκη των διανυσμάτων της μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ η τελευταία είναι η γωνία μεταξύ των διανυσμάτων a,b. Εννοείται πως η γωνία μεταξύ αυτών και του c είναι ορθή.



Σχήμα 4.12: Διάγραμμα με τις προκύπτουσες συνολικές ενέργειες σε eV (κατακόρυφος άξονας) συναρτήσει των διαφορετικών energy cutoff – ENCUT σε eV (οριζόντιος άξονας). Το πλέγμα στον αντίστροφο χώρο είναι 8x8x1, δηλαδή η τελική μας επιλογή. Παρατηρούμε ότι από τα 400 eV και μετά οι διαφορές είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερες από 0.01 eV.

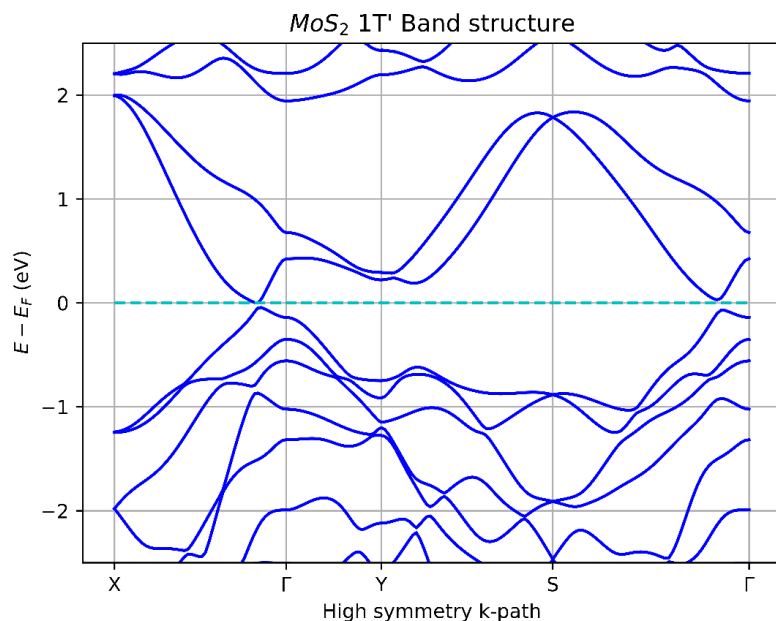


Σχήμα 4.13: Διάγραμμα με τις προκύπτουσες συνολικές ενέργειες σε eV (κατακόρυφος άξονας) συναρτήσει των διαφορετικών πλεγμάτων NxNx1 (οριζόντιος άξονας). Η energy cutoff που έχουμε είναι η 400 eV, δηλαδή η τελική μας επιλογή. Παρατηρούμε ότι από το 8x8x1 και μετά οι διαφορές είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερες από 0.01 eV.

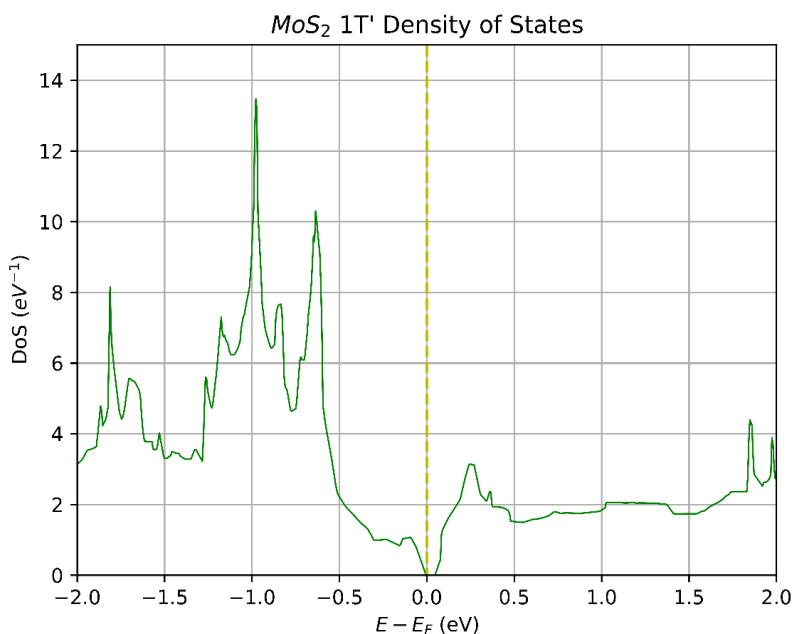


Σχήμα 4.14: Η 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη μοναδιαία κυψελίδα του Σχήματος 4.10 και το μονοπάτι υψηλής συμμετρίας. Τα μπλε διανύσματα είναι τα βασικά διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος. Υπάρχει και το διάνυσμα  $c^*$  το οποίο είναι κάθετο στη σελίδα με κατεύθυνση προς τον αναγνώστη, αλλά οφείλεται στην «ατέλεια» να μελετούμε ένα 2D υλικό στις 3 διαστάσεις. Τα σημεία  $\Gamma$ , X, Y, S είναι τα σημεία υψηλής συμμετρίας του ορθογώνιου πλέγματος. Τα πράσινα βέλη υποδεικνύουν τη φορά με την οποία «διασχίζουμε» το μονοπάτι υψηλής συμμετρίας.





Σχήμα 4.15: Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών για τη φάση 1T' του MoS<sub>2</sub> σε διάστημα  $\pm 2.5$  eV από την ενέργεια Fermi (διακεκομμένη στο επίπεδο 0). Η ομοιότητα με την μελέτη [90] είναι εμφανής. Από το σχήμα συμπεραίνουμε ότι αυτή η φάση είναι ημιαγωγός άμεσου διακένου (direct bandgap semiconductor) με πολύ μικρό διάκενο. Η ενέργεια Fermi λαμβάνεται ίση με το μέγιστο της ζώνης σθένους. Παρατηρούμε ότι κοντά στο σημείο  $\Gamma$ , όταν διασχίζουμε το μονοπάτι  $\Gamma \rightarrow X$  ( $X \rightarrow \Gamma$ ), εμφανίζεται ένα σημείο όπου οι στάθμες εφάπτονται σε σχήμα κώνου (κόνος Dirac). Όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο, αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη τοπολογικά προστατευμένων καταστάσεων στα άκρα του υλικού.



Σχήμα 4.16: Το διάγραμμα της ενεργειακής πυκνότητας καταστάσεων για τη φάση 2H του MoS<sub>2</sub> σε διάστημα  $\pm 2$  eV από την ενέργεια Fermi (διακεκομμένη στο επίπεδο 0). Ως ενέργεια Fermi θεωρείται το μέγιστο της ζώνης σθένους. Ο υπολογισμός έγινε σε πλέγμα k-points 12x12x1.

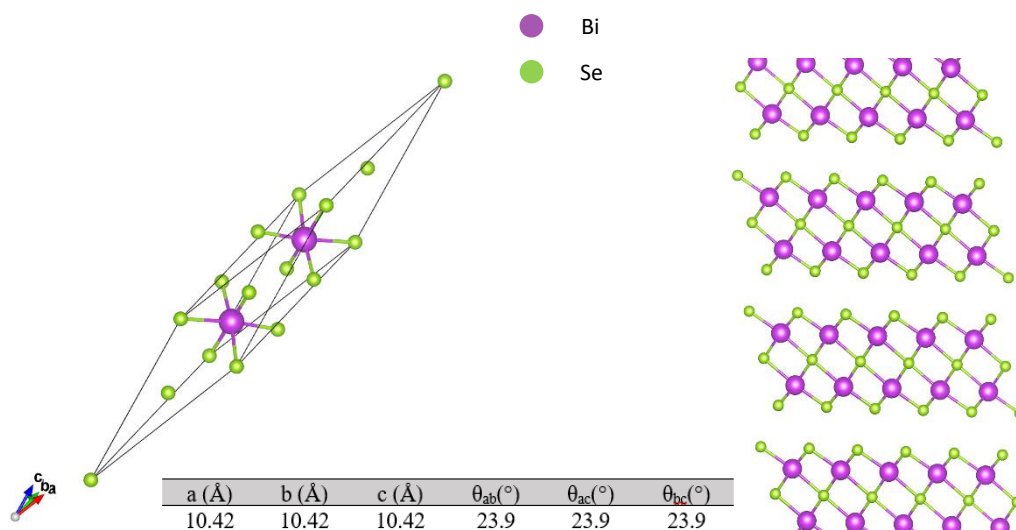
## 4.5 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Το σεληνιούχο βισμούθιο είναι γνωστό για τις ιδιότητές του ως ημιαγωγός και θερμοηλεκτρικό υλικό [91]. Τα τελευταία χρόνια έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα λόγω των τοπολογικών του ιδιοτήτων [92], [93].

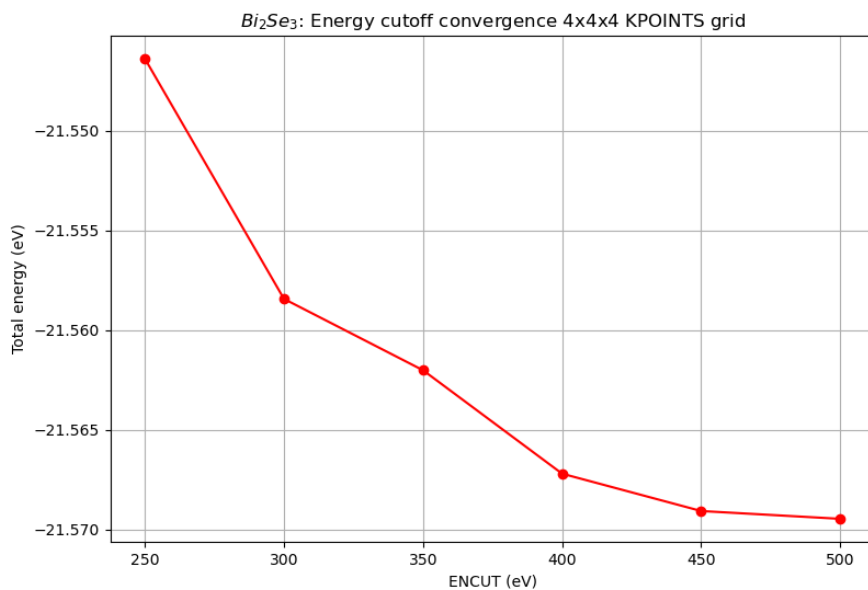
Η δομή του αποτελείται από πενταπλά στρώματα ατόμων βισμούθιου και σεληνίου. Τα στρώματα έλκονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals. Καθένα από αυτά δομείται από διαδεχόμενα επίπεδα υποστρώματα ατόμων σεληνίου-βισμούθιου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.16. Η διαδικασία που ακολουθούμε είναι παρόμοια με αυτή που ακολουθήσαμε στις δύο φάσεις του MoS<sub>2</sub>. Συνοπτικά επιλέγουμε για το relaxation:

- ENCUT=400 eV
- KPOINTS grid: 4x4x4
- Ψευδοδυναμικά: PAW-PBE

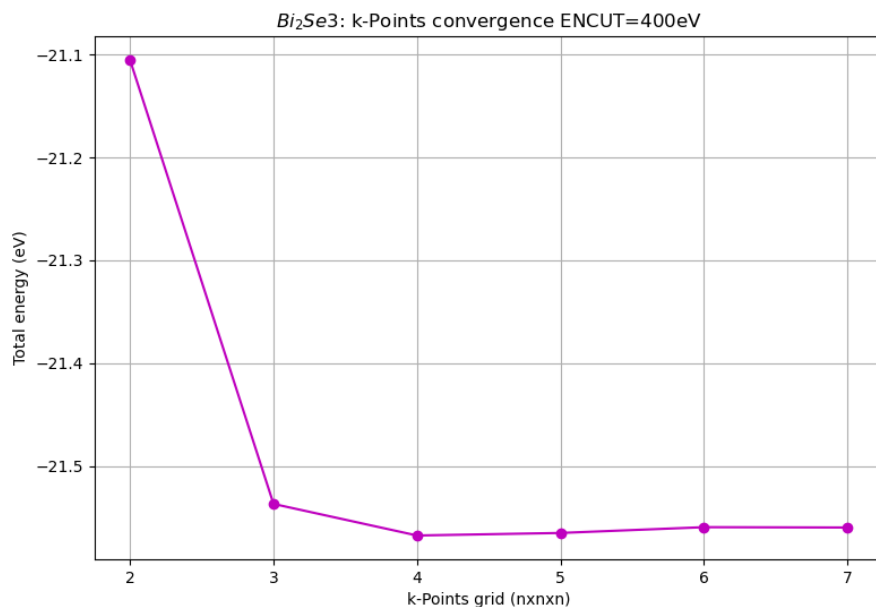
Στις επόμενες σελίδες παραθέτουμε τα αποτελέσματα με τη σειρά που παρουσιάστηκαν στο MoS<sub>2</sub>.



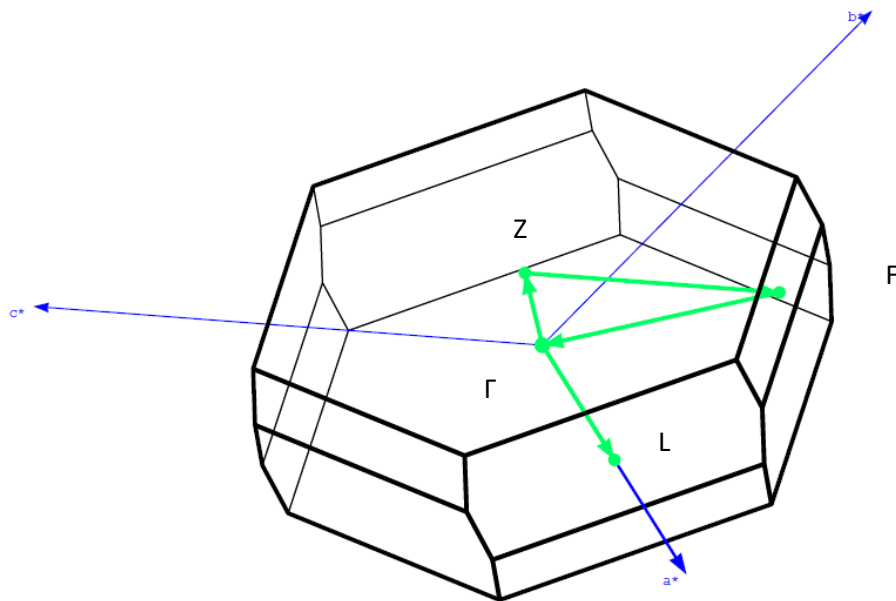
Σχήμα 4.17: Η δομή του Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> στην οποία έγιναν οι υπολογισμοί. Αριστερά φαίνεται η θεμελιώδης κυβελίδα. Τα διανύσματά της είναι τα a, b, c με χρώματα κόκκινο, πράσινο, μπλε αντίστοιχα. Δεξιά φαίνεται η διάταξη των πενταπλών (quintuple) 2D φύλλων που αποτελούνται από στρώματα Se-Bi-Se-Bi-Se στη σειρά και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με Van der Waals. Στο κάτω μέρος του σχήματος φαίνεται ο πίνακας με τις παραμέτρους του πλέγματος που ορίσαμε. Οι τρεις πρώτες στήλες είναι τα μήκη των διανυσμάτων της μοναδιαίας κυβελίδας, ενώ η τελευταίες τρεις είναι οι γωνίες μεταξύ των διανυσμάτων a, b, c.



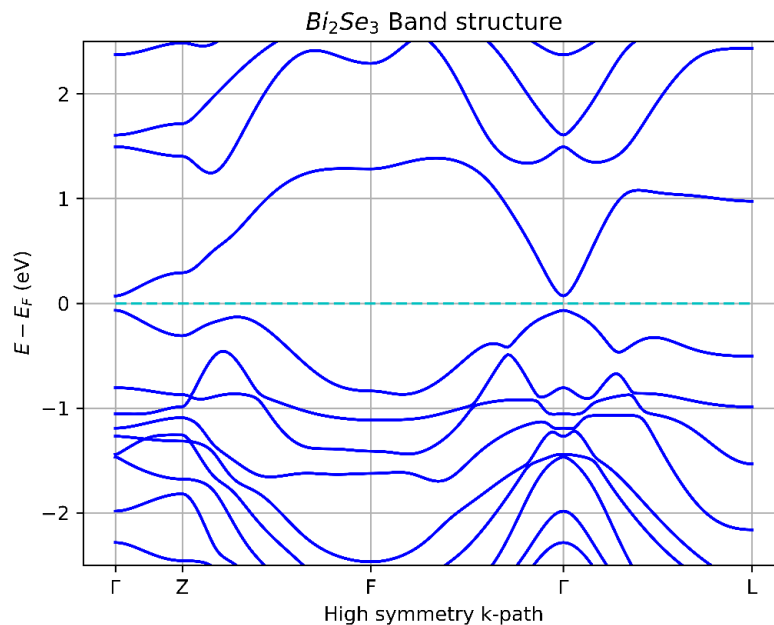
Σχήμα 4.18: Διάγραμμα με τις προκύπτουσες συνολικές ενέργειες σε eV (κατακόρυφος άξονας) συναρτήσει των διαφορετικών energy cutoff – ENCUT σε eV (οριζόντιος άξονας). Το πλέγμα στον αντίστροφο χώρο είναι 4x4x4, δηλαδή η τελική μας επιλογή. Παρατηρούμε ότι από τα 400 eV και μετά οι διαφορές είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερες από 0.01 eV.



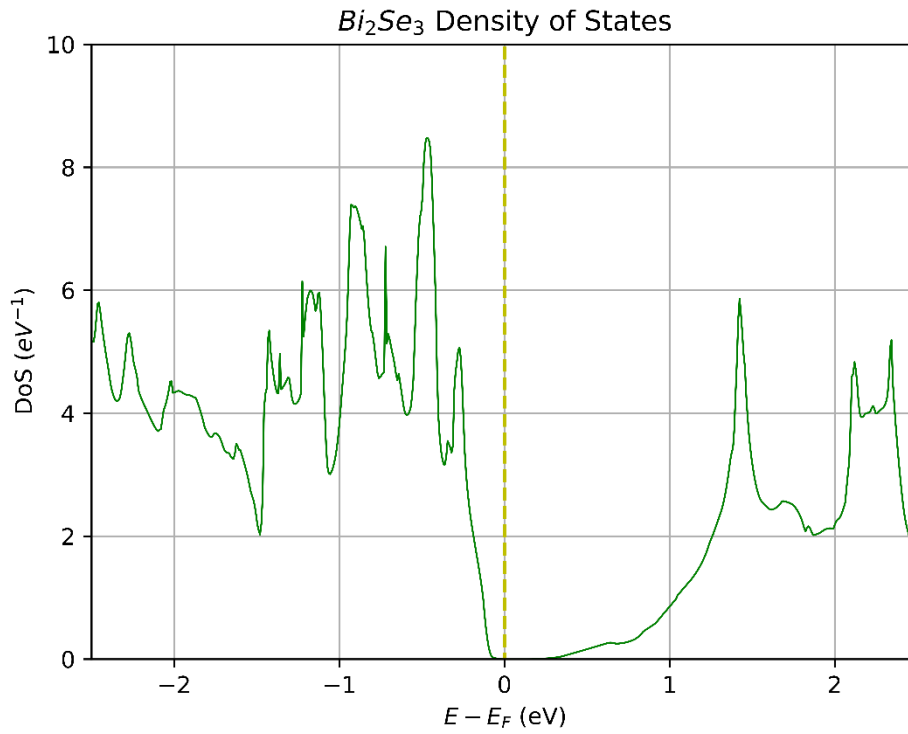
Σχήμα 4.19: Διάγραμμα με τις προκύπτουσες συνολικές ενέργειες σε eV (κατακόρυφος άξονας) συναρτήσει των διαφορετικών πλεγμάτων NxNxN (οριζόντιος άξονας). Η energy cutoff που έχουμε είναι η 400 eV, δηλαδή η τελική μας επιλογή. Παρατηρούμε ότι από το 4x4x4 και μετά οι διαφορές είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερες από 0.01 eV.



Σχήμα 4.20: Η 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη μοναδιαία κυψελίδα του Σχήματος 4.16 και το μονοπάτι υψηλής συμμετρίας. Τα μπλε διανύσματα είναι τα βασικά διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος. Τα σημεία  $\Gamma$ , Z, F, L είναι τα σημεία υψηλής συμμετρίας του ορθογώνιου πλέγματος. Τα πράσινα βέλη υποδεικνύουν τη φορά με την οποία «διασχίζουμε» το μονοπάτι υψηλής συμμετρίας.



Σχήμα 4.21: Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών για τη φάση 1T' του MoS<sub>2</sub> σε διάστημα  $\pm 2.5$  eV από την ενέργεια Fermi (διακεκομμένη στο επίπεδο 0). Η ομοιότητα με την μελέτη [94] είναι εμφανής. Από το σχήμα συμπεραίνουμε ότι αυτή η φάση είναι ημιαγωγός άμεσου διακένου (direct bandgap semiconductor) με πολύ μικρό διάκενο. Η ενέργεια Fermi λαμβάνεται ίση με το μέγιστο της ζώνης σθένους. Παρατηρούμε ότι στο σημείο  $\Gamma$  οι στάθμες οριακά εφάπτονται σε σχήμα κώνου (κόνος Dirac). Όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο, αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη τοπολογικά προστατευμένων καταστάσεων στα άκρα του υλικού.



Σχήμα 4.22: Το διάγραμμα της ενεργειακής πυκνότητας καταστάσεων για  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  σε διάστημα  $\pm 2.5$  eV από την ενέργεια Fermi (διακεκομμένη στο επίπεδο 0). Ως ενέργεια Fermi θεωρείται το μέγιστο της ζώνης σθένους. Ο υπολογισμός έγινε σε πλέγμα k-points  $9 \times 9 \times 9$ .



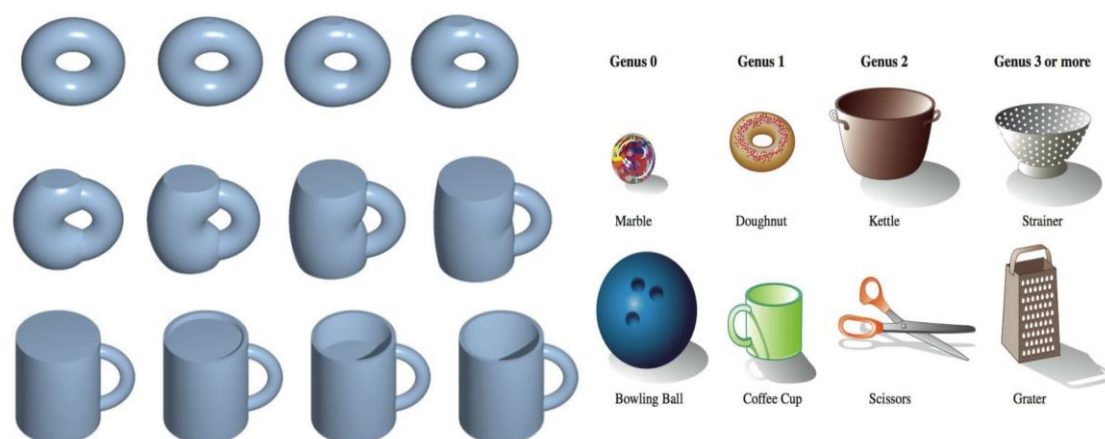
## Κεφάλαιο 5

### 5 Τοπολογικές ιδιότητες των υλικών

#### 5.1 Εισαγωγή

Ένας από τους βασικότερους σκοπούς της Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης είναι να κατατάξει την ύλη σε διαφορετικές κατηγορίες-φάσεις ανάλογα με τις ιδιότητές της. Για παράδειγμα, γνωρίζουμε ότι η στερεά φάση ύλης διαφέρει από την υγρή και την αέρια φάση, ότι η αγωγίμη φάση διαφέρει από τη μονωτική, ότι η παραμαγνητική φάση διαφέρει από τη σιδηρομαγνητική. Συνήθως, γνωρίζουμε και το αίτιο για τις διαφορές αυτές και γνωρίζουμε ότι μεταβάλλοντας κατάλληλα μία παράμετρο του υλικού μπορούμε να μεταβούμε από τη μία φάση στην άλλη (*phase transition*). Για παράδειγμα, οι τρεις προαναφερθείσες αλλαγές φάσεων μπορούν να εμφανιστούν όταν μεταβαίνουμε από χαμηλές σε υψηλές θερμοκρασίες για οποιοδήποτε στερεό, για τους υπεραγωγούς και τα σιδηρομαγνητικά υλικά, αντίστοιχα. Η καθιερωμένη πρακτική στην κατάταξη των υλικών σε φάσεις είναι αυτή του Landau, σύμφωνα με την οποία κάθε φάση σχετίζεται με συγκεκριμένες συμμετρίες. Η μετάβαση από τη μία φάση στην άλλη μπορεί να είναι εφικτή όταν αυτές έχουν τις ίδιες συμμετρίες ή όταν καταργείται μία συμμετρία (*symmetry breaking*) κατά τη μετάβαση, οπότε λέμε ότι οι φάσεις είναι πλήρως διαχωρισμένες.

Υπάρχει ένας κλάδος στα Μαθηματικά ο οποίος σχετίζεται άμεσα με τις μεταβάσεις που μόλις περιεγράφηκαν και ο οποίος ονομάζεται Τοπολογία. Ο σκοπός της Τοπολογίας είναι να κατηγοριοποιήσει τους διάφορους χώρους-σύνολα με βάση κάποιες αναλλοίωτες ποσότητές τους. Συγκεκριμένα, η Διαφορική Τοπολογία κατατάσσει τα γεωμετρικά σχήματα ανάλογα με τη δυνατότητα να πραγματοποιηθεί μια συνεχής μετάβαση από το ένα στο άλλο. Στο Σχήμα 5.1 φαίνονται παραδείγματα ισοδύναμων τοπολογικά σχημάτων. Οι συνεχείς μετασχηματισμοί οι οποίοι είναι πιο

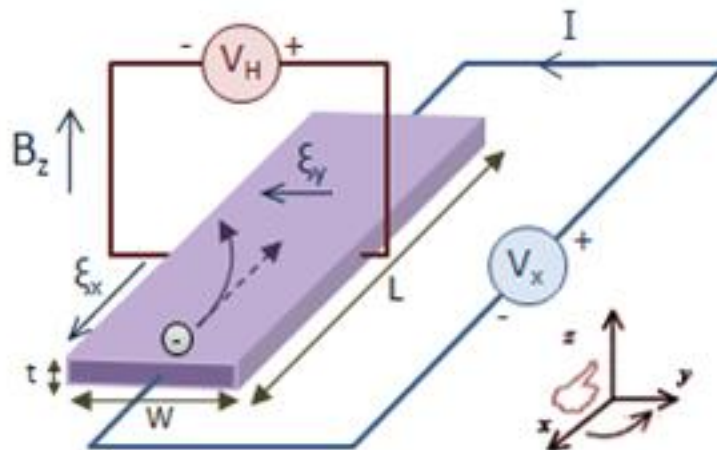


Σχήμα 5.1: Τοπολογική ισοδυναμία γεωμετρικών σχημάτων-αντικειμένων. Αριστερά φαίνεται ο συνεχής μετασχηματισμός με τον οποίο μετατρέπουμε ένα ντόνατ σε μία κούπα διατηρώντας την τρύπα του ντόνατ [95]. Δεξιά φαίνονται διάφορα καθημερινά αντικείμενα που είναι τοπολογικά ισοδύναμα ανάλογα με τον αριθμό των τρυπών που έχουν παρουσιάζοντας από αριστερά προς τα δεξιά αντικείμενα με καμία τρύπα, 1, 2 και 3 ή παραπάνω τρύπες [96]

εύκολα αντιληπτοί είναι οι *ομοιομορφισμοί*. Ομοιομορφισμός καλείται μία συνεχής συνάρτηση η οποία είναι ένα προς ένα και επί με συνεχή αντίστροφη συνάρτηση. Η τοπολογία ορίζει ως ισοδύναμους δύο χώρους των οποίων οι τοπολογικές ιδιότητες παραμένουν αναλλοίωτες κάτω από ομοιομορφισμούς.[97]

## 5.2 Κβαντικό φαινόμενο Hall

Η ανάμειξη της Τοπολογίας στη Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης προέκυψε από το 1980 και μετά με την εμφάνιση του κβαντικού φαινομένου Hall [8]. Μέχρι τότε ήταν γνωστό το κλασικό φαινόμενο Hall το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2. Με



Σχήμα 5.2: Επίδειξη του κλασικού φαινομένου Hall [97]. Η μωβ πλάκα είναι ένας δισδιάστατος αγωγός στον οποίο εφαρμόζεται τάση  $V_x$  και ρέει ρεύμα  $I$  όπως φαίνεται στο σχήμα. Εφαρμόζουμε ένα μαγνητικό πεδίο κάθετο στην πλάκα, προς τη διεύθυνση  $z$ . Τα κινούμενα ηλεκτρόνια δέχονται τη δύναμη Lorentz η οποία τα εκτρέπει προς τη μία πλευρά του αγωγού απογυμνώνοντας την άλλη του πλευρά, στην οποία συσσωρεύεται θετικό φορτίο. Έτσι, αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό πεδίο και μία τάση κάθετα στη φορά του ρεύματος η οποία ονομάζεται τάση Hall.

βάση το κλασικό μοντέλο του Drude για τα ηλεκτρόνια, η αντίσταση Hall προκύπτει ίση με [98]:

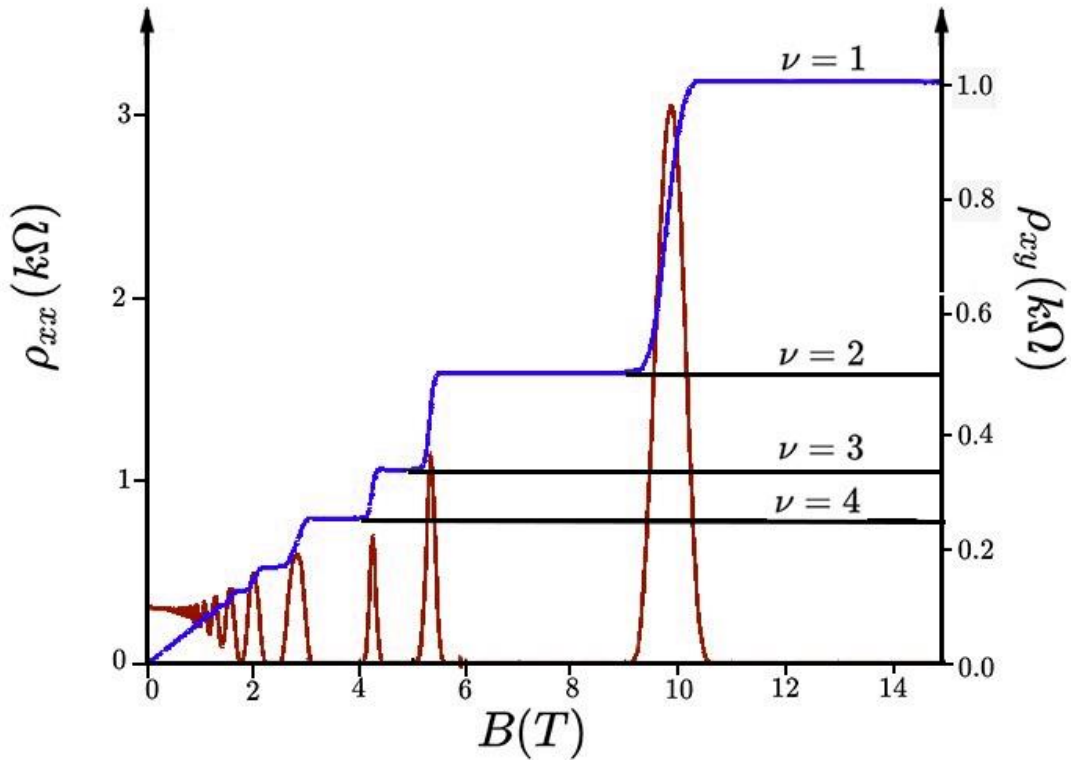
$$R_{xy} = \frac{B}{ne} \quad (5.1)$$

όπου  $B$  είναι η μαγνητική επαγωγή,  $n$  η πυκνότητα φορτίου και  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου. Το σημαντικό σε αυτή τη σχέση είναι η γραμμική σχέση της αντίστασης Hall συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου.

Το 1980 οι von Klitzing et al. [5] εφάρμοσαν υψηλά μαγνητικά πεδία σε έναν δισδιάστατο ημιαγωγό με φορείς υψηλής κινητικότητας ώστε να μετρήσουν την αγωγιμότητα Hall. Η εικόνα που παρατήρησαν φαίνεται στο Σχήμα 5.3. Η κλασική εικόνα επιβεβαιώνεται για μικρά μαγνητικά πεδία. Για μεγάλα μαγνητικά πεδία σημειώνονται «περίεργα» για την κλασική εικόνα πλατώ κβάντωσης της αντίστασης Hall με συνοδευόμενο μηδενισμό της αντίστασης του αγωγού σε εκείνα τα σημεία<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> Ο μηδενισμός της αντίστασης δεν σημαίνει άπειρη αγωγιμότητα. Στα υψηλά μαγνητικά πεδία σε στενές 2D πλάκες ο μηδενισμός της αντίστασης σημαίνει και μηδενισμός της αγωγιμότητας [148].



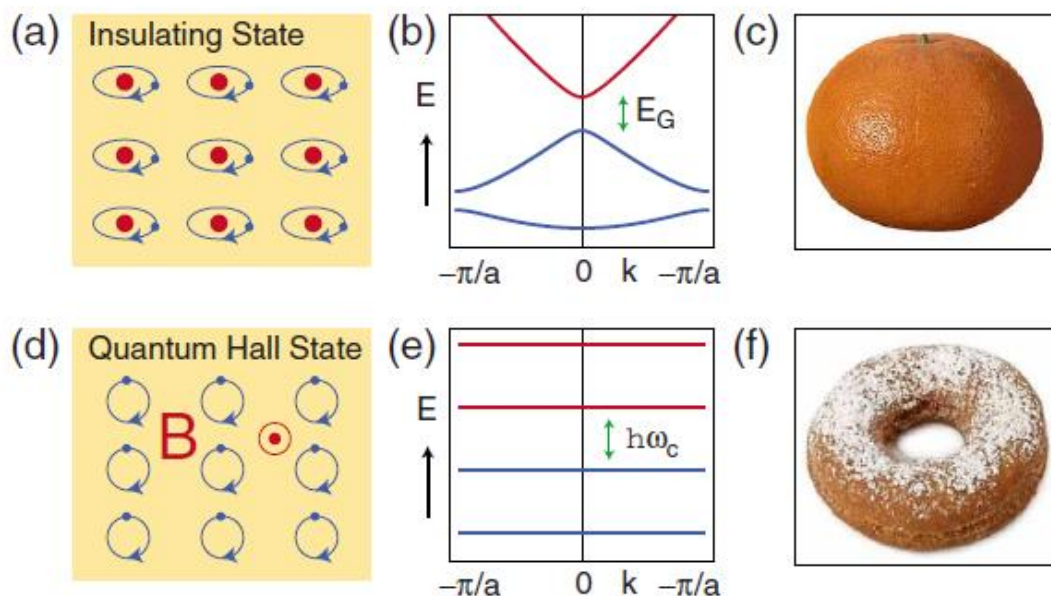


Σχήμα 5.3: Ένδειξη του κβαντικού φαινομένου Hall [99]. Στον οριζόντιο άξονα είναι η μαγνητική επαγωγή η οποία εφαρμόζεται στον ημιαγωγό. Στον κατακόρυφο άξονα μετράται αντίσταση. Από αριστερά είναι η αντίσταση του αγωγού (κόκκινη γραμμή), ενώ από δεξιά είναι η αντίσταση Hall (μπλε γραμμή) σε kΩ. Παρατηρούμε ότι για μικρές εντάσεις μαγνητικού πεδίου επαληθεύεται η γραμμική σχέση μεταξύ αντίστασης Hall και μαγνητικού πεδίου. Όσο αυξάνεται το μαγνητικό πεδίο, σημειώνονται πλατό (plateaux) στην αντίσταση Hall και κβάντωση της.

Για να εξηγήσουμε το φαινόμενο αυτό, πρέπει να εντάξουμε στην ανάλυση και την κβαντική φύση του προβλήματος. Αν θεωρήσουμε ότι τα ηλεκτρόνια ενός αγωγού που συμβάλλουν στην αγωγιμότητά του είναι πρακτικά ελεύθερα, μπορούμε να τα χειριστούμε σε πρώτη προσέγγιση ως ελεύθερο αέριο μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Το μαγνητικό πεδίο μετατρέπει τα ηλεκτρόνια σε κβαντικούς αρμονικούς ταλαντωτές και εμφανίζεται κβάντωση των ενεργειακών σταθμών σύμφωνα με τη σχέση:

$$\epsilon_{osc} = \frac{\hbar e B}{m_e} \left( n - \frac{1}{2} \right), \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (5.2)$$

Επομένως, οι ενεργειακές ζώνες θα είναι ευθείες γραμμές για όλα τα ηλεκτρόνια και θα είναι όπως στο Σχήμα 5.4. Οι ιδιοτιμές αυτές είναι τετριμμένα ιδιοτιμές κυματοσυναρτήσεων Bloch, καθώς είναι σταθερές συναρτήσεις της κρυσταλλικής ορμής. Με αυτή τη θεώρηση, αν μεταξύ των κόκκινων και των μπλε γραμμών στο σχήμα βρίσκεται η ενέργεια Fermi, τότε το σύστημα κατατάσσεται ως μονωτής. Εφόσον με το μαγνητικό πεδίο ρυθμίζουμε πόσο μεγάλο είναι το κενό μεταξύ των ενεργειών, όπως μας δείχνει η σχέση (5.2), όσο το αυξάνουμε, οι ενεργειακές στάθμες μετακινούνται προς τα πάνω. Κάποια στιγμή μία από αυτές διασχίζει την ενέργεια Fermi, οπότε το σύστημα γίνεται προσωρινά αγωγίμο. Ύστερα, η ενέργεια Fermi ξαναβρίσκεται στο κενό μεταξύ δύο ενεργειακών σταθμών και η προηγούμενη εικόνα επαναλαμβάνεται με το σύστημα να γίνεται μονωτής. Έτσι, εξηγείται ο λόγος για τον



Σχήμα 5.4: Συσχέτιση ενός μονωτή με την κβαντική κατάσταση Hall και ομοιότητα με την τοπολογία [11]. Οι εικόνες (a), (b), (c) αναφέρονται στον μονωτή, ενώ οι εικόνες (d), (e), (f) αναφέρονται στην κβαντική κατάσταση Hall. Από τα διαγράμματα ζωνών (b), (e) συμπεραίνουμε ότι τα δύο συστήματα στις (a), (d) αντίστοιχα είναι μονωτές. Ωστόσο, με τη μεταβολή του μαγνητικού πεδίου το πρώτο σύστημα παραμένει μονωτικό, ενώ το δεύτερο μπορεί να γίνει αγωγίμο. Αποδεικνύεται ότι αυτή η διαφορά οφείλεται σε τοπολογικές ιδιότητες, όπως τοπολογικά διαφορετικά είναι μία σφαίρα και ένας τόρος ή, πιο απλά, ένα πορτοκάλι με ένα ντόνατ.

οποίο σημειώνονται τα πλατώ και οι περιοχές μετάβασης με τις απότομες μεταβολές της αντίστασης του αγωγού στο Σχήμα 5.3. Όταν το μαγνητικό πεδίο είναι μικρό, το σύστημα βρίσκεται σε μία ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ του κλασικού ορίου των ελευθέρων ηλεκτρονίων και της κβάντωσης των σταθμών Landau. Γι' αυτό τα πλατώ πλησιάζουν συνεχώς μεταξύ τους μέχρι που εξαλείφονται και έχουμε τη γραμμική σχέση.

Η εξήγηση που δώσαμε είναι ποιοτική και δεν μπορεί να μας δώσει ποσοτικές απαντήσεις για την αντίσταση και την αγωγιμότητα Hall στην περιοχή του υψηλού μαγνητικού πεδίου. Βέβαια, μπορούμε να ακολουθήσουμε την κλασική προσέγγιση και να αντικαταστήσουμε στην πυκνότητα των ηλεκτρονίων ανά επιφάνεια τη σχέση [99]:

$$n_{2D} = \nu \Phi_0 = \nu \frac{eB}{h}, \quad \nu = 1, 2, 3, \dots \quad (5.3)$$

όπου  $\Phi_0$  είναι το κβάντο της μαγνητικής ροής που διαπερνά τον αγωγό,  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $B$  το μέτρο του μαγνητικού πεδίου και  $h$  η σταθερά του Planck. Η σχέση ορίζει την πυκνότητα ως την ποσότητα των αρμονικών ταλαντωτών που έχει δημιουργήσει το μαγνητικό πεδίο ανά επιφάνεια. Αν αντικαταστήσουμε την (5.3) στην (5.1), λαμβάνουμε:

$$R_{xy} = \frac{h}{\nu e^2} \Rightarrow \sigma_{xy} = \nu \frac{e^2}{h}, \quad \nu = 1, 2, 3, \dots \quad (5.4)$$

η οποία είναι και η πραγματική σχέση την οποία θα αποδείξουμε παρακάτω. Δηλαδή η κλασική εικόνα σε συνδυασμό με τη θεώρηση των κβαντικών ταλαντωτών μας οδηγεί στη σωστή απάντηση.

Μέσα από το κβαντικό φαινόμενο Hall γεννάται και ένα ερώτημα ακόμα το οποίο δεν μπορούμε να απαντήσουμε και απεικονίζεται εν μέρει στο Σχήμα 5.4: σε τι πραγματικά διαφέρει η κβαντική κατάσταση Hall από έναν μονωτή; Μεταβάλλοντας το μαγνητικό πεδίο η κατάσταση Hall αλλάζει θεμελιωδώς. Υπάρχει κάποια συμμετρία που διαθέτει το ένα σύστημα αλλά δεν διαθέτει το άλλο; Για να απαντήσουμε σε αυτά τα ερωτήματα χρειάζεται περαιτέρω ανάλυση.

### 5.3 Φάση Berry

Στο πρόβλημα που περιγράψαμε αποτυπώνονται οι συνέπειες της αλλαγής των ιδιοτήτων ενός συστήματος όταν μεταβάλλεται μία παράμετρος. Η γενικότερη περίπτωση θα ήταν να έχουμε ένα διάνυσμα  $\mathbf{R}(t)$  παραμέτρων και η Χαμιλτονιανή του συστήματος  $\mathcal{H}[\mathbf{R}(t)]$  να εξαρτάται από αυτό. Τότε, για δεδομένο χρόνο  $t$  όπου το διάνυσμα των παραμέτρων είναι σταθερό, η χρονο-ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger θα γράφεται ως εξής:

$$\mathcal{H}[\mathbf{R}(t)]|n, \mathbf{R}(t)\rangle = E_n[\mathbf{R}(t)]|n, \mathbf{R}(t)\rangle \quad (5.5)$$

για τις διάφορες ιδιοκαταστάσεις της  $n$ . Έστω ότι το διάνυσμα των παραμέτρων ξεκινάει από μία αρχική τιμή  $\mathbf{R}_0$  και εξελίσσεται αδιαβατικά<sup>11</sup> στον χρόνο. Η χρονο-εξαρτημένη εξίσωση Schrödinger θα γράφεται:

$$\mathcal{H}[\mathbf{R}(t)]|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle, \quad (5.6)$$

Βάσει του αδιαβατικού θεωρήματος [41] προκύπτει ότι, αν τη χρονική στιγμή  $t = 0$  η κατάσταση αναπτύσσεται σε άθροισμα των ιδιοκαταστάσεων:

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n(0) |n, \mathbf{R}(0)\rangle \quad (5.7)$$

τότε στην τυχαία στιγμή  $t$  της αδιαβατικής εξέλιξης θα μπορούμε να γράψουμε την τελική κατάσταση ως:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n, \mathbf{R}(t)\rangle \quad (5.8)$$

με τους συντελεστές  $c_n(t)$  να δίνονται από τη σχέση:

$$c_n(t) = c_n(0) e^{i\alpha_{dyn}(t)} e^{i\gamma(t)} \quad (5.9)$$

όπου  $\alpha_{dyn}(t)$  είναι η δυναμική φάση και ισούται με:

$$\alpha_{dyn}(t) = - \int_0^t E_n(\tau) d\tau \quad (5.10)$$

και η  $\gamma(t)$  καλείται *γεωμετρική φάση* και ισούται με:

<sup>11</sup> Η αδιαβατική προσέγγιση υποθέτει ότι η χρονική εξέλιξη ενός συστήματος γίνεται τόσο αργά, ώστε να μην πραγματοποιούνται μεταβάσεις μεταξύ των κβαντικών καταστάσεών του.

$$\begin{aligned}\gamma(t) &= \int_0^t i \langle n, \mathbf{R}(t) | \partial_t | n, \mathbf{R}(t) \rangle d\tau = \int_0^t i \langle n, \mathbf{R}(\tau) | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R}(\tau) \rangle \frac{d\mathbf{R}}{d\tau} d\tau \\ &= \int_{\mathbf{R}(0)}^{\mathbf{R}(t)} i \langle n, \mathbf{R}(\tau) | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R}(\tau) \rangle d\mathbf{R}, \quad (5.11)\end{aligned}$$

Όταν το διάνυσμα  $\mathbf{R}(t)$  ακολουθεί ένα αδιαβατικό μονοπάτι στον χώρο των παραμέτρων και επιστρέφει τη χρονική στιγμή  $t = T$  στην αρχική θέση ώστε  $\mathbf{R}(T) = \mathbf{R}_0$ , τότε το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα της (5.11) γίνεται κλειστό πάνω σε μία καμπύλη  $C$  στον χώρο των παραμέτρων. Σε αυτή την περίπτωση η γεωμετρική φάση καλείται *φάση Berry* και θα τη συμβολίζουμε από εδώ και πέρα με  $\gamma_n[C]$ . Ακόμη, ορίζουμε το *διανυσματικό δυναμικό Berry* ή τη *σύνδεση Berry* ως:

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = -i \langle n, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle \quad (5.12)$$

και την *καμπυλότητα Berry* ως:

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \quad (5.13)$$

Τότε μπορούμε να γράψουμε τη φάση Berry ως:

$$\gamma_n[C] = - \oint_C \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \xrightarrow{\text{Stokes}} \gamma_n[C] = \iint_S \mathbf{B}_n(\mathbf{R}) d\mathbf{S} \quad (5.14), (5.15)$$

## 5.4 Αναλλοίωτη TKNN

Έχοντας ορίσει τα προηγούμενα μεγέθη μπορούμε να προχωρήσουμε σε μία κβαντική ανάλυση της αγωγιμότητας Hall. Θεωρούμε ότι έχουμε ένα δισδιάστατο αέριο μη αλληλεπιδρώντων και ελευθέρων ηλεκτρονίων διαστάσεων  $L \times L$  το οποίο συμπεριφέρεται ως αγωγός και στο οποίο εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο  $\mathcal{E}$  κατά τον άξονα  $y$  και μαγνητικό πεδίο  $\mathcal{B}$  κατά τον άξονα  $z$  (δεν φαίνεται στην παρακάτω ανάλυση, αλλά χρειάζεται για συνέπεια με την ενότητα 5.2), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.2 με τη διαφορά ότι το ρεύμα δεν ρέει κατά τον  $x$  άξονα αλλά κατά τον  $y$ . Τότε το δυναμικό στο οποίο υπόκεινται τα ηλεκτρόνια είναι:

$$V = -e\mathcal{E}y \quad (5.16)$$

Για να βρούμε πώς αλλάζει η τυχαία ιδιοκατάσταση του συστήματος  $|n\rangle$ , βασιζόμαστε στη θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης και λαμβάνουμε:

$$|n\rangle_{\mathcal{E}} = |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | V | n \rangle}{E_n - E_m} |m\rangle + \dots \quad (5.17)$$

Για την αγωγιμότητα Hall χρειαζόμαστε τη μέση επιφανειακή πυκνότητα ρεύματος στην κατεύθυνση που είναι κάθετη στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο:

$$\langle j_x \rangle_{\mathcal{E}} = \sum_n f(E_n) \langle n |_{\mathcal{E}} \left( \frac{e v_x}{L^2} \right) | n \rangle_{\mathcal{E}} \quad (5.18)$$

$$\Rightarrow \langle j_x \rangle_{\mathcal{E}} = \langle j_x \rangle_{\mathcal{E}=0} + \frac{1}{L^2} \sum_n f(E_n) \sum_{m \neq n} \left( \frac{\langle n | e v_x | m \rangle \langle m | - e \mathcal{E} y | n \rangle + \langle n | - e \mathcal{E} y | m \rangle \langle m | e v_x | n \rangle}{E_n - E_m} \right) \quad (5.19)$$

με την  $v_x$  να είναι ο τελεστής της ταχύτητας του ηλεκτρονίου στη διεύθυνση  $x$  και  $f(E_n)$  η κατανομή Fermi-Dirac. Από την εξίσωση κίνησης του Heisenberg έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}y &= v_y = \frac{1}{i\hbar} [y, \mathcal{H}] \\ \Rightarrow \langle m | v_y | n \rangle &= \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) \langle m | y | n \rangle \quad (5.20) \end{aligned}$$

Επομένως, η αγωγιμότητα Hall θα είναι εξ' ορισμού ίση με:

$$\sigma_{xy} = \frac{\langle j \rangle_{\mathcal{E}}}{\mathcal{E}} = -\frac{i\hbar e^2}{L^2} \sum_n f(E_n) \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | v_x | m \rangle \langle m | v_y | n \rangle - \langle n | v_y | m \rangle \langle m | v_x | n \rangle}{(E_n - E_m)^2} \quad (5.21)$$

Για τις καταστάσεις Bloch σε ένα περιοδικό δυναμικό, όπως αυτά που συνήθως έχουμε, ισχύει η σχέση:

$$\langle u_{mk'} | v_{\mu} | u_{nk} \rangle = \frac{1}{\hbar} (E_{nk} - E_{mk'}) \left\langle u_{mk'} \left| \frac{\partial}{\partial k_{\mu}} \right| u_{nk} \right\rangle \quad (5.22)$$

Έτσι, η (5.21) γίνεται μετά από άθροιση σε όλα τα  $\mathbf{k}$ :

$$\sigma_{xy} = -\frac{ie^2}{\hbar L^2} \sum_{nk} f(E_{nk}) \left( \frac{\partial}{\partial k_x} \left\langle u_{nk} \left| \frac{\partial}{\partial k_y} \right| u_{nk} \right\rangle - \frac{\partial}{\partial k_y} \left\langle u_{nk} \left| \frac{\partial}{\partial k_x} \right| u_{nk} \right\rangle \right) \quad (5.23)$$

Με βάση τον ορισμό της σύνδεσης Berry (5.12) και των ιδιοτήτων της ολοκλήρωσης στον αντίστροφο χώρο η (5.23) γίνεται:

$$\sigma_{xy} = \nu \frac{e^2}{h} \quad (5.24)$$

$$\nu = \sum_n \nu_n \quad (5.25)$$

$$\nu_n = \int_{BZ} \frac{d^2 \mathbf{k}}{2\pi} \left( \frac{\partial A_{ny}(\mathbf{k})}{\partial k_x} - \frac{\partial A_{nx}(\mathbf{k})}{\partial k_y} \right) = \frac{1}{2\pi} \oint_{\partial BZ} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} = -\frac{1}{2\pi} \gamma[\partial BZ] \quad (5.26)$$

Καταλήξαμε στη σχέση (5.4) ακολουθώντας έναν πιο ορθόδοξο δρόμο. Η μόνη διαφορά είναι ότι δεν γνωρίζουμε για τις τιμές του  $\nu_n$  και, ακολούθως, του  $\nu$ . Αποδεικνύεται, όμως, ότι η φάση Berry μπορεί να είναι μόνο ακέραιο πολλαπλάσιο του  $2\pi$ . Επομένως, το  $\nu$  παίρνει μόνο ακέραιες τιμές.

Το  $\nu$  της σχέσης (5.25) καλείται και *αναλλοίωτη TKNN* ή *πρώτος αριθμός Chern* και υπολογίστηκε πρώτη φορά από τους [100]. Η αναλλοίωτη TKNN είναι αυτή που ευθύνεται για το κβαντικό φαινόμενο Hall.

## 5.5 Πλευρικές καταστάσεις – Bulk-Edge Correspondence

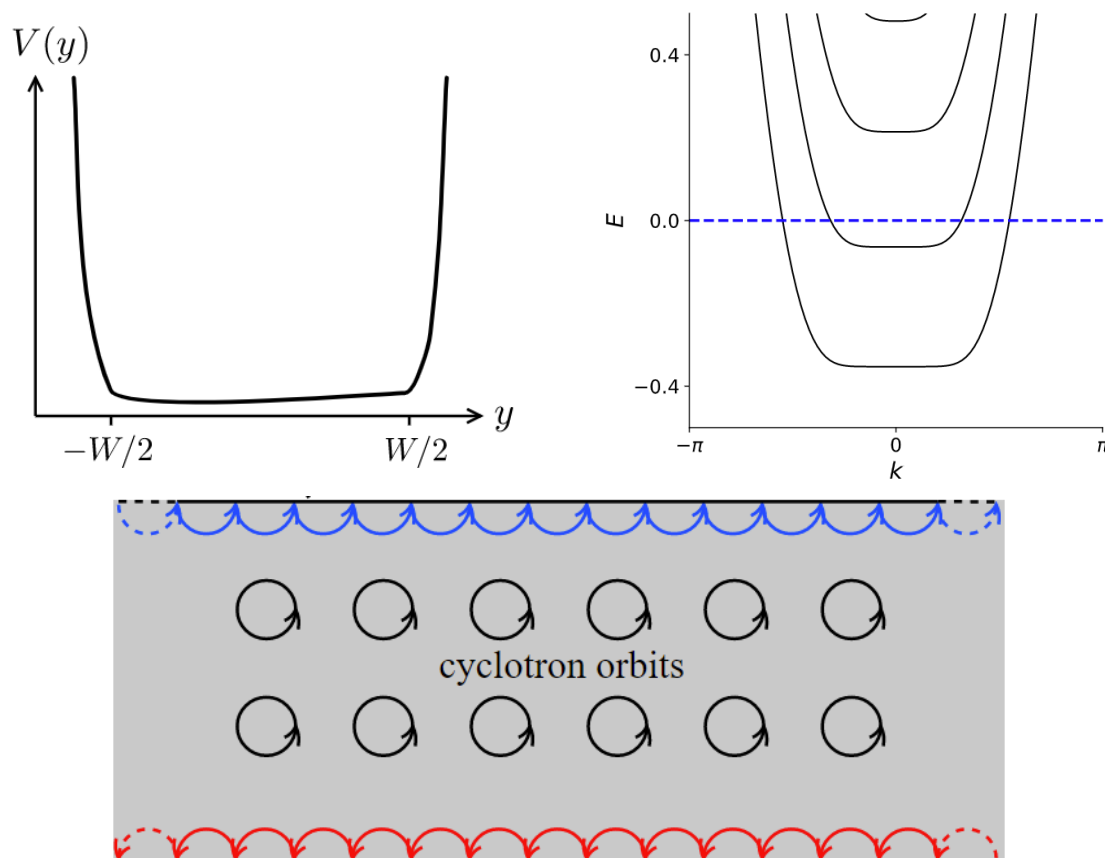
Ένα από τα πιο εξωτικά αποτελέσματα το οποίο αγνοήσαμε στην παραπάνω ανάλυση είναι η εμφάνιση αγώγιμων καταστάσεων στις πλευρές του δισδιάστατου

κουτιού των ηλεκτρονίων. Μέχρι στιγμής έχουμε υποθέσει σιωπηρά ότι το πεπερασμένο κουτί διαστάσεων  $L \times L$  είναι απείρως μεγάλο! Κάνουμε μία ανάλυση στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin για τις στάθμες Landau και το γεγονός ότι τις θεωρήσαμε σταθερές μαρτυράει ότι το κουτί επαναλαμβάνεται άπειρες φορές.

Για να συμπεριλάβουμε τα φαινόμενα των άκρων στη μελέτη, πρέπει να λάβουμε υπόψιν ότι τα ηλεκτρόνια είναι δεσμευμένα στο δισδιάστατο κουτί, άρα βρίσκονται σε ένα πηγάδι δυναμικού. Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το δυναμικό στα άκρα αυξάνεται πολύ απότομα, αλλά όχι «κρουστικά», όπως αυτό στο Σχήμα 5.5. Δεδομένου ότι στην κατάσταση Hall τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται ως αρμονικοί ταλαντωτές, για το δυναμικό (5.16) θα έχουν μονοσωματιδιακά τροχιακά της μορφής:

$$\psi_n(x, y) = e^{ik_x x} \phi_n(y - y_0), \quad y_0 = \frac{\hbar k_y}{eB}, \quad (5.27)$$

Αν θεωρήσουμε ένα  $k_y$  για το οποίο το  $y_0$  είναι αρκετά κοντά στα άκρα του κουτιού, τότε αναμένουμε ότι η ενέργειά του αντίστοιχου ταλαντωτή θα είναι αρκετά επηρεασμένη από το κοντινό δυναμικό που προκαλεί τον εγκλεισμό. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι η ενέργεια του ταλαντωτή στο συγκεκριμένο σημείο  $(k_x, k_y)$  στον αντίστροφο χώρο θα αυξηθεί ασυμπτωτικά γραμμικά ως προς το δυναμικό  $V_c(y_0)$ . Το αποτέλεσμα φαίνεται στο Σχήμα 5.5. Οι στάθμες Landau κάμπτονται και ανεβαίνουν



Σχήμα 5.5: Εξήγηση της ύπαρξης πλευρικών καταστάσεων [101], [102]. Πάνω αριστερά απεικονίζεται το πηγάδι δυναμικού στο οποίο περιορίζονται τα ελεύθερα μη αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια. Πάνω δεξιά είναι οι ενεργειακές ζώνες όπως τροποποιούνται μετά από την ένταξη του δυναμικού των άκρων στην ανάλυση. Κάτω φαίνεται η κλασική εξήγηση για τις πλευρικές καταστάσεις (edge states) αγωγιμότητας η οποία οφείλεται στην υποτιθέμενη κυκλοτρονική τροχιά των ηλεκτρονίων.

σχεδόν ανάλογα με το δυναμικό. Επομένως, υπάρχουν στάθμες που τέμνουν το επίπεδο Fermi και κάνουν το σύστημα αγώγιμο, αλλά μόνο στα άκρα του. Αυτές τις καταστάσεις καλούμε *πλευρικές (2D) ή επιφανειακές (3D) (edge-surface states)*.

Το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί διαισθητικά. Οι ταλαντωτές που δημιουργεί το μαγνητικό πεδίο κινούνται σε κυκλοτρονικές τροχιές σύμφωνα με την κλασική προσέγγιση. Στα άκρα της διάταξης οι κύκλοι αδυνατούν να ολοκληρωθούν και τα ηλεκτρόνια αποκτούν συγκεκριμένη φορά κίνησης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5. Αυτά ευθύνονται για την ύπαρξη των πλευρικών καταστάσεων. Φυσικά, η κλασική προσέγγιση συμπεραίνει ότι θα έπρεπε να ρέει και μόνιμα ρεύμα στις άκρες, κάτι το οποίο δεν ισχύει.

Οι επιφανειακές καταστάσεις έχουν ξεχωριστές ιδιότητες. Μια πολύ σημαντική ιδιότητά τους είναι η «αντοχή» σε ατέλειες (*robustness*). Για παράδειγμα, αν δημιουργηθεί μία τρύπα στην άκρη της δισδιάστατης πλάκας ή κόψουμε σε κομμάτια την πλάκα, εξακολουθούν να υπάρχουν οι επιφανειακές καταστάσεις. Οι επιφανειακές καταστάσεις είναι σαν τους πόλους ενός μαγνήτη. Επιπλέον, η φορά του ρεύματος στις πλευρές είναι πάντα καθορισμένη, γι' αυτό και αποκαλούνται *chiral edge states*. Σύμφωνα με αυτά που δείξαμε, δεν είναι δυνατό ένα ηλεκτρόνιο να βρεθεί σε edge state και να σκεδαστεί. Αυτή είναι μία ένδειξη για την τοπολογική υπεραγωγιμότητα σε κάποιους τοπολογικούς μονωτές [11], [103].

Τέλος, οι καταστάσεις των άκρων που μόλις περιεγράφηκαν έχουν άμεση σχέση με τις ιδιότητες του κυρίως όγκου (bulk) του υλικού. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 5.4 φαίνεται η κατάσταση του μονωτή για την οποία θα μπορούσε κάποιος να ισχυριστεί ότι λόγω της τροχιάς των ηλεκτρονίων γύρω από τα άτομα θα εμφανιστούν επίσης επιφανειακές καταστάσεις. Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει. Υπάρχει άμεση σύνδεση μεταξύ επιφάνειας και τοπολογικών ιδιοτήτων του κυρίου όγκου του υλικού η οποία καλείται *bulk-boundary correspondence*.

## 5.6 Συμμετρίες

Όπως αναφέραμε στην πρώτη παράγραφο της υποενότητας 5.1, σύμφωνα με τον Landau η αλλαγή μεταξύ των φάσεων οφείλεται στη διάσπαση κάποιων συμμετριών. Η συμμετρία η οποία διασπάται στην κβαντική κατάσταση Hall είναι αυτή της χρονικής αντιστροφής (*Time Reversal Symmetry – TRS*). Όταν η Χαμιλτονιανή περιέχει αλληλεπίδραση με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο δεν διαθέτει αυτή τη συμμετρία.

Για να αναπαραστήσουμε τη συμμετρία της χρονικής αντιστροφής, ορίζεται ο τελεστής  $\Theta$  της χρονικής αντιστροφής για spin-1/2 συστήματα ως εξής:

$$\Theta = e \frac{i\pi s_y}{\hbar} K \quad (5.28)$$

όπου  $s_y$  είναι ο τελεστής spin στην  $y$  διεύθυνση όπως δίνεται από τις μήτρες Pauli και  $K$  είναι ο τελεστής μιγαδικής συζυγίας. Έστω ακόμη η Χαμιλτονιανή Bloch ενός περιοδικού συστήματος για την οποία αποδεικνύεται ότι ισχύει:

$$H(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{H} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.29)$$

Όταν η Χαμιλτονιανή διαθέτει την TRS, μετατίθεται με τον τελεστή  $\theta$ . Αποδεικνύεται το εξής [41]:

$$[\mathcal{H}, \theta] = 0 \Rightarrow \dots \Rightarrow H(-\mathbf{k}) = \theta H(\mathbf{k})\theta^{-1} \quad (5.30)$$

ενώ από την (5.30) μπορεί να συναχθεί ότι υπάρχουν διαφορετικές καταστάσεις ορθογώνιες μεταξύ τους με αντίθετη κρυσταλλική ορμή και [41]:

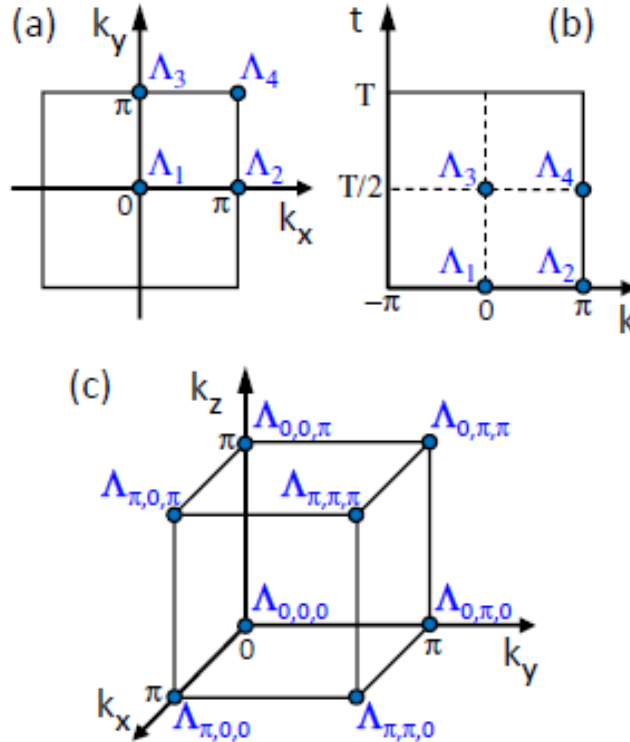
$$E(-\mathbf{k}, -\sigma) = E(\mathbf{k}, \sigma) \quad (5.31)$$

Ο παραπάνω εκφυλισμός ονομάζεται *εκφυλισμός Kramer* (*Kramer's degeneracy*) και τα ζεύγη των σημείων που ικανοποιούν την (5.31) καλούνται *ζεύγη Kramer*. Ανάλογα με το σύστημα που μελετάμε, μπορεί να υπάρχουν πολλά ζεύγη Kramer στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin, αλλά είναι πάντα βέβαιο ότι στα άκρα της τα σημεία που διαφέρουν κατά διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος είναι ισοδύναμα λόγω περιοδικότητας. Τα σημεία αυτά καλούνται *σημεία TRIM* (*Time Reversal Invariant Momentum*). Παράδειγμα τέτοιων σημείων φαίνεται στο Σχήμα 5.6.

Φυσικά, δεν εμφανίζουν όλα τα συστήματα TRS. Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο διασπά την TRS, καθώς εισάγει στη Χαμιλτονιανή όρους της μορφής:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}, \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}, \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$$

όπου  $\mathbf{L}$  είναι ο τελεστής της στροφορμής,  $\mathbf{p}$  ο τελεστής της ορμής,  $\mathbf{S}$  ο τελεστής σπιν,  $\mathbf{B}$  το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και  $\mathbf{A}$  το αντίστοιχο διανυσματικό δυναμικό. Τα  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{S}$  αλλάζουν πρόσημο με την χρονική αντιστροφή [41].



Σχήμα 5.6: Σημεία TRIM [12]. Στα (a) και (c) φαίνονται τα σημεία TRIM για την 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin τετραγωνικού και κυβικού πλέγματος αντίστοιχα. Στο (b) φαίνονται τα σημεία TRIM για το παράδειγμα των [107] με ένα μονοδιάστατο σύστημα με χρονική εξέλιξη. Όλα τα σημεία TRIM συμβολίζονται με  $\Lambda$ .



Υπάρχουν και άλλες συμμετρίες που μπορεί να έχει ένα σύστημα. Μία από αυτές που μας ενδιαφέρουν είναι η *συμμετρία χωρικής αντιστροφής* (*Inversion Symmetry – IS – Parity*). Ο τελεστής της  $\Pi$  ορίζεται ως εξής:

$$\Pi|\mathbf{r}, \sigma\rangle = |-\mathbf{r}, \sigma\rangle \quad (5.32)$$

Εύκολα παρατηρούμε ότι ισχύει:

$$\Pi^2 = 1 \quad (5.33)$$

άρα ο  $\Pi$  έχει ιδιοτιμές  $\pm 1$ . Στον αντίστροφο χώρο ισχύει, επίσης:

$$\Pi|\mathbf{k}, \sigma\rangle = |-\mathbf{k}, \sigma\rangle \quad (5.34)$$

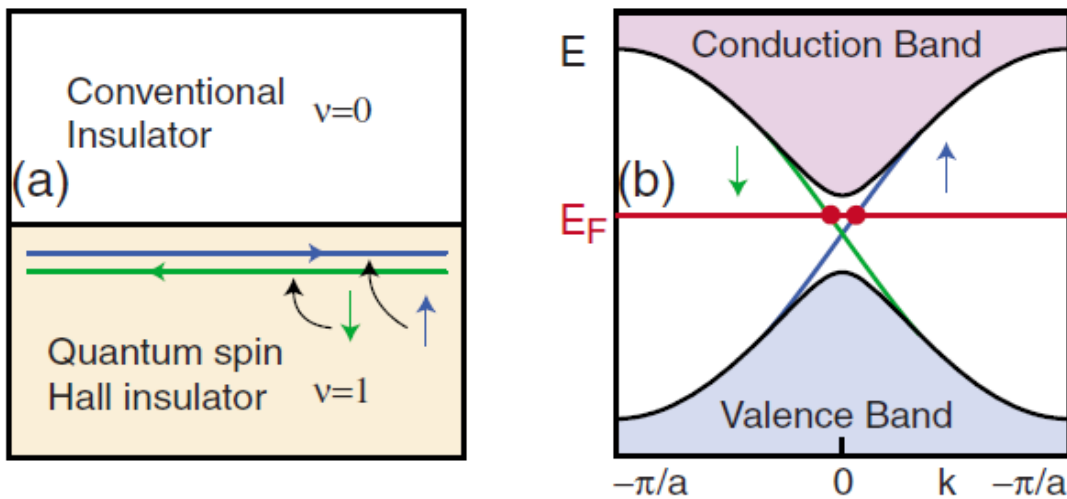
Αποδεικνύεται εύκολα ότι:

$$H(-\mathbf{k}) = H(\mathbf{k}) \Rightarrow \Pi H \Pi^{-1} = H \quad (5.35)$$

## 5.7 Κβαντικό spin φαινόμενο Hall

Το κβαντικό φαινόμενο Hall δείξαμε ότι οφείλεται στη μη τετριμμένη αναλλοίωτη TKNN που προκύπτει από τη διάσπαση της TRS. Μάλιστα, μπορεί να αποδειχθεί ότι, όταν υπάρχει TRS, η TKNN μηδενίζεται και δεν υπάρχει κβαντική κατάσταση Hall. Ωστόσο, υπάρχει τρόπος να διατηρηθεί η TRS διατηρώντας ταυτόχρονα τις πλευρικές καταστάσεις, όπως έδειξαν οι [9], [10], [104].

Η διάσπαση της TKNN προκύπτει επειδή έχουμε ένα σύστημα στο οποίο εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο που καθορίζει την τροχιά των ηλεκτρονίων. Αν αντικαταστήσουμε το μαγνητικό πεδίο με την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς, τότε διατηρείται η TRS. Η διαισθητική εξήγηση που μπορούμε να δώσουμε φαίνεται στο Σχήμα 5.7. Η χρονική αντιστροφή θα ανάγκαζε τα βέλη στο (a) να αντιστραφούν, αλλά με αυτό τον τρόπο τα μπλε θα γίνουν πράσινα και ανάποδα. Άρα θα καταλήξουμε πάλι



Σχήμα 5.7: Πλευρικές καταστάσεις στον κβαντικό spin Hall μονωτή (QSHI) [11]. Στο (a) φαίνεται η διαφορά του QSHI με ένα συμβατικό μονωτή και οι διαφορετικές  $\mathbb{Z}_2$  αναλλοιώτες τους καθώς και τα ρεύματα σπιν. Στο (b) φαίνονται οι ενεργειακές στάθμες των σπιν των πλευρικών καταστάσεων που διασχίζουν την ενέργεια Fermi και ενώνουν τη ζώνη αγωγιμότητας με τη ζώνη σθένους. Τα σημεία τομής αποτελούν ένα ζεύγος Kramer λόγω της συμμετρίας TRS.

στην ίδια εικόνα. Για να διατηρηθεί η TRS δημιουργήσαμε στο ίδιο σύστημα δύο κβαντικές καταστάσεις Hall που συνυπάρχουν και έχουν αντίθετη συμπεριφορά στη χρονική αντιστροφή λόγω των σπιν.

Οι αγώγιμες καταστάσεις στα άκρα δεν οφείλονται πλέον αποκλειστικά στο ηλεκτρικό φορτίο των ηλεκτρονίων, αλλά στα σπιν τους. Οι καταστάσεις αυτές διαφέρουν από εκείνες του κβαντικού φαινομένου Hall. Εδώ έχουμε ρεύμα σπιν και προς τις δύο κατευθύνσεις, ενώ κάθε σπιν έχει συγκεκριμένη φορά κίνησης. Αυτό το συμπεραίνουμε από το Σχήμα 5.7, όπου κάθε πλευρική κατάσταση έχει συγκεκριμένο σπιν και τέμνει το επίπεδο Fermi με συγκεκριμένη κλίση. Η κλίση των ενεργειακών σταθμών ως προς την κρυσταλλική ορμή δίνει τη μέση ταχύτητα του ηλεκτρονίου. Εφόσον είναι θετική για τα σπιν πάνω και αρνητική για τα σπιν κάτω, τα σπιν πάνω θα κινούνται μόνο προς τα δεξιά και τα σπιν κάτω μόνο προς τα αριστερά. Το φαινόμενο αυτό καλείται και *κλείδωμα σπιν-ορμής* (*spin-momentum locking*) και οι καταστάσεις των άκρων καλούνται *ελικοειδείς* (*helical edge states*) επειδή είναι σε ζεύγη.

Όπως αναφέραμε, στην κβαντική σπιν κατάσταση Hall έχουμε δύο αντίθετες κβαντικές καταστάσεις Hall. Για να υπάρξει ρεύμα σπιν, πρέπει μία από τις δύο καταστάσεις να έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα. Αποδεικνύεται ότι η ποσότητα [105]:

$$v_{\sigma} = \frac{v_{\uparrow} - v_{\downarrow}}{2} \quad (5.36)$$

είναι η κβαντισμένη σπιν αγωγιμότητα Hall, με  $v_{\uparrow}$ ,  $v_{\downarrow}$  να αποτελούν τις αντίστοιχες κβαντισμένες αγωγιμότητες Hall για τα δύο σπιν.

## 5.8 Αναλλοίωτη $\mathbb{Z}_2$

Το ερώτημα που εγείρεται είναι πώς γίνεται ένα σύστημα με μηδενική TKNN και TRS συμμετρία να εμφανίζει παρόμοιες ιδιότητες με ένα σύστημα με μη μηδενική TKNN και διεσπασμένη TRS συμμετρία. Ακόμη, διερωτόμαστε ποια είναι η ουσιαστική διαφορά του κβαντικής σπιν κατάστασης Hall και ενός συστήματος που έχει μηδενική TKNN, αλλά δεν εμφανίζει υποχρεωτικά επιφανειακές καταστάσεις. Προφανώς, τα δύο τελευταία κατατάσσονται σε διαφορετική φάση. Η απάντηση σε αυτά τα ερωτήματα προήλθε από τους [10], σύμφωνα με τους οποίους υπάρχει ακόμη μία αναλλοίωτη που πρέπει να λάβουμε υπόψιν και η οποία οφείλεται στην ιδιαιτερότητα της TRS σε σπιν-1/2 συστήματα.

Η αναλλοίωτη αυτή ονομάζεται  $\mathbb{Z}_2$  *αναλλοίωτη* και λαμβάνει μόνο τις τιμές 0 και 1. Ο λόγος για τον οποίο αυτή η ποσότητα είναι δίτιμη μπορεί να εξηγηθεί μέσω του bulk-edge correspondence. Σύμφωνα με αυτό, ανάλογα με τη Χαμιλτονιανή του προβλήματος μπορούμε να έχουμε αγώγιμες καταστάσεις στα άκρα άρρηκτα συνδεδεμένες με τον κύριο όγκο του συστήματος. Όταν υπάρχουν, πρέπει να υπακούν στο θεώρημα εκφυλισμού του Kramer, τουλάχιστον στα σημεία TRIM. Επομένως, οι επιφανειακές καταστάσεις συγκεκριμένου σπιν μπορούν να δίστανται μέσα σε ένα μονοπάτι μεταξύ των σημείων TRIM για λόγους όπως η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς, αλλά στα σημεία αυτά πρέπει να εκφυλίζονται διπλά ενεργειακά. Ένα παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 5.8. Εφόσον οι πλευρικές καταστάσεις είναι αγώγιμες, αν ξεκινήσουμε από το σημείο TRIM  $\Gamma_a$  πάνω (κάτω) από το επίπεδο Fermi θα υπάρχει τουλάχιστον μία πλευρική κατάσταση που θα καταλήγει στο σημείο TRIM  $\Gamma_b$  κάτω

(πάνω). Σε καθένα τα προαναφερθέντα σημεία θα ξεκινούν/καταλήγουν δύο ζώνες λόγω του εκφυλισμού Kramer. Έτσι, μία ζώνη έχει την επιλογή είτε να ξεκινήσει και να τελειώσει με τη ζώνη που άρχισε, είτε να ξεκινήσει με μία ζώνη και να τελειώσει με διαφορετική. Στην πρώτη περίπτωση, ακόμη και αν οι ζώνες τέμνουν το επίπεδο Fermi, μπορούν με κάποιον συνεχή μετασχηματισμό να «συμπιεστούν» και το κενό μεταξύ ζώνης αγωγιμότητας και ζώνης σθένους να παραμείνει ανοιχτό. Επιπλέον, οι ζώνες τέμνουν άρτιο αριθμό φορών το επίπεδο Fermi. Στη δεύτερη περίπτωση υπάρχει πάντα μία τουλάχιστον ζώνη η οποία κλείνει το κενό και οι ζώνες τέμνουν, συνολικά, το επίπεδο Fermi περιττό αριθμό φορών. Η αναλλοίωτη  $\mathbb{Z}_2$  ανιχνεύει ακριβώς αυτές τις δύο περιπτώσεις, δηλαδή τον αριθμό των αλλαγών στα ζεύγη Kramer μεταξύ των δύο σημείων TRIM.

Για να αποδειχθεί ο παραπάνω ισχυρισμός, χρειάζεται να αναπαραστήσουμε τον πίνακα του τελεστή της χρονικής αντιστροφής  $\theta$  στη βάση των τροχιακών Bloch:

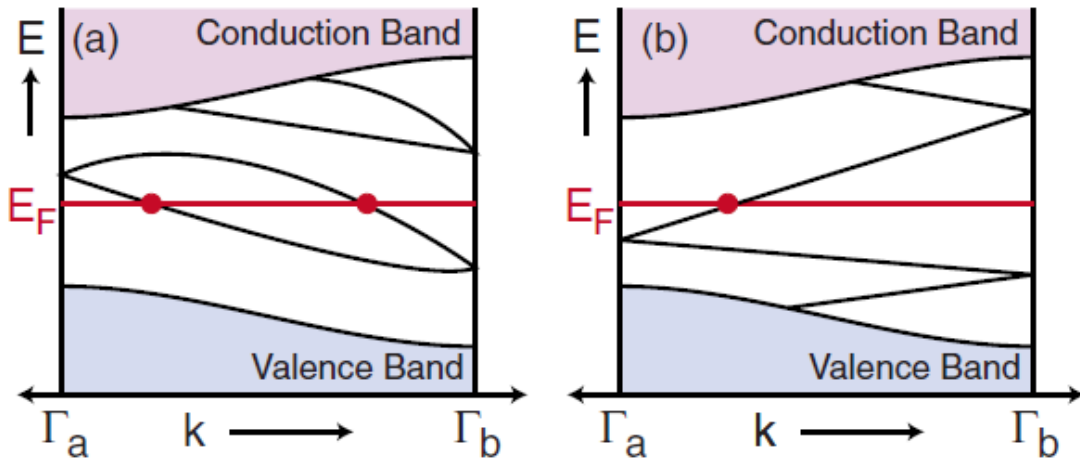
$$w_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \langle u_{\alpha,-\mathbf{k}} | \theta | u_{\beta,\mathbf{k}} \rangle \quad (5.37)$$

Αποδεικνύεται ότι αυτός ο πίνακας είναι αντισυμμετρικός στα σημεία TRIM. Για τους αντισυμμετρικούς πίνακες ορίζεται η Pfaffian για την οποία ισχύει [106]:

$$\text{Pf}[w(\Lambda)]^2 = \det[w(\Lambda)] \quad (5.38)$$

και αποδεικνύεται ακόμα ότι η αναλλοίωτη  $\mathbb{Z}_2$  που αντιπροσωπεύει τον συλλογισμό που παρουσιάσαμε είναι η  $n$  για την οποία ισχύει [107]:

$$(-1)^n = \prod_{\Lambda_\alpha} \delta_\alpha \quad (5.39)$$



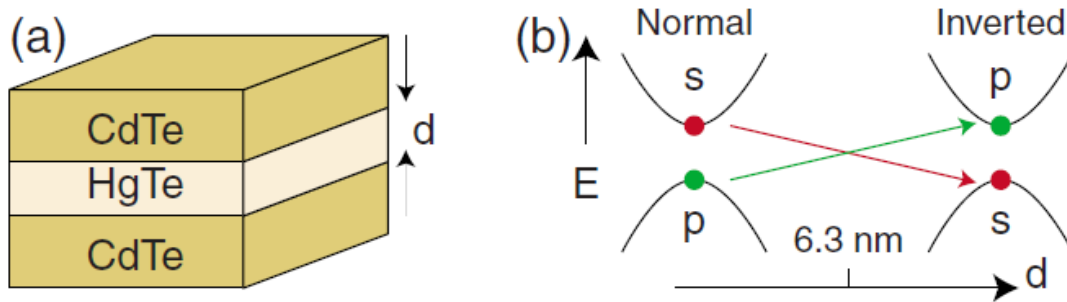
Σχήμα 5.8: Αλλαγή των ζευγών Kramer [11]. Στο (a) φαίνονται πλευρικές καταστάσεις του QSHI οι οποίες υπάρχουν στο κενό μεταξύ ζώνης αγωγιμότητας και σθένους, ξεκινούν μαζί από το σημείο TRIM  $\Gamma_a$  πάνω από το επίπεδο Fermi και καταλήγουν μαζί στο σημείο TRIM  $\Gamma_b$  κάτω από το επίπεδο Fermi. Η περίπτωση αυτή αντιστοιχεί σε συνήθη μονωτή, ενώ μπορούμε με κάποιο συνεχή μετασχηματισμό να «ανοίξουμε» πλήρως το κενό «κατεβάζοντας» τις πλευρικές καταστάσεις ενεργειακά. Επίσης, οι πλευρικές καταστάσεις τέμνουν άρτιο αριθμό φορών το επίπεδο Fermi. Στο (b) φαίνονται πλευρικές καταστάσεις του QSHI οι οποίες υπάρχουν στο κενό μεταξύ ζώνης αγωγιμότητας και σθένους, ξεκινούν μαζί από το σημείο TRIM  $\Gamma_a$  κάτω από το επίπεδο Fermi και χωρίζονται, καταλήγοντας στο σημείο TRIM  $\Gamma_b$  σε διαφορετικά ζεύγη. Υπάρχει μία πλευρική κατάσταση (περιττός αριθμός) που τέμνει το επίπεδο Fermi και, λόγω της TRS, δεν υπάρχει συνεχής μετασχηματισμός ο οποίος να ανοίγει το κενό.

$$\delta_\alpha = \frac{\text{Pf}[w(\Lambda_\alpha)]}{\sqrt{\det[w(\Lambda_\alpha)]}} \quad (5.40)$$

Τέλος, υπάρχει η περίπτωση το σύστημα να έχει επιπρόσθετα συμμετρία χωρικής αντιστροφής (IS-parity). Σε αυτή την περίπτωση αποδεικνύεται ότι τα  $\delta_\alpha$  μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει του πίνακα του τελεστή χωρικής αντιστροφής στα σημεία TRIM.

## 5.9 Τοπολογικοί μονωτές

Με την αναλλοίωτη  $\mathbb{Z}_2$  όχι μόνον εξηγείται το κβαντικό σπιν φαινόμενο Hall, αλλά και κάθε σύστημα που προσομοιάζει σε αυτό. Έχει καθιερωθεί ο κβαντικός σπιν μονωτής Hall (*Quantum Spin Hall Insulator – QSHI*) να ονομάζεται *δισδιάστατος τοπολογικός μονωτής (2D Topological Insulator)*. Οι δισδιάστατοι τοπολογικοί



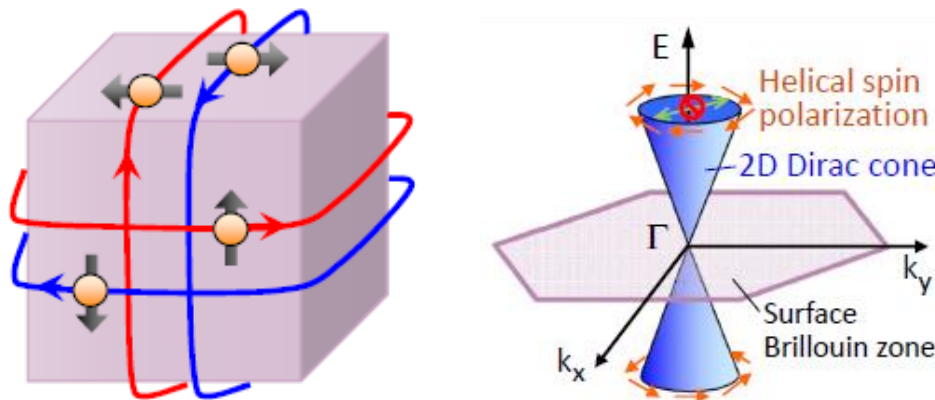
Σχήμα 5.9: Σχήμα της πειραματικής διάταξης των [108] και band inversion. Στο (a) φαίνεται το σχήμα του κβαντικού πηγαδιού HgTe/CdTe, με  $d$  να είναι το πάχος της πλάκας του HgTe. Στο (b) φαίνεται η αντιστροφή των ζωνών που επιτυγχάνεται μετά το κρίσιμο πάχος των 6.3 nm.

μονωτές χαρακτηρίζονται από την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς, η οποία πυροδοτεί τις εξωτικές επιφανειακές καταστάσεις. Ο πρώτος πραγματικός τοπολογικός μονωτής δημιουργήθηκε από τους [108] και αποτελούνταν από ένα κβαντικό πηγάδι HgCdTe, επαφές HgTe και CdTe όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9.

Οι δισδιάστατοι τοπολογικοί μονωτές εμφανίζουν κάποια ιδιαίτερα γνωρίσματα στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών. Αποδεικνύεται ότι [12], [109] στα σημεία TRIM υπάρχει *αντιστροφή ζωνών (band inversion)*, δηλαδή οι ενεργειακές ζώνες καταλαμβάνονται από τροχιακά αντίστροφα από ό,τι συμβαίνει στους συνηθεις μονωτές (Σχήμα 5.9b). Επιπλέον, στο σημείο όπου γίνεται η αντιστροφή οι ζώνες των πλευρικών καταστάσεων τέμνονται σύμφωνα με τον εκφυλισμό Kramer. Αποδεικνύεται ότι όταν το σύστημα έχει IS συμμετρία, σε μία περιοχή γύρω από αυτό το σημείο η διασπορά των ενεργειακών ζωνών γίνεται γραμμικά με τα ηλεκτρόνια υπακούουν στην εξίσωση Dirac για άμαζα σωματίδια [11]. Το HgTe έχει τις δύο αυτές ιδιότητες και αυτός ήταν ένας από τους λόγους που επιλέχθηκε για την πειραματική επιβεβαίωση του κβαντικού σπιν φαινομένου Hall. Οι ιδιότητες αυτές μαζί με την ισχυρή αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς είναι οι «οδηγοί» για την ανακάλυψη νέων δισδιάστατων τοπολογικών μονωτών.

Το 2006 [107], [110], [111] γενικεύτηκε το κβαντικό σπιν φαινόμενο Hall σε τρισδιάστατα συστήματα, τα οποία καλούνται *τρειςδιάστατοι τοπολογικοί μονωτές ή τοπολογικοί μονωτές*. Για αυτούς ορίζονται τέσσερις  $\mathbb{Z}_2$  αναλλοίωτες  $n_0, n_1, n_2, n_3$ .

Αυτές αναφέρονται πλέον σε *επιφανειακές καταστάσεις (surface states)* σε αντιπαραβολή με τις πλευρικές στα δισδιάστατα συστήματα. Η αναλλοίωτη  $n_0$  περιγράφει αν ο αριθμός των σημείων Dirac που περιέχεται μέσα στη σφαίρα Fermi είναι άρτιος ή περιττός. Οι αναλλοίωτες  $n_1, n_2, n_3$  είναι δείκτες του αριθμού των



Σχήμα 5.10: Επιφανειακές καταστάσεις σε 3D τοπολογικό μονωτή και κώνος Dirac [11]. Αριστερά φαίνονται οι ελικοειδείς επιφανειακές καταστάσεις σπιν στην επιφάνεια ενός τοπολογικού μονωτή. Δεξιά φαίνεται ο κώνος Dirac που εμφανίζεται σε μία εξαγωνική επιφάνεια της 1<sup>ης</sup> ζώνης Brillouin κάποιου άλλου συστήματος. Με τα πορτοκαλί βέλη φαίνεται η πόλωση του σπιν των ενεργειακών ζωνών που αντιστρέφονται. Λόγω της δισδιάστατης επιφάνειας του κώνου εμφανίζονται όλες οι κατευθύνσεις σπιν. Το σχήμα καλείται και spin texture. Το πράσινο βέλος με το απαγορευτικό υποδηλώνει ότι δεν επιτρέπεται η σκέδαση από το  $\mathbf{k}$  στο  $-\mathbf{k}$ .

σημείων Dirac σε επιφάνειες που περιέχουν σημεία TRIM μέσα στην τρισδιάστατη 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin. Όταν  $n_0 = n_1 = n_2 = n_3 = 1$ , τότε λέμε ότι έχουμε έναν *ισχυρό τοπολογικό μονωτή (strong topological insulator)*. Όταν  $n_0 = 0$ , αλλά κάποια από τις υπόλοιπες αναλλοίωτες είναι μη μηδενική λέμε ότι έχουμε έναν *ασθενή τοπολογικό μονωτή (weak topological insulator)*. Διαφορετικά, έχουμε έναν κλασικό μονωτή. Οι ονομασίες «ισχυρός» και «ασθενείς» αναφέρονται στην αντοχή που έχει το σύστημα όταν εισάγεται «αταξία» (disorder) η οποία σχετίζεται με τη διάσπαση μίας συμμετρίας. Ο ισχυρός τοπολογικός μονωτής έχει TRS συμμετρία και είναι το αντίστοιχο του QSHI στις 3 διαστάσεις.

Η γραμμική διασπορά στα σημεία Dirac και η αντιστροφή των ζωνών σε αυτά εξακολουθούν να ισχύουν στους τρισδιάστατους τοπολογικούς μονωτές. Μάλιστα η γραμμική διασπορά σε επίπεδες επιφάνειες της 1<sup>ης</sup> ζώνης Brillouin δημιουργεί κώνους που καλούνται *κώνοι Dirac*. Ένα παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 5.10. Αντίστοιχα με την 2D περίπτωση, κάθε ευθεία γραμμή που ανήκει πάνω στον κώνο Dirac έχει συγκεκριμένο σπιν. Ωστόσο, ο κώνος προκύπτει εκ περιστροφής της γραμμής αυτής μαζί με το σπιν που της αντιστοιχεί. Έτσι, προκύπτει ότι στην επιφάνεια του κώνου υπάρχουν όλα τα σπιν. Για ένα ηλεκτρόνιο με κρυσταλλική ορμή  $\mathbf{k}$  με συγκεκριμένο σπιν απαγορεύεται η σκέδαση προς τα πίσω με κρυσταλλική ορμή  $-\mathbf{k}$ , καθώς εκεί αντιστοιχεί το αντίθετο σπιν.

## 5.10 Ανάλυση με τη μέθοδο των Wannier Charge Centers

Τα υλικά με ιδιαίτερες τοπολογικές ιδιότητες έχουν απασχολήσει ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα την τελευταία δεκαετία και αναμένεται να συνεχίσει να υπάρχει σχετική έρευνα. Εκτός των τοπολογικών μονωτών υπάρχουν και άλλα υλικά που εμφανίζουν τοπολογικές καταστάσεις, όπως τα ημιμέταλλα Dirac και Weyl, τα

φερμιόνια κλεψύδρας (Hourglass fermions) κ.α. [112]. Εκτός των πειραματικών μεθόδων [113] με τις οποίες ανιχνεύονται οι τοπολογικά προστατευμένες επιφανειακές καταστάσεις που οφείλονται στο bulk-edge correspondence, υπάρχουν και υπολογιστικές μέθοδοι που εφαρμόζονται με σκοπό να εξαχθούν ιδιότητες εκτός των επιφανειακών καταστάσεων, όπως η αναλλοίωτη  $\mathbb{Z}_2$ , η φάση Berry, η καμπυλότητα Berry. Ένα λογισμικό το οποίο πραγματοποιεί τέτοιους υπολογισμούς είναι το *WannierTools* [112].

Το λογισμικό αυτό είναι βασισμένο στη μέθοδο των *Wannier Charge Centers* (WCC) [114]. Οι συναρτήσεις Wannier αποτελούν βάση για την ανάπτυξη των συναρτήσεων Bloch στο πλέγμα Bravais του ευθέως χώρου. Επειδή καθεμιά συναρτηση Wannier αντιστοιχεί σε ένα διάνυσμα του πλέγματος Bravais<sup>12</sup> και σε αυτά υπάρχει συνήθως ένα άτομο ή, γενικότερα, μία ενδιάμεση θέση σε ένα μόριο, οι συναρτήσεις Wannier θεωρούνται μοριακά τροχιακά και αποτελούν τη βάση για ένα μοντέλο ισχυρού δεσμού (tight-binding, TB). Σε αναπαράσταση θέσης οι συναρτήσεις Wannier ορίζονται ως εξής:

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{BZ} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (5.41)$$

$$\leftrightarrow \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_R}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (5.42)$$

Οι συναρτήσεις της (5.41) δεν είναι απαραίτητο ότι θα βγουν εντοπισμένες γύρω από άτομα ή μόρια. Για να συμβεί αυτό και να έχουν το φυσικό νόημα που εμείς θέλουμε να τους αποδώσουμε, πρέπει να προσθέσουμε κάποια ακόμα στοιχεία στην (5.41). Επειδή οι καταστάσεις Bloch  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  έχουν ελευθερία στην επιλογή φάσης χωρίς να αλλάζει η φυσική σημασία τους, μπορούμε να πραγματοποιήσουμε έναν μετασχηματισμό φάσης σε όλο το σύνολο των καταστάσεων Bloch και να συνεχίσουμε να έχουμε τη συναρτηση Wannier να εξαρτάται από το  $\mathbf{R}$ . Σε φορμαλισμό Dirac το παραπάνω γράφεται:

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \left[ \sum_{m=1}^N U_{mn}^{(\mathbf{k})} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \right] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k} \quad (5.43)$$

με τον  $U^{(\mathbf{k})}$  να είναι ένας μοναδιαίος μετασχηματισμός που περιέχει τις φάσεις σε κάθε σημείο  $\mathbf{k}$ . Έτσι καταφέρνουμε να έχουμε ελευθερία επιλογής των συναρτήσεων Wannier. Για να καταφέρουμε να είναι εντοπισμένες σε περιοχές που έχουν φυσικό νόημα όταν αναπαρίστανται στον χώρο θέσης θέλουμε να μειώσουμε τη διασπορά τους όσο το δυνατόν περισσότερο γύρω από τα σημεία  $\mathbf{R}$ . Τότε καλούνται *μέγιστα εντοπισμένες συναρτήσεις Wannier* (*Maximally Localized Wannier Functions - MLWF*). Η διασπορά ισούται με:

$$\Omega = \sum_{n=1}^N \langle (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}_n)^2 \rangle_n = \sum_{n=1}^N [\langle r^2 \rangle_n - |\bar{\mathbf{r}}_n|^2] \quad (5.44)$$

Μάλιστα, μπορούμε να γράψουμε τη διασπορά ως:

<sup>12</sup> Ενδέχεται να έχουμε πλέγμα με βάση, οπότε οι συναρτήσεις Wannier ορίζονται και στα διανύσματα της βάσης.

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega} \quad (5.45)$$

όπου:

$$\Omega_I = \sum_{n=1}^N \left[ \langle w_{n0} | r^2 | w_{n0} \rangle - \sum_{mR} |\langle w_{nR} | r | w_{n0} \rangle|^2 \right] \quad (5.45)$$

$$\tilde{\Omega} = \sum_n \sum_{mR \neq n0} |\langle w_{nR} | r | w_{n0} \rangle|^2 \quad (5.46)$$

Αποδεικνύεται ότι η  $\Omega_I$  είναι ανεξάρτητη φάσης, επομένως η ελευθερία φάσης βρίσκεται στην  $\tilde{\Omega}$ , την οποία και πρέπει να ελαχιστοποιήσουμε [115]. Το λογισμικό το οποίο πραγματοποιεί αυτή τη διαδικασία είναι το *wannier90* [116]. Οι συναρτήσεις Wannier που παράγει το *wannier90* αξιοποιούνται από το *WannierTools* [112] για την εξαγωγή τοπολογικών ιδιοτήτων, όπως η  $\mathbb{Z}_2$  αναλλοίωτη. Με βάση τον [114], [117] μπορούμε να υπολογίσουμε τη  $\mathbb{Z}_2$  αναλλοίωτη συναρτήσε των WCC ορισμένων σε σημεία της 1<sup>ης</sup> ζώνης Brillouin. Εξάλλου, το *WannierTools* υπολογίζει και άλλες ποσότητες, όπως η φάση Berry, η καμπυλότητα Berry, ενεργειακές ζώνες, επιφανειακές καταστάσεις κ.α.





## Κεφάλαιο 6

### 6 MoS<sub>2</sub> - Ηλεκτρονικές και τοπολογικές ιδιότητες

#### 6.1 Εισαγωγή

Επανερχόμαστε στο διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS<sub>2</sub>) το οποίο μελετήσαμε εισαγωγικά στην υποενότητα 4.4 για να αναλύσουμε περαιτέρω τις ηλεκτρονικές και τις τοπολογικές του ιδιότητες. Όπως αναφέρθηκε, μελετάμε το μονοστρωματικό δισδιάστατο MoS<sub>2</sub> διότι έχει καλές ιδιότητες για αρκετές από τις σύγχρονες εφαρμογές στα ηλεκτρονικά: ευλύγιστα ηλεκτρονικά [75], οπτοηλεκτρονική [17], σμίκρυνση και βελτίωση των τρανζίστορ [13], [118], αισθητήρες [119], χαμηλή κατανάλωση ενέργειας [120], [121]. Τα φαινόμενα που προκύπτουν λόγω των τοπολογικών ιδιοτήτων του MoS<sub>2</sub>, όπως οι ελικοειδείς επιφανειακές καταστάσεις, είναι κομβικής σημασίας για κάποιες από αυτές τις εφαρμογές. Για παράδειγμα, αν εξασφαλίσουμε ότι το δισδιάστατο MoS<sub>2</sub> φέρει επιφανειακές καταστάσεις οσοδήποτε λεπτό και αν είναι, τότε μπορεί να γίνει το κανάλι σε ένα τρανζίστορ FET το οποίο θα ελέγχεται από ένα πεδίο το οποίο διασπά τη συμμετρία TRS και καταστρέφει τις καταστάσεις αυτές [122]. Επιπλέον, λόγω του spin-momentum locking, τα ηλεκτρόνια με συγκεκριμένο spin στις πλευρές του στρώματος δεν επιτρέπεται να σκεδάζονται σύμφωνα με τη θεωρία, άρα θα μηδενίζεται η αντίσταση στην αγώγιμη φάση του MoS<sub>2</sub>, επιτυγχάνοντας μεγάλη κινητικότητα φορέων και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Επομένως, είναι σημαντικό να ταυτοποιηθεί το γεγονός ότι το MoS<sub>2</sub> έχει τις επιθυμητές τοπολογικές ιδιότητες.

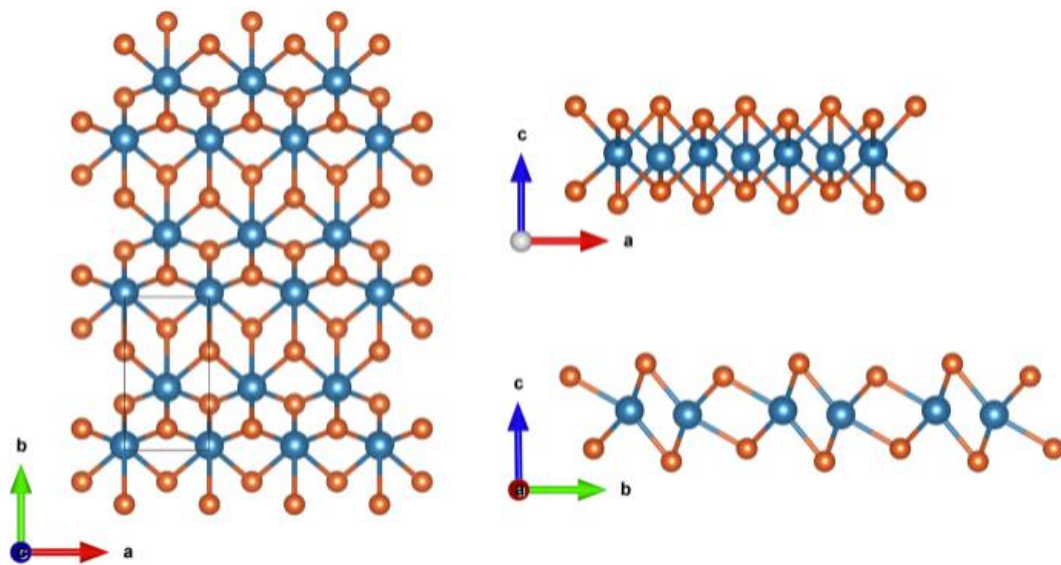
Υπάρχουν θεωρητικές μελέτες που μοντελοποιούν το MoS<sub>2</sub> και δείχνουν ότι είναι τοπολογικός μονωτής. Οι [89], [123] έδειξαν με υπολογισμούς ότι το MoS<sub>2</sub>-1T' μπορεί να εμφανίσει τοπολογικά προστατευμένες πλευρικές καταστάσεις.

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα των υπολογισμών μας βασισμένων στο WannierTools και στην DFT για την επαλήθευση και διερεύνηση των τοπολογικών ιδιοτήτων του MoS<sub>2</sub>-1T' και της ένωσής του με την ημιαγώγιμη φάση MoS<sub>2</sub>-2H.

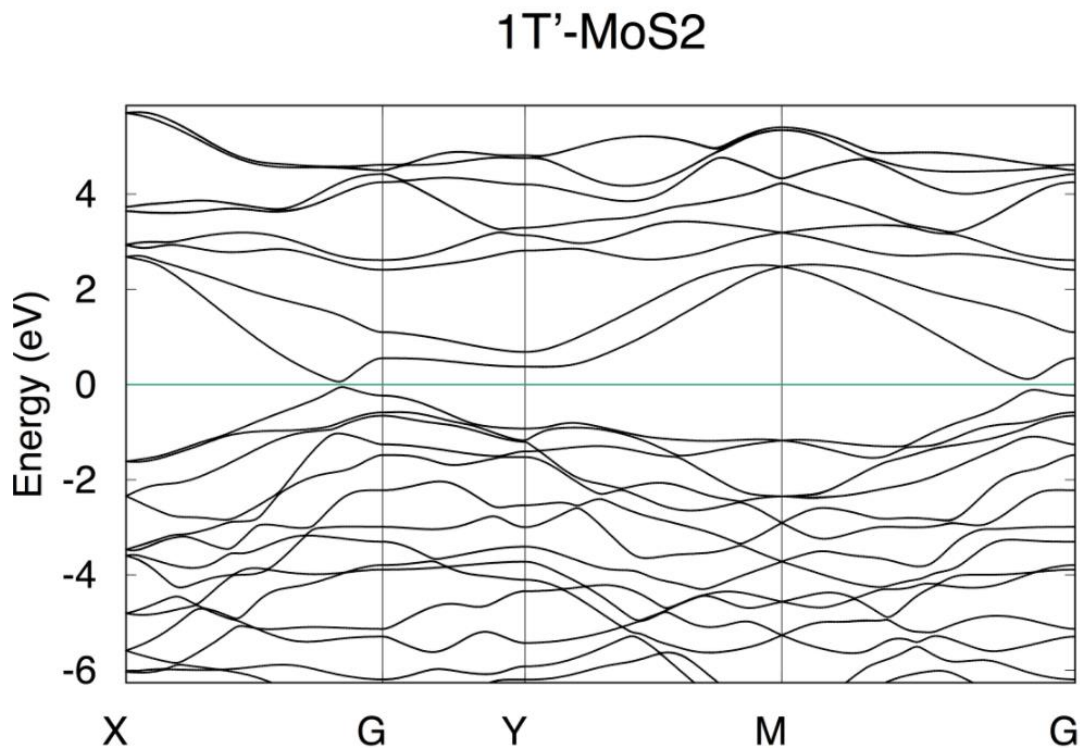
#### 6.2 Ανάλυση με wannier90/WannierTools

Η ανάλυση των τοπολογικών υλικών με το WannierTools δίνει τη δυνατότητα να ελέγξουμε αν ένα υλικό έχει τοπολογικές ιδιότητες. Έχοντας τη μοναδιαία κυψελίδα του υλικού, μπορούμε να υπολογίσουμε τη  $\mathbb{Z}_2$  αναλλοίωτή του. Εκτός αυτού, μπορούμε να εξάγουμε τη δομή των ενεργειακών ζωνών και για τις επιφανειακές καταστάσεις, όπως αυτές παράγονται με την πειραματική μέθοδο ARPES<sup>13</sup> [113],

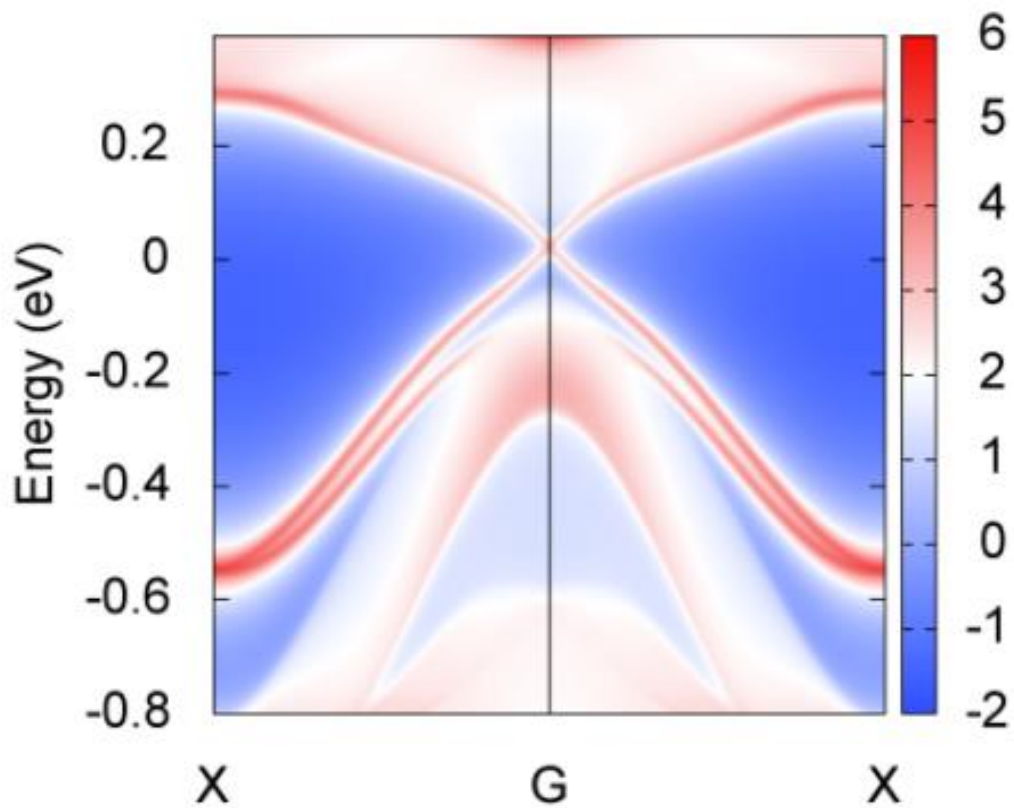
<sup>13</sup> ARPES: Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy. Στη μέθοδο αυτή ανιχνεύονται οι επιτρεπτές ενέργειες και ορμές των ηλεκτρονίων ενός κρυσταλλικού υλικού μέσω εκπομπής ακτινοβολίας μετρώντας τις γωνίες πρόσπτωσης των φωτονίων και τις γωνίες των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων.



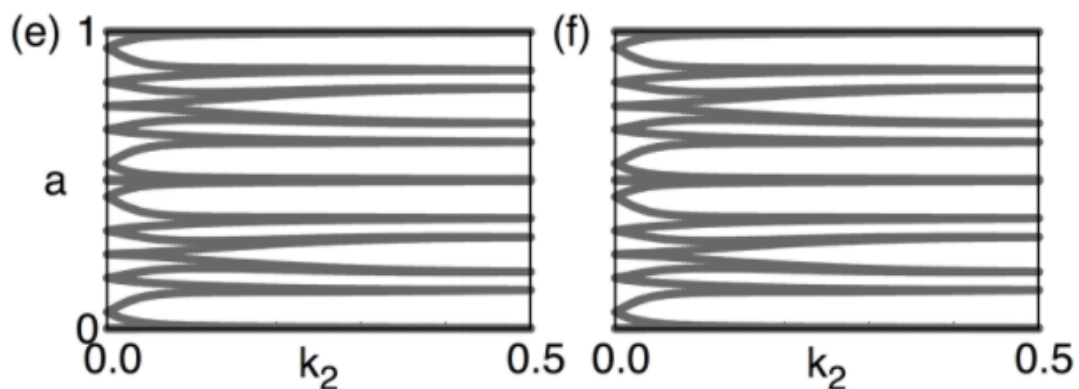
Σχήμα 6.1: Η δομή του MoS<sub>2</sub>-1T' μέσω του VESTA [80] σε τρεις όψεις.



Σχήμα 6.2: Δομή ενεργειακών ζωνών βασισμένη στο wannier90 [116]. Το αποτέλεσμα έχει πολύ μεγάλη ομοιότητα με το αποτέλεσμα από τη DFT μέσω του VASP.



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα επιφανειακών καταστάσεων WannierTools [112]. Το γράφημα προσομοιώνει τα αποτελέσματα της πειραματικής μεθόδου ARPES [113]. Το μονοπάτι της 1<sup>ης</sup> ζώνης Brillouin είναι το  $\Gamma \rightarrow X$ . Ανάλογα με το χρώμα που φαίνεται στην παλέτα δεξιά, φαίνεται σε ποιο ποσοστό είναι κατειλημμένη η ενεργειακή στάθμη από επιφανειακή κατάσταση. Οι τοπολογικά προστατευμένες επιφανειακές καταστάσεις σχηματίζονται με το 6 της κλίμακας στο γράφημα.



Σχήμα 6.4: Η εξέλιξη των κέντρων Wannier κατά μήκος του μονοπατιού  $\Gamma \rightarrow Y$  στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin. Ο αλγόριθμος του WannierTools βασίζεται σε αυτό το σχήμα για τη  $Z_2$  αναλλοίωτη με βάση τον τύπο που δίνεται στο [114].

να παράγουμε το spin texture<sup>14</sup> και άλλες δυνατότητες οι οποίες περιγράφονται στα [112]

Στα Σχήματα 6.1-6.4 φαίνονται τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε για το MoS<sub>2</sub>-1T', τα οποία επαληθεύονται και από το [124].

### 6.3 Πλευρικές καταστάσεις MoS<sub>2</sub> 1T'

Η ευκολία που έχουμε με τη θεωρία που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 5 έγκειται στο ότι μπορούμε να έχουμε συμπέρασμα για τις επιφανειακές καταστάσεις του υλικού μελετώντας μόνο τον κύριο όγκο του. Εφόσον οι επιφανειακές καταστάσεις είναι αρκετά σημαντικές για τις εφαρμογές και ταυτοποιούν εν μέρει ότι έχουμε έναν τοπολογικό μονωτή, κρίνουμε σκόπιμο να μελετήσουμε με τη θεωρία DFT αυτές τις καταστάσεις και να επαληθεύσουμε τη θεωρία για το bulk-edge correspondence και τα αποτελέσματα του WannierTools.

Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό VASP [63]–[66]. Τα ψευδοδυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα PAW\_PBE [46], ενώ συνυπολογίστηκε η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς. Το energy cutoff τέθηκε ίσο με 400 eV. Λόγω του περιορισμού του VASP να προσομοιώνει 2D υλικά σε 3D κυψελίδες, στο relaxation επιτρέψαμε μόνο την κίνηση των ιόντων μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα και όχι τη μεταβολή των διανυσμάτων της μοναδιαίας κυψελίδας, ώστε να παραμείνει συμμετρική (διαφορετικά αλλάζουν οι ορθές γωνίες των διανυσμάτων, αλλοιώνοντας τη συμμετρία της κυψελίδας και της 1<sup>ης</sup> ζώνης Brillouin).

Για να μοντελοποιήσουμε την άκρη του MoS<sub>2</sub>-1T', χρειάζεται να επαναλάβουμε κάποιες φορές τη μοναδιαία κυψελίδα του και να προσθέσουμε κενό στη διεύθυνση που είναι κάθετη στην πλευρά στην οποία θα μελετήσουμε τις καταστάσεις. Εμείς πολλαπλασιάσαμε 5x φορές για όλες τις δομές και 10x φορές για αυτές που αναλύσαμε περαιτέρω, ενώ προσθέσαμε 15 Å κενό. Στην κάθετη στο φύλλο διεύθυνση προσθέσαμε 25-30 Å κενό, όπως και στους υπολογισμούς στο κεφάλαιο 2.

Είναι σημαντικό να αναλύσουμε όλους τους πιθανούς τερματισμούς στα άκρα. Μελετάμε τους zig-zag τερματισμούς [125]. Αυτοί προκύπτουν να είναι 6 παρατηρώντας την κυψελίδα στο επίπεδο b-c, όσα είναι και τα άτομα στη μοναδιαία κυψελίδα και έχουν μελετηθεί μέσω DFT από τους [126]. Έτσι, μεταφέρουμε τη μοναδιαία κυψελίδα στον χώρο ώστε να προκύψει ο τερματισμός που επιθυμούμε, όπως φαίνεται με τις πορτοκαλί διακεκομμένες στο Σχήμα 6.5. Οι ονομασίες που αποδίδονται από τους [126] σχετίζονται με τις δύο πιο εξωτερικές σειρές ατόμων ξεκινώντας από αριστερά προς τα δεξιά στη δομή και τις αποστάσεις τους από κάθε επόμενη σειρά ατόμων, όπως αυτές φαίνονται στο επίπεδο a-b. Για παράδειγμα, η δομή Mo+S- έχει στην πιο εξωτερική σειρά άτομα Mo ξεκινώντας από αριστερά προς τα δεξιά και στην αμέσως εσωτερική σειρά έχει άτομα S. Το + δείχνει ότι η απόσταση των

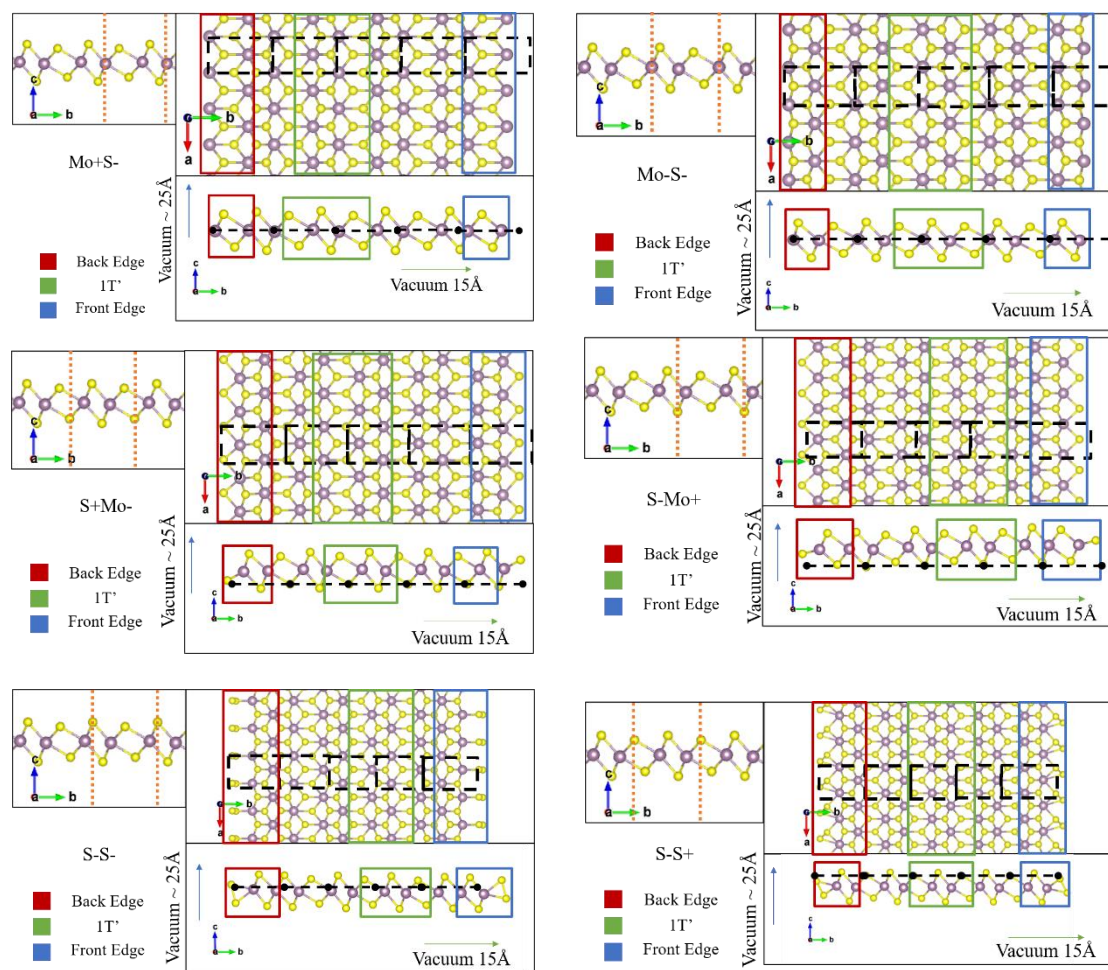
<sup>14</sup> Spin texture είναι το διάγραμμα που αντιστοιχίζει σπιν πάνω σε διάφορα σημεία των ενεργειακών ζωνών στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin.

ατόμων Mo από τα άτομα S είναι μεγαλύτερη από τη μέση απόσταση ατόμων στη δομή, ενώ το  $\gamma$  δείχνει ότι είναι μικρότερη.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.5., η κυψελίδα είναι ορθογώνια με τη διεύθυνση  $b$  να είναι αρκετά μεγαλύτερη από την  $a$ . Έτσι, η 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin γίνεται ασύμμετρη (Σχήμα 6.6). Επιπλέον, για τις επιφανειακές καταστάσεις στη διεύθυνση  $a$  χρειαζόμαστε κυρίως τη συνεισφορά των  $k_x$  επιπέδων κυμάτων, επομένως είναι θεμιτό να γίνει δειγματοληψία στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin με αρκετά περισσότερα σημεία στη διεύθυνση  $k_x$ . Γι' αυτό τον λόγο και μετά από  $k$ -convergence, το πλέγμα των  $k$ -points για το relaxation και τον υπολογισμό SCF επιλέχθηκε να είναι  $4 \times 1 \times 1$ . Για τον υπολογισμό DOS επιλέχθηκε πλέγμα  $21 \times 2 \times 1$ , ενώ για τις ενεργειακές ζώνες χωρίσαμε το τμήμα  $\Gamma X$  της 1<sup>ης</sup> ζώνης Brillouin σε 70 ισαπέχοντα σημεία.

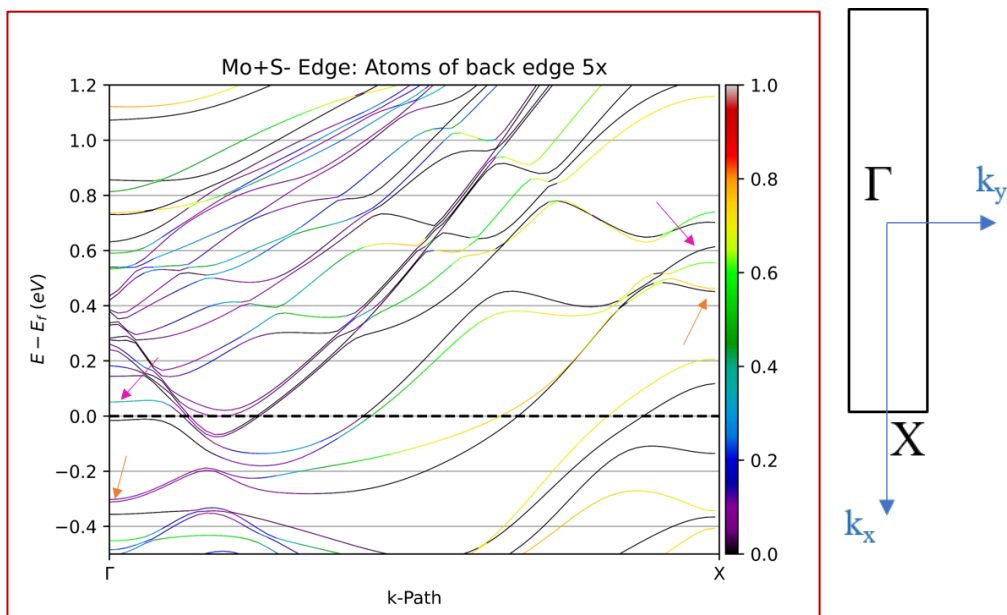
Τα αποτελέσματα που παρατίθενται στη συνέχεια αφορούν στη δομή του υλικού στον χώρο, στην ενεργειακή πυκνότητα καταστάσεων και στη δομή των ενεργειακών ζωνών. Συγκεκριμένα, στις δύο τελευταίες έχει εφαρμοστεί η μέθοδος της προβολής των τροχιακών Kohn-Sham σε τροχιακά που είναι εντοπισμένα σε κάθε άτομο και χαρακτηρίζονται από τους κβαντικούς αριθμούς  $l, m$ , όπως στο άτομο του υδρογόνου [127]. Εμείς χρησιμοποιήσαμε την προβολή των τροχιακών κάθε ζώνης σε όλα τα τροχιακά, τα οποία είναι διαθέσιμα για κάθε άτομο από το αρχείο που περιέχει τις πληροφορίες για το ψευδοδυναμικό PAW\_PBE (στο VASP είναι το POTCAR), ώστε να λάβουμε τη συνεισφορά του ατόμου στη δομή των ενεργειακών ζωνών. Έτσι, μπορούμε να απομονώσουμε τα άτομα της άκρης και να ελέγξουμε αν καταλαμβάνουν ζώνες που κλείνουν το ενεργειακό διάκενο. Τα διαγράμματα DOS βασίζονται στην ίδια μέθοδο. Τα διαγράμματα αυτά καλούνται projected bands (PBANDS) και projected DOS (PDOS) αντίστοιχα.

Στα Σχήματα 6.6-13 δίνονται τα δεδομένα για τη βασική ανάλυση των πλευρικών καταστάσεων στο MoS<sub>2</sub>-1T'. Συγκεκριμένα, αναλύονται οι δομές Mo+S-, S+Mo-, S-Mo+, S-S+. Παρατίθενται τα PBANDS τους στο διάστημα ενεργειών από -0.5eV μέχρι +1.2eV γύρω από την ενέργεια Fermi, η οποία είναι στο 0 και σημειώνεται με διακεκομμένη γραμμή. Επιπλέον, στο Σχήμα 6.7 φαίνεται και το PDOS του Mo+S- στο διάστημα ενεργειών από -0.75eV μέχρι +1.25eV γύρω από την ενέργεια Fermi, η οποία είναι στο 0 και σημειώνεται με διακεκομμένη γραμμή. Αυτό το διάγραμμα υποδεικνύει ότι υπάρχει κάποια αγωγίμη κατάσταση στα άτομα της back edge (Σχήμα 6.5).

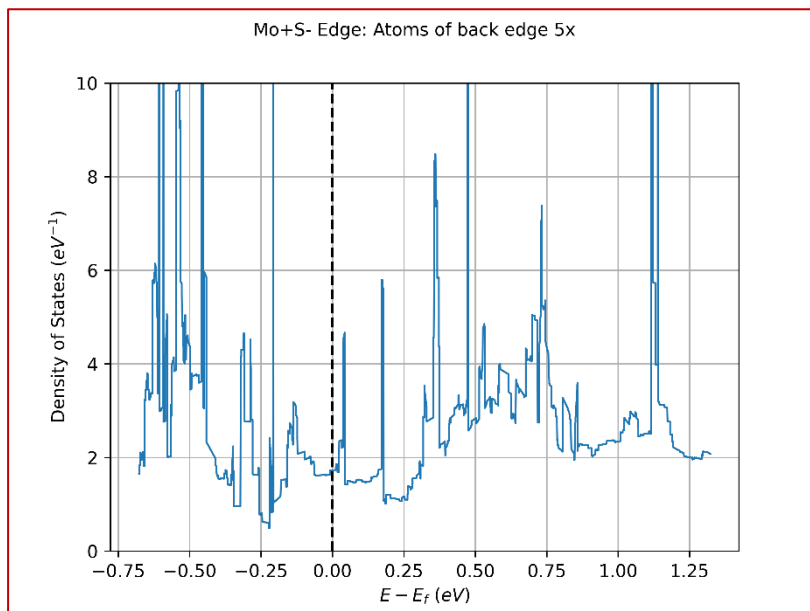


Σχήμα 6.5: Οι όψεις των 5x δομών στις οποίες έγιναν οι υπολογισμοί. Για κάθε δομή υπάρχουν τέσσερα πεδία: η πλάγια όψη (επίπεδο b-c) του «καθαρού» (pristine) 1T' πάνω αριστερά, η κάτοψη πάνω δεξιά, η πλάγια όψη (επίπεδο b-c) κάτω δεξιά και το όνομα μαζί με το υπόμνημα κάτω αριστερά. Το πεδίο με το pristine 1T' δείχνει πού έχουμε ορίσει την κυψελίδα που επαναλαμβάνουμε για το τελικό αποτέλεσμα με τις πορτοκαλί διακεκομμένες. Στην κάτοψη της δομής φαίνονται με μαύρα διακεκομμένα ορθογώνια οι επαναλαμβανόμενες κυψελίδες (5) στη διεύθυνση b και δεν φαίνεται το κενό το οποίο έπεται. Τα χρωματιστά περιγράμματα δείχνουν σε ποια ακριβώς άτομα αναφέρεται η ονομασία με το αντίστοιχο χρώμα στο υπόμνημα. Στην πλάγια όψη φαίνονται οι επαναλήψεις της πλευράς b της κυψελίδας (5) με μαύρες διακεκομμένες και τα ίδια χρωματιστά περιγράμματα από την κάτοψη. Επίσης, φαίνονται με τα αντίστοιχα βέλη οι κατεθύνσεις στις οποίες προστίθεται κενό.

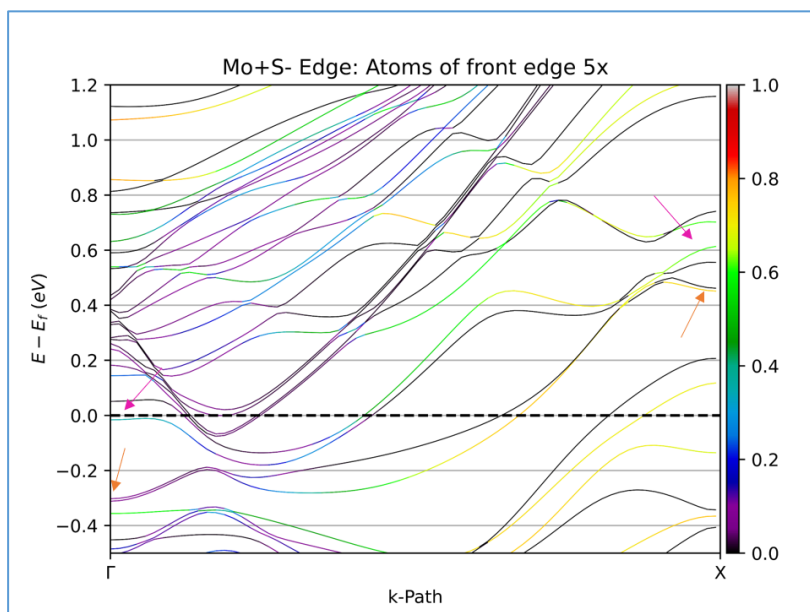
Για όλες τις δομές στο Σχήμα 6.5 έχουν παραχθεί PDOS και PBANDS. Δεν κρίνεται απαραίτητο να παρουσιαστούν όλα, αλλά μόνο όσα μας βοηθούν να δούμε πιο καθαρά τα edge states.



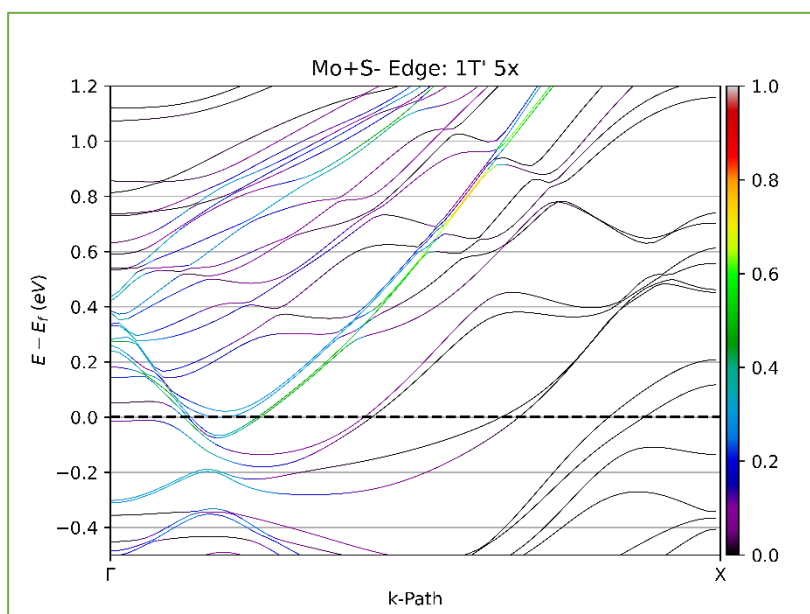
Σχήμα 6.6: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της back edge της δομής Mo+S- με 5x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα  $[-0.5, 1.2]$  γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που ξεκινάει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας στο  $\Gamma$  και καταλήγει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο  $\Gamma$  από ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους και καταλήγωντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή είναι το υποψήφιο δείγμα τοπολογικά προστατευμένης επιφανειακής κατάστασης. Δεξιά φαίνεται η 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin.



Σχήμα 6.7: Διάγραμμα PDOS για τα άτομα της back edge της δομής Mo+S- με 5x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Η ενεργειακή πυκνότητα καταστάσεων φαίνεται στο διάστημα  $[-0.75, 1.3]$  γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Η ενεργειακή πυκνότητα των καταστάσεων για τα συγκεκριμένα άτομα δεν έχει κενό που περιέχει την ενέργεια Fermi, άρα τα άτομα έχουν αγωγίμες καταστάσεις, μέσα στις οποίες περιλαμβάνονται και οι επιφανειακές καταστάσεις που ψάχνουμε.

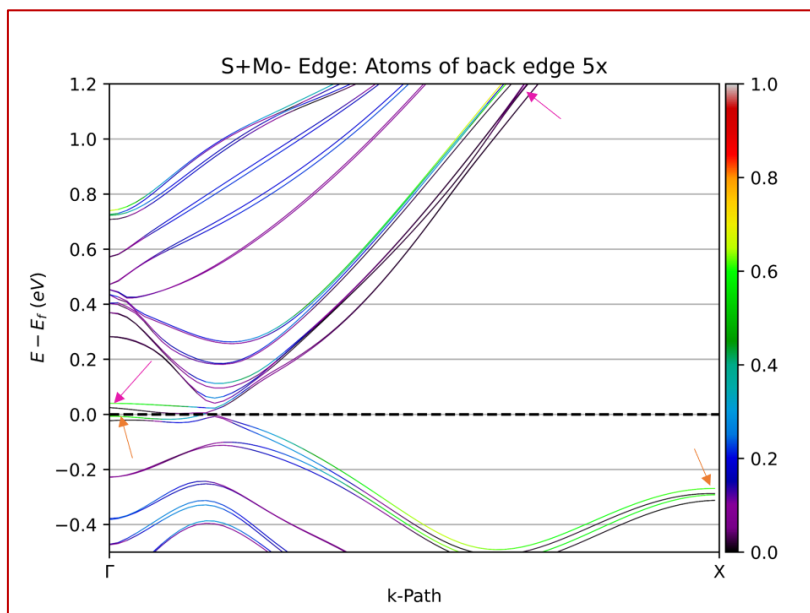


Σχήμα 6.8: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της front edge της δομής Mo+S- με 5x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που ξεκινάει πιθανώς σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας στο Γ και καταλήγει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο Γ από ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους και καταλήγωντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή είναι το δείγμα τοπολογικά προστατευμένης επιφανειακής κατάστασης.

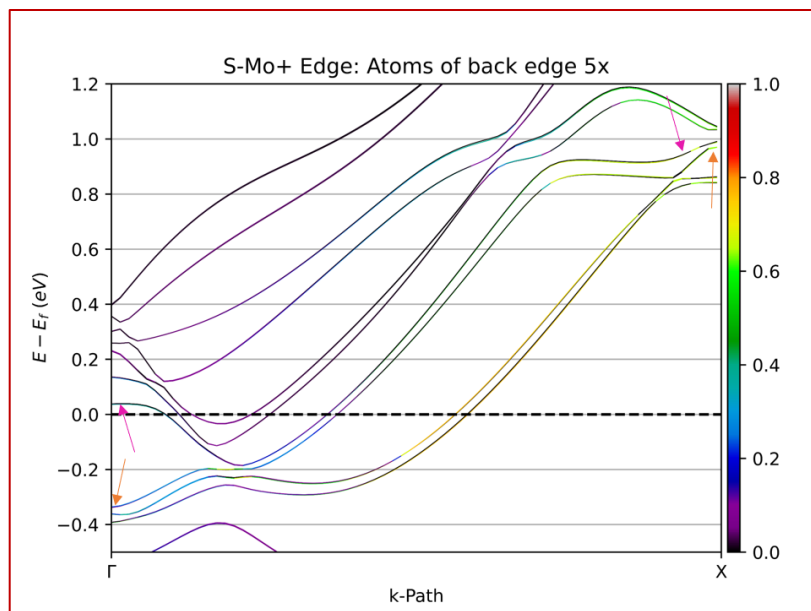


Σχήμα 6.9: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα του 1T' της δομής Mo+S- με 5x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Με το διάγραμμα αυτό ελέγχουμε ότι στο κέντρο της δομής μία κυψελίδα από 1T' έχει παρόμοια δομή ενεργειακών ζωνών με αυτή του pristine 1T'. Έτσι, καταλαβαίνουμε ότι το 5x είναι αρκετό για τη μοντελοποίηση της άκρης του υλικού και βλέπουμε καλύτερα πού είναι το κενό που θα κλείσει. Η υποψήφια τοπολογική επιφανειακή κατάσταση πράγματι βρίσκεται μέσα στο κενό του 1T'.

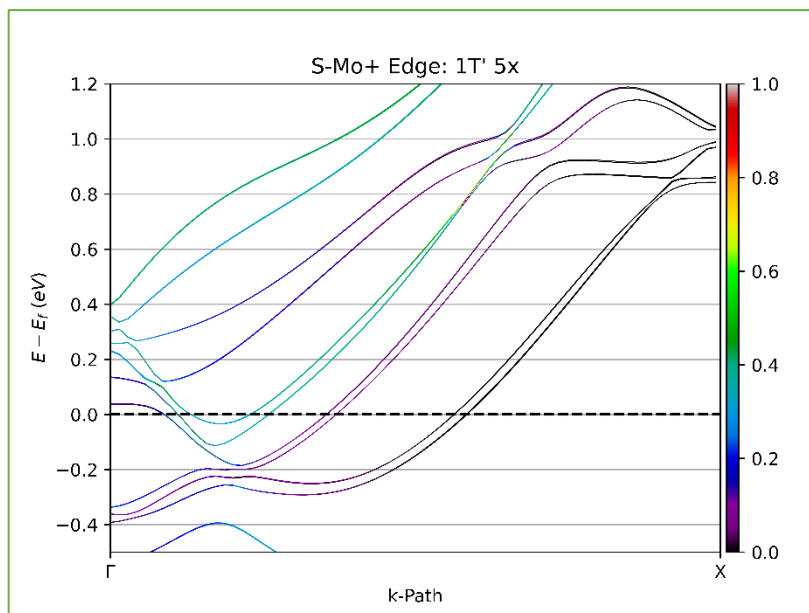




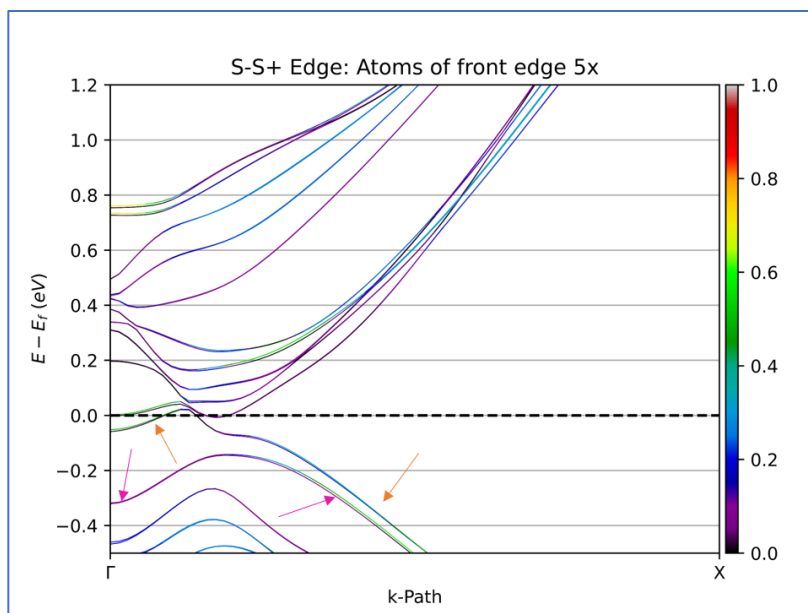
Σχήμα 6.10: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της back edge της δομής S+Mo- με 5x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα  $[-0.5, 1.2]$  γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα πορτοκαλί και ροζ βέλη δείχνουν τις επιφανειακές καταστάσεις που κλείνουν το διάκενο. Οι ζώνες είναι διαχωρισμένες ακουμπώντας μόνο σε κάποιο σημείο κοντά στο  $\Gamma$ . Δεν είναι σαφές αν υπάρχει τοπολογικά προστατευμένη κατάσταση.



Σχήμα 6.11: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της back edge της δομής S-Mo+ με 5x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα  $[-0.5, 1.2]$  γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση στη ζώνη αγωγιμότητας που κλείνει το διάκενο, αλλά δεν είναι σε ζεύγος Kramer στο  $\Gamma$  ή στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο  $\Gamma$  από ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους και καταλήγοντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή είναι το δείγμα τοπολογικά προστατευμένης επιφανειακής κατάστασης.



Σχήμα 6.12: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα του 1T' της δομής S-Mo+ με 5x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Με το διάγραμμα αυτό γίνεται για να ελέγξουμε ότι στο κέντρο της δομής μία κυψελίδα από pristine 1T' έχει παρόμοια δομή ενεργειακών ζωνών με αυτή του pristine 1T'. Το γεγονός ότι οι ζώνες με τον 1T' χαρακτήρα τέμνουν το επίπεδο Fermi σημαίνει ότι το 5x ενδέχεται να μην είναι αρκετό για τη μοντελοποίηση της άκρης του υλικού και βλέπουμε καλύτερα πού είναι το κενό που θα κλείσει. Η υπονήγρια τοπολογική επιφανειακή κατάσταση πράγματι βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του 1T'.

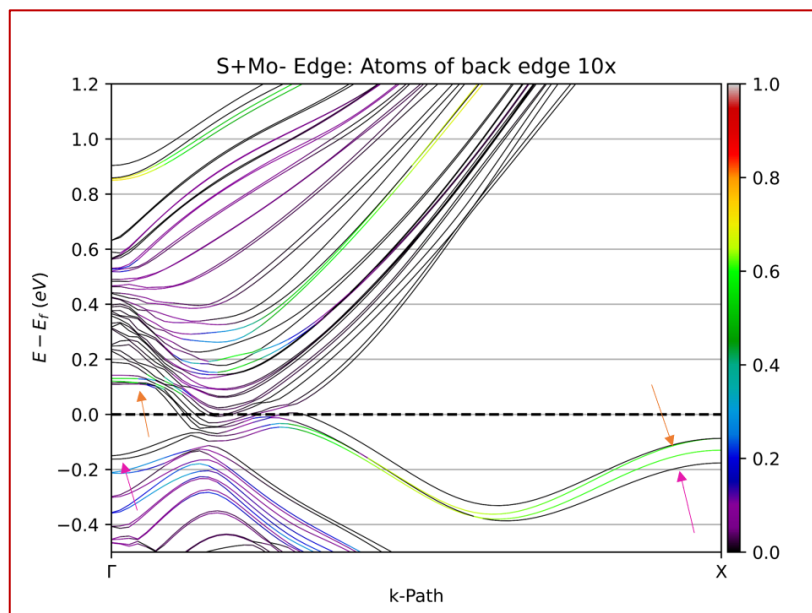


Σχήμα 6.13: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της front edge της δομής S-S+ με 5x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που ξεκινάει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους στο Γ και καταλήγει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο Γ από ζεύγος Kramer πιθανώς στη ζώνη αγωγιμότητας και καταλήγοντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους. Αυτή είναι το δείγμα τοπολογικά προστατευμένης επιφανειακής κατάστασης. Χρειάζεται περαιτέρω ανάλυση για να δεχτούμε ή να απορρίψουμε την περίπτωση αυτή.

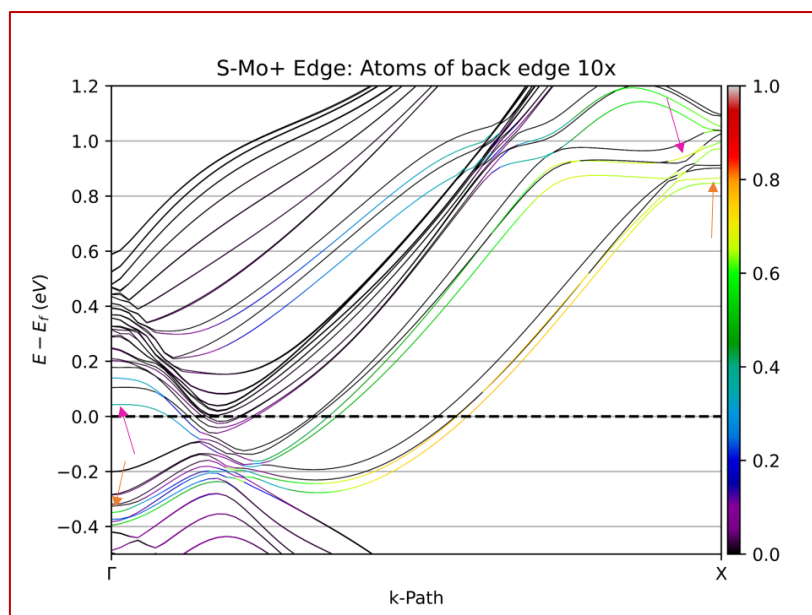
Τα PBANDS των παραπάνω δομών μας δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τις edge states. Τα βέλη που έχουν σχηματιστεί μέσα στα διαγράμματα σηματοδοτούν την αρχή και το τέλος της ζώνης στην οποία θέλουμε να αναφερθούμε στο μονοπάτι  $\Gamma \rightarrow X$ . Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν τη ζώνη που είναι η υποψήφια τοπολογικά προστατευμένη επιφανειακή κατάσταση, ενώ τα ροζ βέλη δείχνουν τη ζώνη που είναι προσεγγιστικά<sup>15</sup> σε ζεύγος Kramer με την «πορτοκαλί» είτε στο  $\Gamma$ , είτε στο  $X$ . Σύμφωνα με τη θεωρία στο Κεφάλαιο 5, αν υπάρχει περιττός αριθμός από ανταλλαγές ζευγών Kramer, όπως αυτά που σχηματίζουν οι δύο προηγούμενες ζώνες, τότε υπάρχει τοπολογικά προστατευμένη επιφανειακή κατάσταση και αντιστοιχεί σε αυτή που δείχνουμε στα σχήματα με πορτοκαλί βέλη. Στα Σχήματα 6.6, 6.8 φαίνονται για τη δομή Mo+S- τα διαγράμματα ζωνών τόσο για την front edge, όσο και για την back edge. Παρατηρούμε ότι δεν έχουν μεγάλες διαφορές ως προς τις ζώνες που μας ενδιαφέρουν, άρα μπορούμε να ασχοληθούμε με οποιαδήποτε από τις δύο πλευρές. Το στοιχείο αυτό είναι ενθαρρυντικό, καθώς σε έναν QSHI οι δύο πλευρές έχουν συμμετρικές edge states με αντίθετα spin. Φαίνεται και στα δύο σχήματα ότι η υποψήφια επιφανειακή κατάσταση είναι σε ζεύγος Kramer στο  $\Gamma$  με καταστάσεις οι οποίες είτε παραμένουν ολόκληρες κάτω από το επίπεδο Fermi, είτε το διασχίζουν, αλλά στο σημείο  $X$  δεν είναι σε ζεύγος Kramer με κάποια κατάσταση από τη ζώνη αγωγιμότητας. Ομοίως, η «πορτοκαλί» (από το χρώμα των βελών) επιφανειακή κατάσταση είναι σε ζεύγος Kramer στο  $X$  με τη «ροζ» κατάσταση, η οποία είναι σε ζεύγος Kramer στο  $\Gamma$  με καταστάσεις της ζώνης αγωγιμότητας. Την ίδια εικόνα βλέπουμε και στο Σχήμα 6.11. Στα Σχήματα 6.10, 6.13 η εικόνα είναι πιο ασαφής. Στο 6.10 οι καταστάσεις στο σημείο  $\Gamma$  είναι πολύ κοντά στο επίπεδο Fermi και δεν μπορούμε να αποφανθούμε αν σχηματίζουν ζεύγος Kramer. Αν η «πορτοκαλί» κατάσταση ήταν πιο πάνω από την ενέργεια Fermi στο  $\Gamma$ , θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε πιο εύκολα την ύπαρξη τοπολογικά προστατευμένης edge state. Στο 6.13 η κατάσταση είναι παρόμοια με το 6.10. Τέλος, τα Σχήματα 6.9, 6.12 δείχνουν ποιες καταστάσεις καταλαμβάνουν τα άτομα που βρίσκονται στο κέντρο της δομής. Ιδανικά, οι ζώνες τους πρέπει να προσομοιάζουν σε «καθαρό» 1T'. Αυτό ισχύει προσεγγιστικά, αλλά φαίνεται ότι οι στάθμες των ατόμων τέμνουν το επίπεδο Fermi, που μπορεί να σημαίνει ότι οι 5x κυψελίδες δεν είναι αρκετές για τον εντοπισμό των edge states.

Γι' αυτό τον λόγο επιλέξαμε να διπλασιάσουμε το μέγεθος της δομής κρατώντας τα ίδια κενά στις μη περιοδικές διευθύνσεις (b,c). Οι δομές στις οποίες εστίασαμε είναι οι στοιχειομετρικές (S+Mo-, S-Mo+) και η πλούσια σε θείο (S-rich) S-S+. Ενδεικτικά αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα 6.14-17.

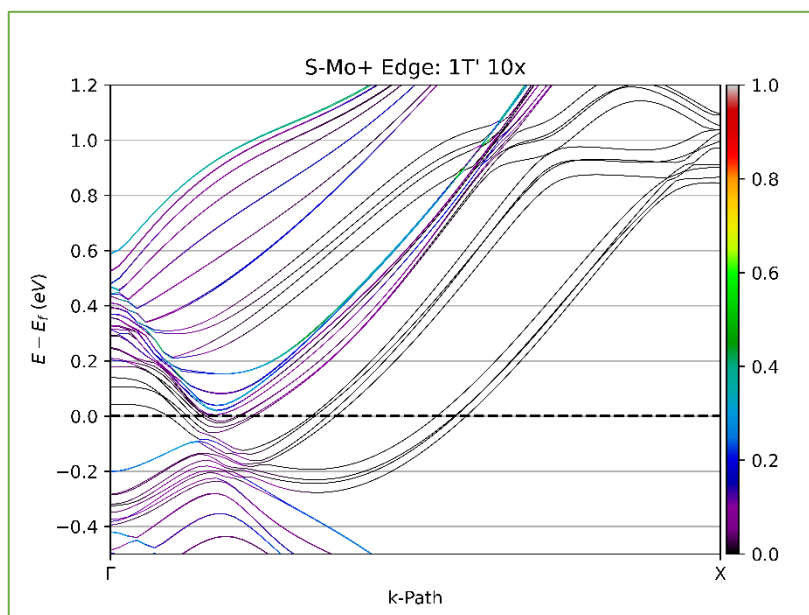
<sup>15</sup> Προσεγγιστικά διότι υπάρχουν αποκλίσεις που μπορεί να είναι αριθμητικές. Δεν ταυτίζονται πάντα απόλυτα οι ζώνες στα σημεία TRIM στα γραφήματά μας.



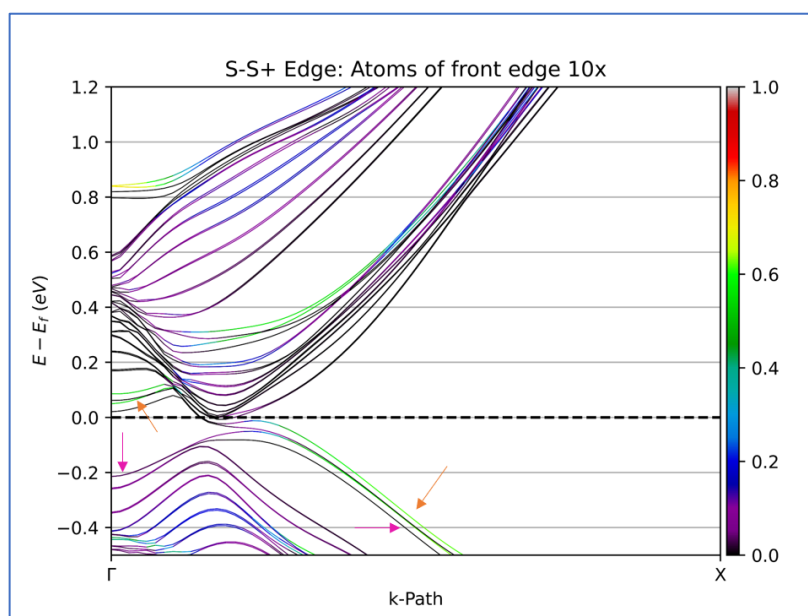
Σχήμα 6.14: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της back edge της δομής S+Mo- με 10x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που ξεκινάει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους στο Γ και καταλήγει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο Γ από ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας και καταλήγοντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους. Σε σχέση με το Σχήμα 6.10, οι ζώνες διαχωρίστηκαν κοντά στο Γ και η υποψήφια τοπολογική επιφανειακή κατάσταση αρχίζει να φαίνεται πιο καθαρά.



Σχήμα 6.15: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της back edge της δομής S-Mo+ με 10x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που ξεκινάει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας στο Γ και καταλήγει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο Γ από ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους και καταλήγοντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας. Η υποψήφια τοπολογική επιφανειακή κατάσταση στο Σχήμα 6.11 παρέμεινε στη θέση της με την επέκταση.



Σχήμα 6.16: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα του 1T' της δομής S-Mo+ με 10x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Με το διάγραμμα αυτό ελέγχουμε ότι στο κέντρο της δομής μία κυψελίδα από pristine 1T' έχει παρόμοια δομή ενεργειακών ζωνών με αυτή του pristine 1T'. Πράγματι η κατάσταση που αναφέρεται στο Σχήμα 6.15 κλείνει το ενεργειακό χάσμα του 1T'.



Σχήμα 6.17: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της front edge της δομής S-S+ με 10x κυψελίδες. Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.5. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που ξεκινάει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους στο Γ και καταλήγει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο Γ από ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας (πιο φανερά σε σχέση με το Σχήμα 6.13) και καταλήγοντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους. Η υποψήφια τοπολογική επιφανειακή κατάσταση του Σχήματος 6.20 φαίνεται να είναι τοπολογική.

Με τον διπλασιασμό της δομής στη διεύθυνση  $b$  εμφανίζονται επιφανειακές καταστάσεις που είναι πιθανώς τοπολογικά προστατευμένες. Στο Σχήμα 6.14, σε σχέση με το Σχήμα 6.10, η «πορτοκαλί» στάθμη ανέβηκε πιο ψηλά κοντά στο  $\Gamma$  και φαίνεται να είναι σε ζεύγος Kramer με αγωγή κατάσταση, ενώ στο σημείο  $X$  η εικόνα δεν άλλαξε. Στο Σχήμα 6.15, σε σχέση με το Σχήμα 6.11, η εικόνα παραμένει η ίδια και ενισχύεται η πεποίθησή μας ότι η «πορτοκαλί» στάθμη είναι τοπολογικά προστατευμένη επιφανειακή κατάσταση. Στο Σχήμα 6.17, σε σχέση με το Σχήμα 6.13, η συμπεριφορά είναι ίδια με αυτή στο 6.14. Τέλος, στο Σχήμα 6.16 οι στάθμες των ατόμων  $1T'$  στην κυψελίδα δεν τέμνουν το επίπεδο Fermi και υπάρχει ενεργειακό κενό, σε αντίθεση με το Σχήμα 6.12.

## 6.4 Επαφή MoS<sub>2</sub> 2H/1T'

Το μονοστρωματικό MoS<sub>2</sub> έχει προταθεί για την κατασκευή τρανζίστορ με κανάλι που δομείται από δισδιάστατο υλικό. Η φάση η οποία αξιοποιείται για το κανάλι είναι η 2H που είναι ημιαγώγιμη και είναι τοπολογικά τετριμμένη [118]. Η φάση  $1T'$  είναι ημιαγώγιμη, αλλά με πολύ μικρό ενεργειακό διάκενο, της τάξης των 50 meV [128]. Άλλωστε, η φάση  $1T'$  προκύπτει από την  $1T$  η οποία είναι μεταλλική. Έτσι, μπορεί να αποτελέσει την αγωγή επαφή Source ή Drain σε ένα τρανζίστορ FET. Γι' αυτούς τους λόγους υπάρχει σχετική έρευνα για τις επαφές μεταξύ διαφορετικών φάσεων του MoS<sub>2</sub> [129].

Σε αυτή την εργασία μελετάμε την επαφή 2H/ $1T'$  από μία άλλη πλευρά. Εφόσον το MoS<sub>2</sub>- $1T'$  είναι ο τοπολογικός μονωτής που εμφανίζει τις τοπολογικά προστατευμένες επιφανειακές καταστάσεις, δεν είναι τοπολογικά ισοδύναμο με το MoS<sub>2</sub>-2H. Σύμφωνα με τη θεωρία, δύο μονωτές είναι τοπολογικά ισοδύναμοι αν υπάρχει αδιαβατικό μονοπάτι στον χώρο κάποιων μεταβαλλόμενων παραμέτρων στο οποίο τα σημεία οι ενεργειακές ζώνες έχουν πάντοτε ένα ενεργειακό κενό το οποίο δεν κλείνει. Αν οι μονωτές δεν είναι τοπολογικά ισοδύναμοι, τότε δεν υπάρχει τέτοιο μονοπάτι, επομένως όποιο και να ακολουθηθεί, το κενό θα κλείσει από επιφανειακές καταστάσεις.

Εφόσον το MoS<sub>2</sub>-2H είναι τοπολογικά τετριμμένος μονωτής, είναι ισοδύναμος με το κενό ή τον αέρα. Επομένως, μπορούμε να πραγματοποιήσουμε την ίδια ανάλυση με την ενότητα 6.3 για τις άκρες του MoS<sub>2</sub>- $1T'$ , αλλά όταν βρίσκεται σε επαφή με το MoS<sub>2</sub>-2H. Αναμένουμε να δούμε τοπολογικά προστατευμένες πλευρικές καταστάσεις, τις οποίες και επιθυμούμε να ελέγξουμε.

Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό VASP [63]–[66]. Τα ψευδοδυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα PAW\_PBE [46], ενώ συνυπολογίστηκε η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς. Το energy cutoff τέθηκε ίσο με 300 eV. Ομοίως με την ενότητα 6.3, κάνουμε relaxation μόνο στα ιόντα και όχι στην κυψελίδα.

Για να μοντελοποιήσουμε την επαφή MoS<sub>2</sub>-2H/ $1T'$ , χρειάζεται να επαναλάβουμε κάποιες φορές τη μοναδιαία κυψελίδα της κάθε φάσης και να

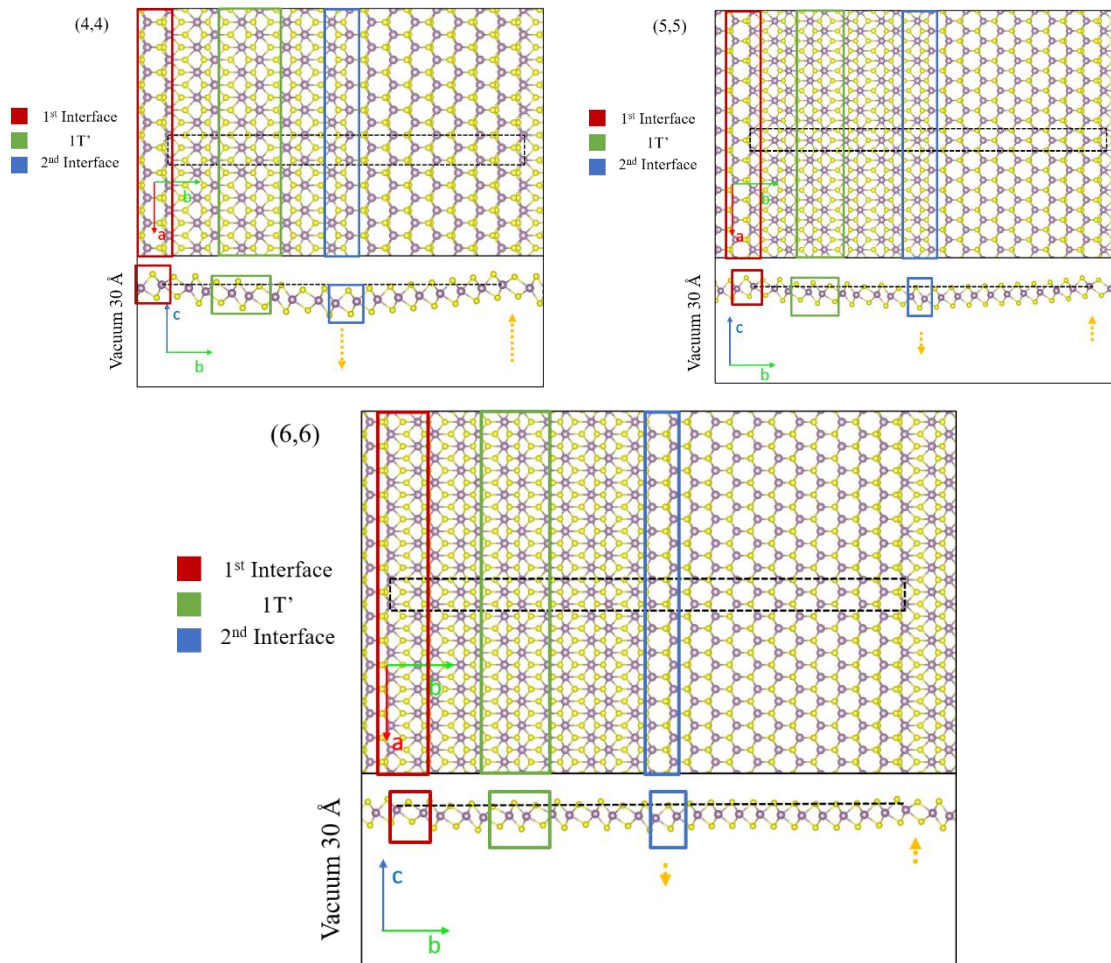
προσθέσουμε κενό στη διεύθυνση που είναι κάθετη στο φύλλο. Εμείς πολλαπλασιάσαμε 4x, 5x και 6x και τις δύο φάσεις και 10x. Στην κάθετη στο φύλλο διεύθυνση προσθέσαμε 30 Å κενό, όπως και στους υπολογισμούς στο κεφάλαιο 2.

Σε αντίθεση με την περίπτωση της ενότητας 6.3, δεν αναλύσαμε όλους τους δυνατούς τρόπους με τους οποίους μπορεί να γίνει η επαφή. Αναλύουμε την επαφή κατά μήκος της zig-zag πλευράς τόσο της φάσης 2H, όσο και της 1T'. Οι δύο φάσεις έχουν στα άκρα τους άτομα Mo από τη μία πλευρά και S από την άλλη, ώστε να παραμένει στοιχειομετρική η συνολική δομή. Οι ονομασίες (i,i) παραπέμπουν στις φορές που έχουν πολλαπλασιαστεί οι κυψελίδες των δύο φάσεων πριν την ένωσή τους.

Για τη δειγματοληψία της 1<sup>ης</sup> ζώνης Brillouin χρησιμοποιούμε πλέγμα 4x1x1 για relaxation και SCF και 20x1x1 για υπολογισμό DOS, μετά από έλεγχο σύγκλισης. Το πλέγμα είναι ασύμμετρο για τον ίδιο λόγο που περιεγράφηκε στην ενότητα 6.3. Στον υπολογισμό των ενεργειακών ζωνών χρησιμοποιούμε 60 ισαπέχοντα σημεία στη διεύθυνση επαφής των δύο φάσεων.

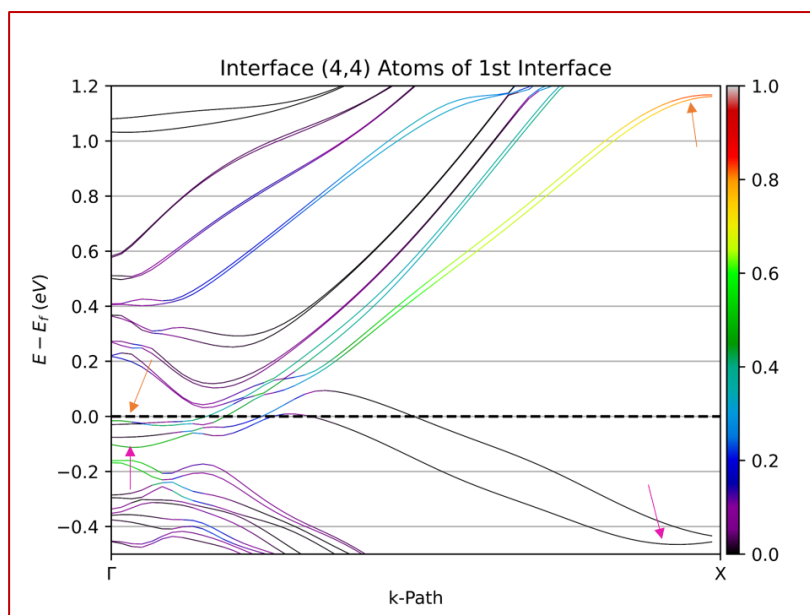
Στο Σχήμα 6.18 φαίνονται οι κατόψεις και οι πλάγιες όψεις των δομών στις οποίες έγιναν οι υπολογισμοί. Όμοια με την υποενότητα 6.3, σημειώνονται με αντίστοιχα χρώματα οι ομάδες των ατόμων στις οποίες γίνονται τα PDOS και PBANDS. Επιπλέον, οι δομές παρουσιάζουν καμπύλωση στις επαφές των δύο διαφορετικών φάσεων, οι οποίες σημειώνονται με τα κίτρινα διακεκομμένα βέλη. Το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί, επίσης, σε υπολογιστική μελέτη των [130] και ενδέχεται να οφείλεται στη διαφορά των δεσμών που κάνουν τα άτομα Mo σε εκείνα τα σημεία (5 δεσμούς S στο άτομο Mo στο βέλος που δείχνει προς τα κάτω, 7 δεσμούς S στο άτομο Mo στο βέλος που δείχνει προς τα πάνω, 6 δεσμούς S όλα τα υπόλοιπα άτομα Mo).

Στα Σχήματα 6.19-6.24 παρουσιάζονται τα PBANDS στο διάστημα ενεργειών από -0.5eV μέχρι +1.2eV γύρω από την ενέργεια Fermi, η οποία είναι στο 0 και σημειώνεται με διακεκομμένη γραμμή.

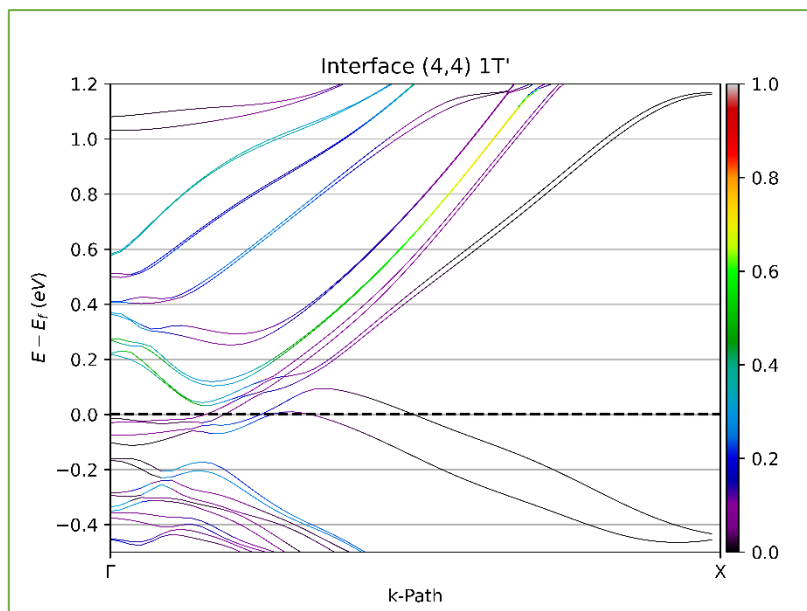


Σχήμα 6.18: Οι όψεις των (4,4), (5,5), (6,6) δομών στις οποίες έγιναν οι υπολογισμοί. Για κάθε δομή υπάρχουν τρία πεδία: η κάτοψη πάνω δεξιά, η πλάγια όψη (επίπεδο b-c) κάτω δεξιά και το όνομα μαζί με το υπόμνημα αριστερά. Στην κάτοψη της δομής φαίνεται με μαύρο διακεκομμένο ορθογώνιο περίγραμμα η θεμελιώδης κυψελίδα κάθε δομής. Τα χρωματιστά περιγράμματα δείχνουν σε ποια ακριβώς άτομα αναφέρεται η ονομασία με το αντίστοιχο χρώμα στο υπόμνημα. Στην πλάγια όψη φαίνεται με μαύρη διακεκομμένη γραμμή η πλευρά b της κυψελίδας και τα ίδια χρωματιστά περιγράμματα από την κάτοψη. Επίσης, φαίνονται πορτοκαλί διακεκομμένα βέλη που τονίζουν την καμπύλωση της κάθε δομής σε εκείνα τα σημεία. Το μήκος τους δείχνει και το μέγεθος της καμπύλωσης. Αριστερά της πλάγιας όψης φαίνεται και η διεύθυνση στην οποία προστέθηκε το κενό των 30 Å.

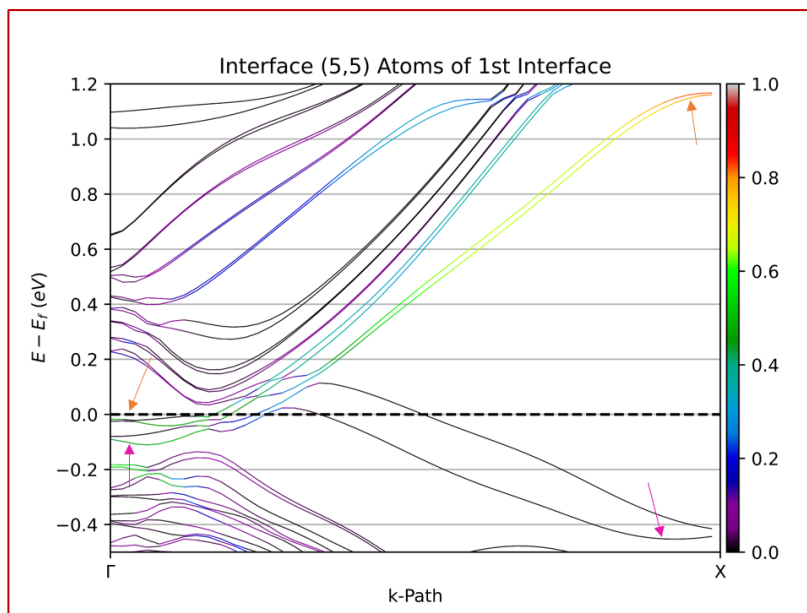




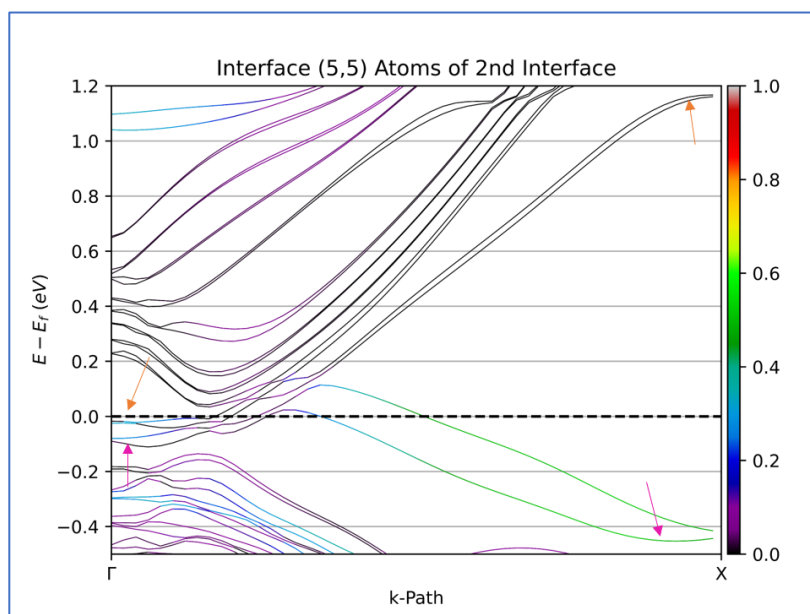
Σχήμα 6.19: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της 1<sup>st</sup> Interface της δομής (4,4). Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.18. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που ξεκινάει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους στο Γ και καταλήγει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο Γ πιθανώς από ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους και καταλήγοντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή είναι το δείγμα τοπολογικά προστατευμένης επιφανειακής κατάστασης. Για να διαπιστώσουμε αν ξεκινάει πράγματι από ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους ενδεχομένως να χρειάζεται επεκτείνουμε τη δομή.



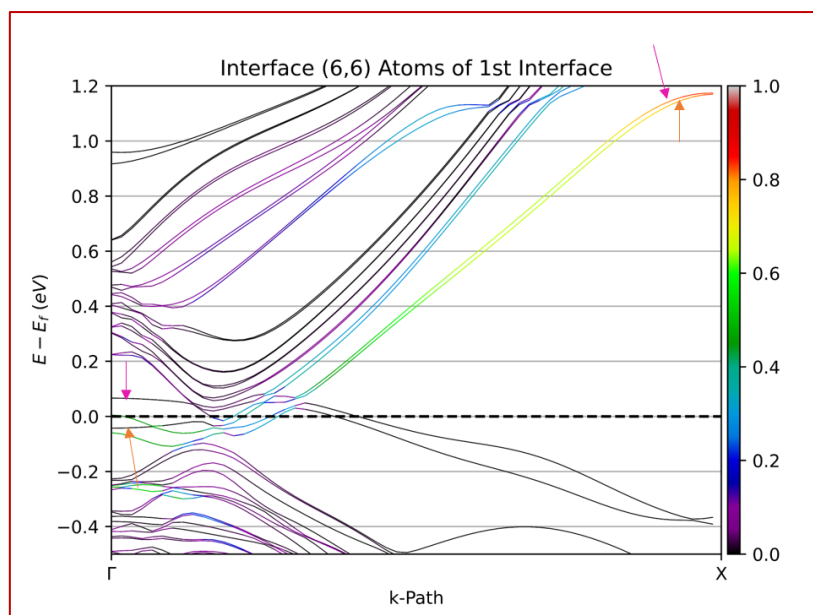
Σχήμα 6.20: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα 1T' της δομής (4,4). Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.18. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Το διάγραμμα αυτό γίνεται για να ελέγξουμε ότι στο κέντρο της δομής μία κυψελίδα από pristine 1T' έχει παρόμοια δομή ενεργειακών ζωνών με αυτή του pristine 1T' και ότι οι υποψήφιες επιφανειακές βρίσκονται στο κενό του 1T'. Πράγματι η κατάσταση που αναφέρεται στο Σχήμα 6.19 κλείνει το κενό του 1T'.



Σχήμα 6.21: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της 1<sup>st</sup> Interface της δομής (5,5). Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.18. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που ξεκινάει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους στο Γ και καταλήγει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο Γ πιθανώς από ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους και καταλήγοντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή είναι το δείγμα τοπολογικά προστατευμένης επιφανειακής κατάστασης. Συγκριτικά με το Σχήμα 6.19, η κατάσταση δεν άλλαξε ιδιαίτερα.



Σχήμα 6.22: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της 2<sup>nd</sup> Interface της δομής (5,5). Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.18. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5,1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που ξεκινάει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους στο Γ και καταλήγει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο Γ πιθανώς από ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους και καταλήγοντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα βέλη αναφέρονται στις καταστάσεις της 1<sup>ης</sup> επαφής.



Σχήμα 6.23: Διάγραμμα PBANDS για τα άτομα της 1<sup>st</sup> Interface της δομής (6,6). Το χρώμα του περιγράμματος του σχήματος αντιστοιχεί στο υπόμνημα της δομής στο Σχήμα 6.18. Οι ενεργειακές ζώνες φαίνονται στο διάστημα [-0.5, 1.2] γύρω από το επίπεδο Fermi, το οποίο σημειώνεται με μαύρη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Τα ροζ βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που ξεκινάει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας στο Γ και καταλήγει σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας στο X. Τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την επιφανειακή κατάσταση που κλείνει το διάκενο ξεκινώντας στο Γ από ζεύγος Kramer στη ζώνη σθένους και καταλήγοντας στο X σε ζεύγος Kramer στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή είναι το δείγμα τοπολογικά προστατευμένης επιφανειακής κατάστασης. Συγκριτικά με τα Σχήματα 6.21, 6.19, η κατάσταση άλλαξε και εμφανίστηκε μία κατάσταση, για την οποία όμως δεν μπορούμε να είμαστε απόλυτα σίγουροι.

Οι τοπολογικά προστατευμένες επιφανειακές καταστάσεις δεν είναι άμεσα εμφανείς στην κλιμάκωση της επαφής MoS<sub>2</sub>-2H/1T' που παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.19-6.23. Στα Σχήματα 6.19, 6.21-6.22 τα πορτοκαλί βέλη δείχνουν την αρχή και το τέλος της υποψήφιας τοπολογικά προστατευμένης επιφανειακής κατάστασης και τα ροζ βέλη δείχνουν την κατάσταση με την οποία ενδέχεται να σχηματίζει ζεύγος Kramer η «πορτοκαλί» στη ζώνη σθένους στο σημείο Γ για τις δομές (4,4) και (5,5). Οι καταστάσεις είναι πολύ κοντά στο επίπεδο Fermi κοντά στο Γ και δεν μπορούμε να αποφανθούμε αν η «πορτοκαλί» κατάσταση είναι τοπολογικά προστατευμένη. Επίσης, δεν μπορούμε να εντοπίσουμε το ζεύγος Kramer στο σημείο X με την στάθμη που είναι αντίστοιχη της «ροζ», αλλά βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η «ροζ» κατάσταση είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος κατελιμμένη από τα άτομα της 2<sup>nd</sup> επαφής (Σχήμα 6.18), κάτι το οποίο δεν θα έπρεπε να συμβαίνει. Στο Σχήμα 6.20 φαίνονται οι καταστάσεις που καταλαμβάνουν τα άτομα του 1T' στο κέντρο του αντίστοιχου μέρους στη δομή. Επιβεβαιώνεται ότι η δομή (4,4) έχει ήδη αρκετές κυψελίδες ώστε να μην επηρεάζονται οι επαφές από το κέντρα των φάσεων 1T' και 2H. Επομένως, το ίδιο αναμένεται να ισχύει για τις (5,5) και (6,6). Τέλος, στο Σχήμα 6.23 φαίνεται ότι η «πορτοκαλί» κατάσταση είναι πιο πιθανό να εξελιχθεί σε τοπολογικά προστατευμένη, καθώς στο Γ διαχωρίστηκε από τη «ροζ», η οποία είναι πλέον πάνω από το επίπεδο Fermi. Ωστόσο, η «ροζ» είναι κατελιμμένη στο μεγαλύτερο μέρος από τα ίδια άτομα της 1<sup>st</sup> επαφής. Έτσι, στο X η «πορτοκαλί» δεν έχει ζεύγος Kramer με στάθμη από τη ζώνη αγωγιμότητας. Κλείνοντας, χρειάζεται περαιτέρω ανάλυση για να είμαστε σε θέση να αποφανθούμε.



## Κεφάλαιο 7

### 7 Τεχνητή νοημοσύνη και υλικά

#### 7.1 Εισαγωγή

Η *τεχνητή νοημοσύνη* (*artificial intelligence – AI*) είναι κλάδος της επιστήμης υπολογιστών που ασχολείται με την εύρεση αλγορίθμων και τον σχεδιασμό συστημάτων με νοημοσύνη χωρίς συναισθήματα. Έχει καθιερωθεί να υπάγεται στην τεχνητή νοημοσύνη οποιοδήποτε σύστημα εκτελεί νοητικές διεργασίες τις οποίες εκτελεί ο ανθρώπινος νους, όπως η μάθηση, η επίλυση προβλημάτων [131].

Με την αλματώδη εξέλιξη της τεχνολογίας των υπολογιστών ο κλάδος της τεχνητής νοημοσύνης γνώρισε μεγάλη άνθηση τα τελευταία 20 χρόνια. Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται για την επίτευξη της νοημοσύνης είναι αρκετά απαιτητικοί υπολογιστικά και μπορεί το κάθε σύστημα στο οποίο εφαρμόζονται να έχει επιπλέον απαιτήσεις. Γι' αυτό η ανάπτυξη ισχυρών υπολογιστικών συστημάτων βοήθησε την εξέλιξή της. Ακόμη και σήμερα υπάρχουν εφαρμογές της οι οποίες είναι επίπονες για τους υπολογιστές και απαιτούν αρκετό χρόνο για να εκτελεστούν.

Οι εφαρμογές της απλώνονται σε ένα ευρύ φάσμα και διευρύνονται συνεχώς. Συνήθως, η τεχνητή νοημοσύνη δίνει λύσεις σε προβλήματα όπου είτε οι κλασικοί τρόποι επίλυσης επιδεικνύουν μεγάλη πολυπλοκότητα και απαιτούν απαγορευτικούς χρόνους, είτε δεν υπάρχει κανένας τρόπος επίλυσης. Τέτοια προβλήματα εμφανίζονται σε όλους τους τομείς εργασίας των ανθρώπων, γι' αυτό και η τεχνητή νοημοσύνη παρουσιάζει αυτή την «επεκτατικότητα». Ενδεικτικά, αναφέρουμε μερικούς από τους τομείς αυτούς: επιστήμη υπολογιστών, ρομποτική, μηχανολογία, ηλεκτρονική, υγεία, οικονομία.

Κάποιες από τις πιο διάσημες κατηγορίες τεχνητής/υπολογιστικής νοημοσύνης είναι η Μηχανική Μάθηση και οι εξελικτικοί αλγόριθμοι. Η Μηχανική Μάθηση αποσκοπεί στον σχεδιασμό συστημάτων τα οποία μπορούν να αυτό-βελτιώνουν τις ικανότητές τους με εκπαίδευση πάνω σε κάποια δεδομένα [132]. Σε αυτή υπάγονται τα νευρωνικά δίκτυα, ειδικοί αλγόριθμοι κατηγοριοποίησης (SVM, KNN κ.α.), τα δένδρα αποφάσεων, τα Μπεϋζιανά δίκτυα. Κύριοι άξονες της Μηχανικής Μάθησης είναι: η επιβλεπόμενη μάθηση (*supervised learning*), η μη επιβλεπόμενη μάθηση (*unsupervised learning*) και η ενισχυτική μάθηση (*reinforcement learning*). Οι εξελικτικοί/γενετικοί αλγόριθμοι αποσκοπούν στην αναζήτηση βέλτιστων λύσεων σε προβλήματα βασισμένοι σε βιολογικές αρχές εξέλιξης, όπως η αναπαραγωγή, η Φυσική Επιλογή του Δαρβίνου και οι μεταλλάξεις [132].

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε μερικές εφαρμογές των δύο αυτών κατηγοριών της τεχνητής νοημοσύνης στη Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης και θα εστιάσουμε στη χρήση των γενετικών αλγορίθμων για την πρόβλεψη της δομής ενός υλικού με το λογισμικό USPEX [68], [69], [133].

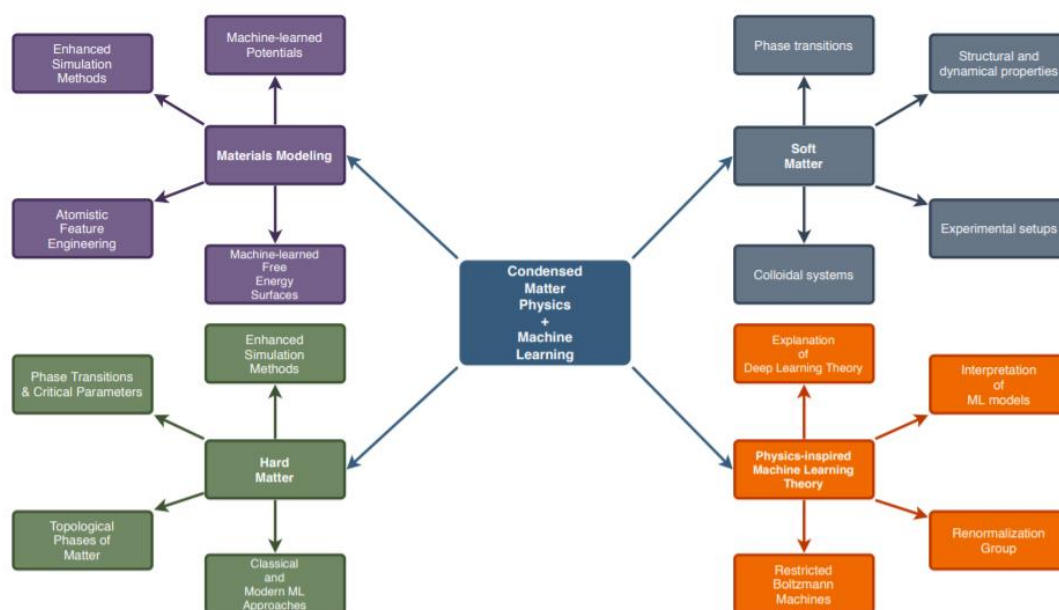
## 7.2 Μηχανική μάθηση

Η *Μηχανική Μάθηση* (*Machine Learning – ML*) έχει εισχωρήσει σε αρκετούς τομείς της Φυσικής τα τελευταία χρόνια. Από την Αστροφυσική, για την ανάλυση δεδομένων από τηλεσκόπια [134], τη Φυσική των Υψηλών Ενεργειών, για την ανάλυση των δεδομένων από τις συγκρούσεις των σωματιδίων [135], μέχρι και τη Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης, για την ανάλυση πειραματικών και υπολογιστικών δεδομένων σε υλικά [1], η Μηχανική Μάθηση βρίσκει πληθώρα εφαρμογών.

Συγκεκριμένα, η Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης προσφέρει ευρύτατο πεδίο δράσης για τη Μηχανική Μάθηση. Τα δεδομένα που παράγονται από υπολογισμούς και πειράματα για διάφορα υλικά αυξάνονται δραματικά σε ετήσια βάση [23], καθιστώντας πολύ δύσκολη την ανάλυσή τους για να καταταχθούν ανάλογα με τις ιδιότητές τους, για να αποτελούν παράδειγμα για την εύρεση νέων υλικών με παρόμοιες ιδιότητες, για να προταθούν νέες εφαρμογές που να βασίζονται σε αυτά. Επιπλέον, αξιόπιστες υπολογιστικές θεωρίες, όπως η DFT, έχουν περιορισμούς οι οποίοι δυσκολεύουν την έρευνα νέων υλικών. Για παράδειγμα, οι υπολογισμοί με DFT είναι ικανοί να χειριστούν μερικές εκατοντάδες άτομα, λόγω των απαιτητικών υπολογιστικά εξισώσεων Kohn-Sham [23], [136]. Η Μηχανική Μάθηση είναι πολλά υποσχόμενη για την επίλυση μερικών από αυτά τα προβλήματα. Στο Σχήμα 7.1 φαίνεται ένας χάρτης υπαρχόντων και πιθανών εφαρμογών της Μηχανικής Μάθησης στη Φυσική Συμπυκνωμένης Ύλης [137]. Οι συνήθεις εφαρμογές αφορούν σε ομαδοποίηση υλικών ανάλογα με τις ιδιότητές τους (phase transitions, topological phases, structural and dynamical properties κ.α.). Ακόμη, υπάρχουν εφαρμογές που στοχεύουν στην επιτάχυνση/αντικατάσταση των υπολογισμών (enhanced simulation methods, machine-learned potentials). Τέλος, παρουσιάζεται και η αντίστροφη πορεία, δηλαδή η συνδρομή της Φυσικής στη θεωρία της Μηχανικής Μάθησης.

Η δυνατότητα του ML να προβλέπει ιδιότητες υλικών χωρίς να λαμβάνει υπόψιν τη φυσική και τη χημεία τους στηρίζεται στην ποικιλία δεδομένων. Προς αυτή την κατεύθυνση, έχουν δημιουργηθεί μεγάλες βάσεις δεδομένων, όπως το NOMAD [28], το Materials Project [31], το Topological Materials Database [29], το OQMD [30], το AFLOWLIB Consortium [33], το ICSD [32], το COD [34], οι οποίες περιέχουν υλικά με τις ιδιότητές τους. Μέσω αυτών των βάσεων γίνεται εφικτό να εκπαιδευτούν συστήματα ML ώστε να χρησιμοποιούνται στην έρευνα νέων υλικών.

Υπάρχουν αρκετά αξιόπαινα παραδείγματα των παραπάνω εφαρμογών στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τους [138], είναι δυνατό για κάποιες Χαμιλτονιανές να βρεθούν οι αντίστοιχες φάσεις στις οποίες κατατάσσονται και οι πιθανές μεταβάσεις φάσεων που μπορούν να προκύψουν από μεταβολές τους. Οι [19] αναφέρουν πως είναι δυνατό να εκπαιδευτούν νευρωνικά δίκτυα που να ανιχνεύουν δομικά χαρακτηριστικά και συμμετρίες σε διάφορα υλικά από εικόνες που προκύπτουν με πειραματικές μεθόδους, όπως το SISTM (Spectroscopic Imaging Scanning Tunneling Microscopy) [139] ή το ARPES [113]. Επίσης, δεν είναι λίγες οι εφαρμογές στη θεωρία DFT. Οι



Σχήμα 7.1: Χάρτης των εφαρμογών και της αμφίδρομης σχέσης μεταξύ Μηχανικής Μάθησης και Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης όπως περιγράφεται από τους [137].

[22] υλοποίησαν την ιδέα των Machine Learning Force Fields στο λογισμικό VASP για την επιτάχυνση των υπολογισμών μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics – MD). Τέλος, μία προσπάθεια αντικατάστασης του υπολογισμού DFT προτείνεται από τους [136], οι οποίοι χρησιμοποιώντας νευρωνικά δίκτυα πέτυχαν αρκετά κοντινό αποτέλεσμα με τον κώδικα DFT στην πυκνότητα φορτίου και στην ενεργειακή πυκνότητα καταστάσεων σε πολύ λιγότερο χρόνο.

### 7.3 Γενετικοί αλγόριθμοι – Πρόβλεψη κρυσταλλικής δομής

Οι γενετικοί αλγόριθμοι είναι λιγότερο ανεπτυγμένοι συγκριτικά με τη Μηχανική Μάθηση σε εφαρμογές στη Φυσική και στη Χημεία. Έχουν διαφορετική δομή από τους αλγόριθμους της Μηχανικής Μάθησης και διαφορετικούς σκοπούς, γι’ αυτό και δίνουν διαφορετικές δυνατότητες. Ωστόσο, υπάρχει ένα φυσικό πρόβλημα για το οποίο οι γενετικοί αλγόριθμοι είναι αρκετά καλή λύση: η πρόβλεψη της κρυσταλλικής δομής (crystal structure prediction).

Ο γενετικός αλγόριθμος αποσκοπεί στην επίλυση ενός προβλήματος βελτιστοποίησης. Οι λύσεις του προβλήματος πρέπει να μπορούν να έχουν μία «γενετική» αναπαράσταση. Για παράδειγμα, αν το πρόβλημα είναι να βρούμε ποιοι άνθρωποι θα επιζήσουν σε έναν ανθρώπινο πληθυσμό σε κάποιον χρόνο<sup>16</sup>, τότε οι λύσεις τις οποίες αναζητούμε είναι τα DNA των επιζώντων. Γενικά, οι λύσεις μπορούν να είναι ένα διάλυμα με κάποιες ιδιότητες σημαντικές για το πρόβλημα. Η βελτιστοποίηση γίνεται σε μία ποσότητα που είναι συνάρτηση των πεδίων του διαλύματος αυτού και καλείται συνάρτηση ικανότητας (fitness function).

<sup>16</sup> Στην περίπτωση αυτή η προς βελτιστοποίηση ποσότητα θα μπορούσε να είναι η αναπαραγωγική ικανότητα του πληθυσμού στο τέλος του ορισμένου χρόνου.

Η βασική ιδέα ενός γενετικού αλγορίθμου στηρίζεται σε βιολογικές αρχές που σχετίζονται με την εξέλιξη των ειδών [140].

1. Ξεκινούμε με έναν αρχικό πληθυσμό-σύνολο διανυσμάτων
2. Υπολογίζουμε τη *συνάρτηση ικανότητας (fitness function)* του κάθε ατόμου στον πληθυσμό και όλου του πληθυσμού.
3. Αν το πρόβλημα βελτιστοποίησης έχει επιλυθεί ή συντρέχει κάποιος άλλος παράγοντας τερματισμού (π.χ. πεπερασμένος αριθμός επαναλήψεων), ο αλγόριθμος τελειώνει. Διαφορετικά, συνεχίζουμε.
4. Επιλέγουμε ένα ποσοστό μελών του πληθυσμού τα οποία είναι πιο ικανά σε σύγκριση με κάποιο κατώφλι για τη συνάρτηση ικανότητας. Αυτά τα μέλη καλούνται *γονείς (parents)*.
5. «Αναπαράγουμε» τον πληθυσμό χρησιμοποιώντας δύο *γενετικούς τελεστές (genetic operators)*: την *αναπαραγωγή-επανασύνδεση (crossover-recombination)* και τη *μετάλλαξη (mutation)*. Η αναπαραγωγή στην περίπτωση των διανυσμάτων μπορεί να είναι, για παράδειγμα, γραμμικός συνδυασμός των διανυσμάτων ή, γενικότερα, κάποια συνάρτησή τους. Η μετάλλαξη στην περίπτωση των διανυσμάτων μπορεί να είναι, για παράδειγμα, ο καθορισμός ενός πεδίου με τυχαίο τρόπο ή, γενικότερα, κάποια επίδραση στο διάνυσμα που προκύπτει, η οποία δεν εξαρτάται από την αναπαραγωγή. Τα νέα μέλη καλούνται *παιδιά (children)*.
6. Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 2-6. Οι επαναλήψεις καλούνται *γενιές (generations)*.

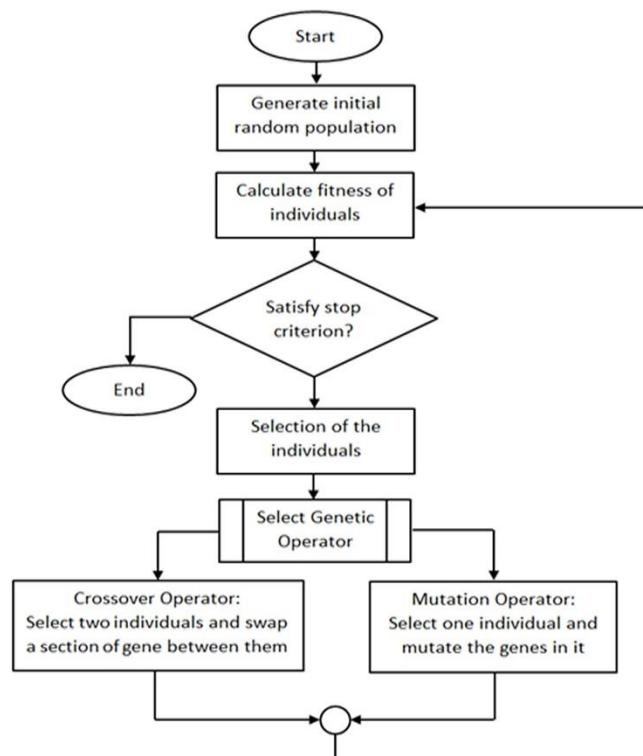
Το Σχήμα 7.2 δείχνει το διάγραμμα ροής που αντιστοιχεί στην παραπάνω ανάλυση.

Αποδεικνύεται ότι οι αλγόριθμοι αυτοί συγκλίνουν πάντα [141], αλλά χωρίς να υπάρχει προφανής σύνδεση μεταξύ των παραμέτρων και του τέλους του αλγορίθμου [142]. Για παράδειγμα, η επιλογή του αρχικού πληθυσμού καθορίζει σημαντικά την πορεία του αλγορίθμου, γι' αυτό υπάρχει σχετική έρευνα στη βέλτιστη στρατηγική με την οποία πρέπει να επιλεγεί ο πληθυσμός αυτός [143]. Αν ο αρχικός πληθυσμός δεν είναι προσαρμοσμένος σε κάθε πρόβλημα ή δεν είναι αρκετά τυχαίος, μπορεί να οδηγήσει τον αλγόριθμο να παγιδευτεί σε τοπικά ακρότατα της ποσότητας που επιχειρεί να βελτιστοποιήσει. Επίσης, η επιλογή των γενετικών τελεστών καθορίζει σημαντικά αν θα αποκλειστεί κάποιο άτομο σε κάποια γενιά η οποία θα οδηγήσει πιο γρήγορα στη λύση [142].

Η *πρόβλεψη κρυσταλλικής δομής (crystal structure prediction)* από πρώτες αρχές είναι ένα πρόβλημα εύρεσης καθολικού ελαχίστου ενέργειας. Το πρόβλημα έγκειται στην επιλογή της διάταξης των ατόμων στον χώρο η οποία θα επιτύχει την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Το πρόβλημα έχει εξ' αρχής υπολογιστικό χαρακτήρα και χρειάζεται να διακριτοποιηθεί ο τρισδιάστατος χώρος. Συγκεκριμένα, επειδή γνωρίζουμε ότι η κρυσταλλική δομή θα είναι περιορισμένη σε κάποιον όγκο, διακριτοποιούμε έναν κύβο όγκου  $V$ . Έστω ότι τον διακριτοποιούμε σε κυβάκια πλευράς  $\delta$  και ότι πρέπει να βρούμε τις διατάξεις για  $N$  ίδια άτομα στον χώρο αυτό. Όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των συντεταγμένων είναι:

$$C = \frac{1}{V/\delta^3} \binom{V/\delta^3}{N} \quad (7.1)$$





Σχήμα 7.2: Διάγραμμα ροής ενός βασικού γενετικού αλγορίθμου, όπως δίνεται στο [140]. Τα ελλειπτικά σχήματα δεν παραπέμπουν σε αριθμό σύμφωνα με την ανάλυση στην προηγούμενη σελίδα. Τα πρώτα τέσσερα σχήματα εκτός των “Start”, “End” από πάνω προς τα κάτω είναι τα βήματα 1-4. Το ορθογώνιο “Select Genetic Operator” μαζί με τα επόμενα δύο ορθογώνια είναι το βήμα 5. Ο μικρός κύκλος χωρίς κείμενο είναι το βήμα 6.

Για διαφορετικά άτομα προκύπτει ότι ο αριθμός είναι πολύ μεγαλύτερος, ενώ αποδεικνύεται ότι ο αριθμός αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση του  $N$  [133].

Υπάρχουν διάφοροι αλγόριθμοι που έχουν δοκιμαστεί για την επίλυση του προβλήματος. Μερικοί από αυτούς είναι οι: Particle Swarm Optimization [70], simulated annealing [144], random sampling [145], [146], γενετικοί [68], [69], [133]. Από αυτούς έχει επικρατήσει ο γενετικός αλγόριθμος που χρησιμοποιεί το λογισμικό USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [68], [69], [133]. Ο αλγόριθμος αυτός υπακούει στο σχήμα που μόλις παρουσιάσαμε. Ο χώρος των λύσεων είναι διανύσματα με τις θέσεις όλων των ατόμων στον τρισδιάστατο χώρο. Ο αρχικός πληθυσμός επιλέγεται με έναν ομοιόμορφο και συμμετρικό τρόπο, αποφεύγοντας δομές που είναι αδύνατο να είναι κοντά σε ισορροπία εκ των προτέρων. Η συνάρτηση ικανότητας είναι η ελεύθερη ενέργεια κάθε δομής. Οι γενετικοί τελεστές είναι αυτοί της «κληρονομιάς» (heredity), των μεταθέσεων των ατόμων (permutation) και των μεταλλάξεων (mutations), οι οποίες έχουν διάφορους χαρακτήρες (lattice mutation, rotation mutation, transmutation, soft-mode mutation) [62]. Το κριτήριο τερματισμού ορίζεται συνήθως με τον αριθμό των γενεών κατά τις οποίες επιζεί η πιο σταθερή δομή συνεχόμενα [manual] ή με τον συνολικό αριθμό των γενεών. Όποιο από τα δύο πραγματοποιηθεί γρηγορότερα, συντελεί στον τερματισμό του αλγορίθμου.

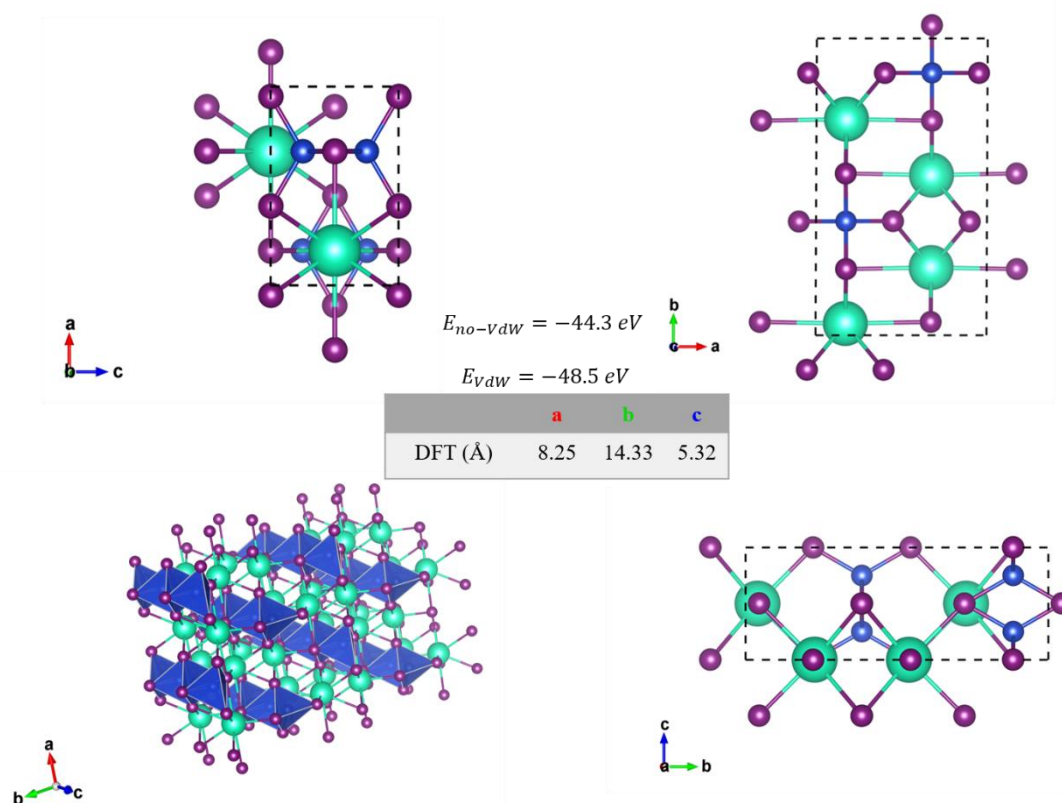
Η βασική είσοδος που χρειάζεται το USPEX είναι το είδος των ατόμων και το πλήθος του κάθε είδους. Φυσικά, υπάρχουν και άλλες παράμετροι που πρέπει να ρυθμίσουμε, όπως τα ποσοστά του πληθυσμού στα οποία θα εφαρμοστεί ο κάθε γενετικός τελεστής, ο αρχικός πληθυσμός κ.α. Σε κάθε δομή πραγματοποιείται ένα relaxation, όπως το ορίσαμε στο κεφάλαιο 4, βασισμένο σε κάποιο λογισμικό που

στηρίζεται στην κβαντομηχανική για τον υπολογισμό δυνάμεων και ενεργειών. Για παράδειγμα, το USPEX είναι συμβατό με το VASP, το οποίο και χρησιμοποιήσαμε στην εργασία αυτή.

## 7.4 Περοβσκίτης CsCuI<sub>2</sub>

Στην εργασία αυτή αναλύσαμε τη δομή CsCuI<sub>2</sub> με τη βοήθεια του USPEX. Γνωρίζαμε εξ' αρχής ότι υπάρχει μία σταθερή διάταξη η οποία φαίνεται στο Σχήμα 7.3. Η αποστολή μας ήταν να ερευνήσουμε με κάποια αυτόματη μέθοδο αν υπάρχουν μετασταθείς δομές κοντά στη γνωστή ή αν υπάρχουν σταθερότερες δομές από αυτή.

Ο υπολογισμός relaxation για τη δομή του Σχήματος 7.3 έγινε με το VASP. Τα ψευδοδυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα PAW\_PBE και η ενέργεια αποκοπής (energy cutoff) τέθηκε ίση με 400 eV και το πλέγμα των σημείων k στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin είναι 4x5x6. Η σύγκλιση στην ενέργεια προϋποθέτει διαφορές κάτω από 10<sup>-5</sup> eV. Έχουν γίνει δύο υπολογισμοί για τη δομή, ένας στον οποίο λαμβάνεται υπόψιν η αλληλεπίδραση Van der Waals και ένας στον οποίο δεν λαμβάνεται.



Σχήμα 7.3: Η δομή CsCuI<sub>2</sub> με την οποία ξεκινήσαμε την ανάλυση. Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με τα μήκη των πλευρών που προέκυψαν από τους υπολογισμούς DFT να φαίνονται στον πίνακα στο κέντρο του σχήματος. Οι εικόνες με τα διακεκομμένα ορθογώνια είναι οι όψεις της μοναδιαίας κυψελίδας στα επίπεδα που υποδεικνύονται από τα διανύσματα της στο κάτω αριστερά μέρος κάθε εικόνας. Η κάτω αριστερά εικόνα είναι μια γενική άποψη επαναλήψεων της μοναδιαίας κυψελίδας της δομής, στην οποία φαίνονται και τα τετράεδρα των δεσμών του Cu με τα I. Στο κέντρο του σχήματος φαίνονται, επίσης, οι ελεύθερες ενέργειες της δομής, όπως υπολογίστηκαν μέσω DFT, είτε συμπεριλαμβάνεται η αλληλεπίδραση Van der Waals, είτε όχι.

Ο πρώτος υπολογισμός που πραγματοποιήσαμε με το USPEX είχε ως είσοδο μόνο τα άτομα και τον αριθμό τους: 4 Cs, 4 Cu, 8 I. Σε κάθε γενιά υπολογισμών, το USPEX πραγματοποιεί διαδοχικά relaxations αυξανόμενης ακρίβειας (στο VASP αυτό σημαίνει αυξανόμενα ENCUT, μειούμενη διαφορά σύγκλισης για τον τερματισμό του ionic loop, πυκνότερα πλέγματα k-points), ο αριθμός των οποίων μπορεί να οριστεί στο αρχείο εισόδου. Υπάρχουν αρκετές δυνατότητες που προσφέρει το λογισμικό οι οποίες αναφέρονται στο [147]. Για παράδειγμα, μπορούμε να ορίσουμε διαφορετική ποσότητα προς βελτιστοποίηση (π.χ. ελαχιστοποίηση bandgap). Εμείς χρησιμοποιήσαμε τη βελτιστοποίηση ως προς την ενέργεια. Ενδεικτικά παραθέτουμε τμήμα του αρχείου εισόδου που χρησιμοποιήσαμε εμείς στο Σχήμα 7.4.

Στον πρώτο υπολογισμό δεν καταφέραμε να βρούμε δομή με χαμηλότερη ενέργεια από αυτή του Σχήματος 7.3. Η καλύτερη δομή στην οποία κατέληξε ο υπολογισμός φαίνεται στο Σχήμα 7.5. Η δομή δεν είναι όσο συμμετρική είναι η πρώτη. Οι δεσμοί που κάνει το κάθε είδος ατόμου αλλάζουν στον αριθμό για κάποια άτομα: 2 δεσμοί για το I (1 με Cs και 1 με Cu), 6 δεσμοί για το Cs (όλοι με άτομα I, πριν ήταν 8) και 3 δεσμοί για τον Cu (όλοι με άτομα I, πριν ήταν 4). Παρατηρούμε ότι οι δεσμοί που κάνει ο Cu είναι στο ίδιο επίπεδο και δεν σχηματίζονται τετράεδρα, όπως στο Σχήμα 7.3 και όπως συνήθως συμβαίνει στους περοβσκίτες, αλλά τρίγωνα.

```

1      : AutoFrac

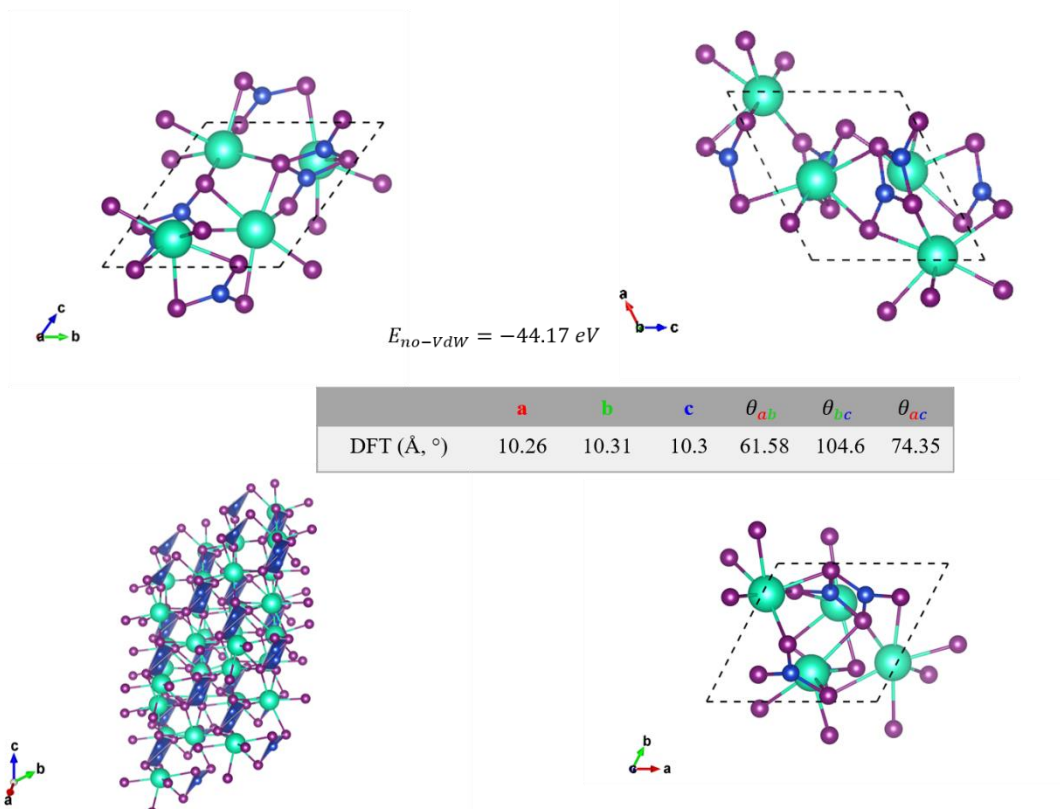
% optType
1      : optimization of enthalpy
% EndOptType

% atomType
Cs Cu I
% EndAtomType

% numSpecies
4 4 8
% EndNumSpecies
*****
*                POPULATION                *
*****
30     : populationSize (how many individuals per generation)
30     : initialPopSize
25     : numGenerations (how many generations shall be calculated)
8      : stopCrit
0      : reoptOld
0.7    : bestFrac
*****
*                VARIATION OPERATORS        *
*****
0.70   : fracGene (fraction of generation produced by heredity)
0.10   : fracRand (fraction of generation produced randomly from space groups)
0.20   : fracAtomsMut (fraction of the generation produced by softmutation)
0.00   : fracLatMut (fraction of the generation produced by softmutation)
0.00   : fracPerm

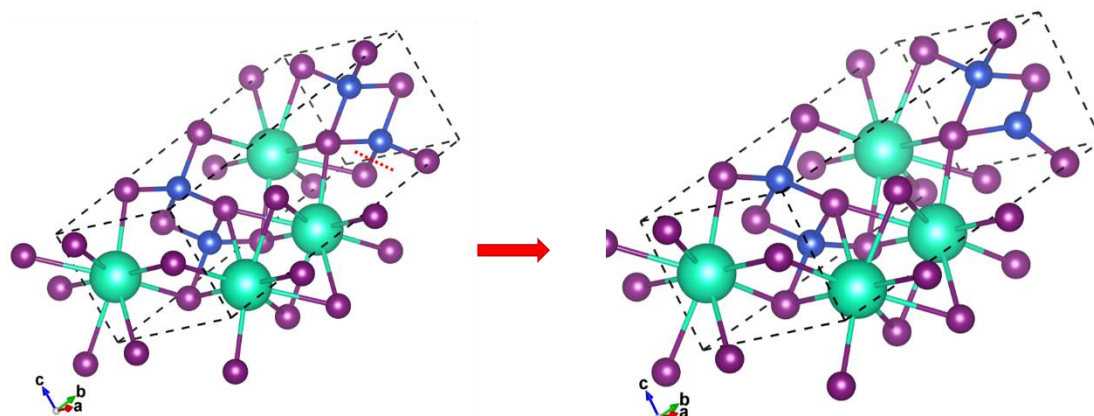
```

Σχήμα 7.4: Τμήμα του αρχείου εισόδου του USPEX, INPUT.txt. Στο συγκεκριμένο μέρος φαίνεται ο τύπος της ελαχιστοποίησης (ελεύθερη ενέργεια), ο ορισμός των ατόμων και των αριθμών τους, οι αριθμοί του αρχικού πληθυσμού και του πληθυσμού κάθε γενιάς, τα ποσοστά των πληθυσμών στα οποία θα εφαρμοστεί ο κάθε τελεστής κ.α. τα οποία εξηγούνται στο [147].



Σχήμα 7.5: Η δομή CsCuI<sub>2</sub> που προέκυψε από τον πρώτο υπολογισμό. Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής είναι τρικλινή με τα μήκη των πλευρών και τις γωνίες μεταξύ των διανυσμάτων που προέκυψαν από τους υπολογισμούς DFT να φαίνονται στον πίνακα στο κέντρο του σχήματος. Οι εικόνες με τα διακεκομμένα ορθογώνια είναι οι όψεις της μοναδιαίας κυψελίδας που προκύπτουν με κάποιο από τα διανύσματά της κάθετο στη σελίδα. Η κάτω αριστερά εικόνα είναι μια γενική άποψη επαναλήψεων της μοναδιαίας κυψελίδας της δομής. Στο κέντρο του σχήματος φαίνεται, επίσης, η ελεύθερη ενέργεια της δομής, όπως υπολογίστηκε μέσω DFT χωρίς Van der Waals.

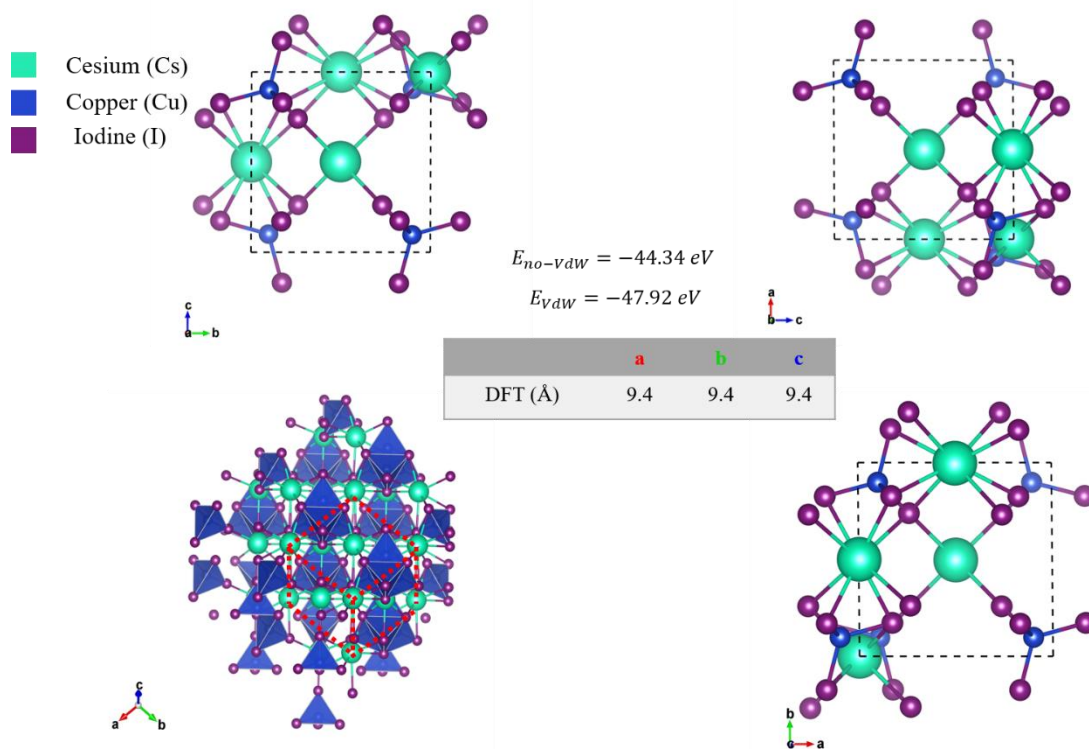
Στον δεύτερο υπολογισμό, αξιοποιούμε τη δυνατότητα που μας δίνεται να επιλέξουμε μη αυτόματα κάποιες από τις διατάξεις στον αρχικό πληθυσμό (Seeds). Χρησιμοποιούμε τη δομή του Σχήματος 7.3 και παραλλαγές της που επίσης πραγματοποιούμε μη αυτόματα. Ενδεικτικά, φαίνεται στο Σχήμα 7.6 μία παραλλαγή που χρησιμοποιήσαμε σε σύγκριση με την αρχική δομή.



Σχήμα 7.6: Δείγμα παραλλαγής της δομής του Σχήματος 7.3. Αριστερά είναι η αρχική δομή στην οποία κόβουμε έναν δεσμό Cu-I, όπου φαίνεται η διακεκομμένη κόκκινη γραμμή. Έτσι, λαμβάνουμε τη δεξιά δομή, στην οποία έχουμε τοποθετήσει τον Cu στο ίδιο επίπεδο με τα I με τα οποία ενώνεται.

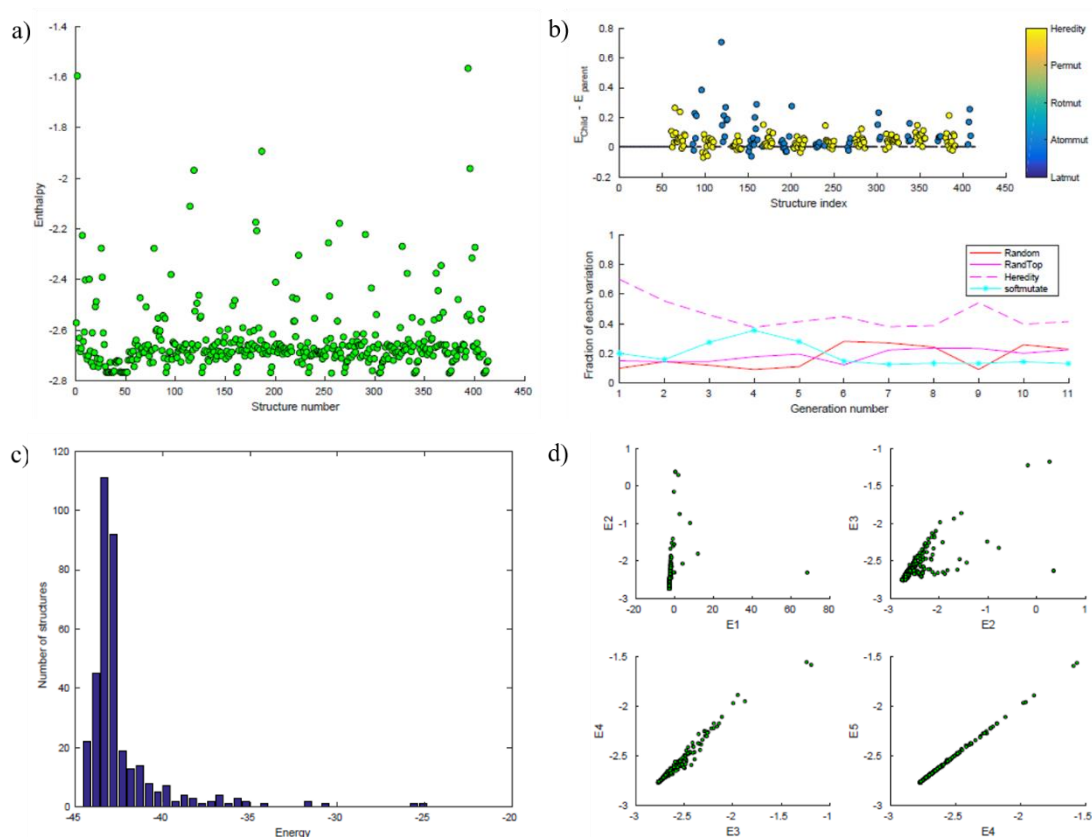
Στην περίπτωση αυτή ο υπολογισμός παρήγαγε μία δομή που είχε χαμηλότερη ενέργεια από την αρχική, η οποία φαίνεται στο Σχήμα 7.7. Η δομή αυτή είναι συμμετρική. Οι δεσμοί των Cu, I παρέμειναν ίδιοι στον αριθμό σε σχέση με τη δομή του Σχήματος 7.3. Μάλιστα, μπορούμε να διακρίνουμε και τα τετράεδρα που περιέχουν τα άτομα Cu στο Σχήμα 7.7. Τα άτομα Cs έχουν ξανά 8 δεσμούς, εκτός από αυτό που βρίσκεται στο κέντρο της κυψελίδας, το οποίο έχει 4. Όταν επεκτείνουμε τη μοναδιαία κυψελίδα στον χώρο, συνειδητοποιούμε ότι το πλέγμα που προκύπτει είναι FCC (Face-Centered Cubic) με βάση. Γι' αυτό είναι συμμετρικό στις πλάγιες όψεις της μοναδιαίας κυψελίδας. Σύμφωνα με την έξοδο του αλγορίθμου, η δομή αυτή προέκυψε με τυχαία επιλογή από ομάδες συμμετρίας χώρου (space groups) σε κάποια γενιά και δεν σχετίζεται μέσω κληρονομικότητας ή μέσω μεταλλάξεων με την αρχική.

Λόγω του ενδιαφέροντος που προκαλεί η δομή που προέκυψε, την αναλύσαμε με ξεχωριστό υπολογισμό DFT. Τα ψευδοδυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα PAW\_PBE [46] και η ενέργεια αποκοπής (energy cutoff) τέθηκε ίση με 400 eV και το πλέγμα των σημείων k στην 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin είναι 5x5x5. Η σύγκλιση στην ενέργεια προϋποθέτει διαφορές κάτω από 10<sup>-5</sup> eV. Έχουν γίνει δύο υπολογισμοί για τη δομή, ένας στον οποίο λαμβάνεται υπόψη η αλληλεπίδραση Van der Waals και ένας στον οποίο δεν λαμβάνεται.



Σχήμα 7.7: Η δομή CsCuI<sub>2</sub> με την οποία ξεκινήσαμε την ανάλυση. Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής είναι κυβική με τα μήκη των πλευρών που προέκυψαν από τους υπολογισμούς DFT να φαίνονται στον πίνακα στο κέντρο του σχήματος. Οι εικόνες με τα διακεκομμένα ορθογώνια είναι οι όψεις της μοναδιαίας κυψελίδας στα επίπεδα που υποδεικνύονται από τα διανύσματα της στο κάτω αριστερά μέρος κάθε εικόνας. Η κάτω αριστερά εικόνα είναι μια γενική άποψη επαναλήψεων της μοναδιαίας κυψελίδας της δομής, στην οποία φαίνονται και τα τετράεδρα των δεσμών του Cu με τα I. Ακόμη, έχει σχηματιστεί με κόκκινες διακεκομμένες η κυψελίδα που υποδεικνύει το πλέγμα Bravais FCC. Στο κέντρο του σχήματος φαίνονται, επίσης, οι ελεύθερες ενέργειες της δομής, όπως υπολογίστηκαν μέσω DFT, είτε συμπεριλαμβάνεται η αλληλεπίδραση Van der Waals, είτε όχι.

Τελικά, προκύπτει ότι λαμβάνοντας υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals, η δομή είναι πιο υψηλή ενεργειακά από την αρχική. Ωστόσο, είναι σημαντικό το γεγονός ότι προέκυψε τυχαία από συμμετρικές δομές. Ενδεχομένως ο αλγόριθμος να έβρισκε και την αρχική δομή ή κάποια πιο σταθερή, αν είχε παραπάνω χρόνο, μεγαλύτερους πληθυσμούς και μεγαλύτερη ποικιλία στους γενετικούς τελεστές. Κλείνοντας, παραθέτουμε κάποια από τα γραφήματα που παράγει ως έξοδο το USPEX για τον υπολογισμό αυτόν (Σχήμα 7.8).



Σχήμα 7.8: Μερικά από τα αρχεία εξόδου του USPEX για την επίβλεψη του αλγορίθμου. a) Γράφημα ενθαλπίας (ενέργεια/άτομο) συναρτήσει του αριθμού της κάθε δομής. Μεγαλύτερος αριθμός δομής παραπέμπει σε ύστερη δομή στον χρόνο. b) Το πάνω γράφημα δείχνει τη διαφορά ενέργειας μεταξύ γονέως (parent) και παιδιού (child) για κάθε δομή, ενώ το χρώμα της κουκκίδας δείχνει ποιος γενετικός τελεστής εφαρμόστηκε σε κάθε δομή, σύμφωνα με την παλέτα χρωμάτων στα δεξιά. c) Στατιστικό γράφημα συνολικών ελευθέρων ενεργειών και αριθμού δομών που τις επιτυγχάνουν. d) Γράφημα συσχέτισης μεταξύ των διαδοχικών relaxations σε κάθε γενιά. Στον οριζόντιο άξονα βρίσκεται η ενθαλπία της δομής για το  $i$  βήμα και στον κατακόρυφο η ενθαλπία της δομής για το  $i + 1$  βήμα στην κάθε γενιά. Κάθε κουκκίδα αντιστοιχεί σε μία δομή. Το διάγραμμα E4-E5 έχει γραμμική διασπορά με συντελεστή περίπου 1, που σημαίνει ότι στο 5<sup>ο</sup> relaxation της γενιάς έχει επέλθει σύγκλιση. Με τα γραφήματα αυτά μπορούμε να γνωρίζουμε αν ο αλγόριθμος έχει καλή συμπεριφορά, αν τα relaxations γίνονται σωστά, ποιες δομές είναι πιο πιθανό να είναι σταθερές.

## Ανακεφαλαίωση

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η εξοικείωση με τη Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT) και η χρήση της μέσω υπαρχόντων λογισμικών για έρευνα σε μοντέρνα υλικά. Εν προκειμένω, το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για υπολογισμούς DFT ήταν το VASP. Ακόμη, μελετήθηκαν τοπολογικοί μονωτές τόσο με τη βοήθεια του VASP, όσο και με τους κώδικες wannier90 και WannierTools. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό USPEX για την πρόβλεψη της κρυσταλλικής δομής σε περοβσκίτες.

Η μελέτη των επιφανειακών καταστάσεων της φάσης 1T' του διθειούχου μολυβδαινίου παρήγαγε αποτελέσματα συμβατά με τη θεωρία των τοπολογικών μονωτών. Πράγματι, εντοπίσαμε τοπολογικά προστατευμένες καταστάσεις στις zig-zag πλευρές του MoS<sub>2</sub>-1T', όμως έχοντας κάποιες επιφυλάξεις. Δεν είμαστε σίγουροι για τις συνέπειες που θα έχει η επιπλέον επέκταση της δομής ή αναδιάταξη των ατόμων στις πλευρές (reconstruction). Επιπλέον, θα ήταν χρήσιμο να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα και στις armchair πλευρές του MoS<sub>2</sub>-1T'.

Ως προς τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής του περοβσκίτη CsCuI<sub>2</sub> με τον γενετικό αλγόριθμο του USPEX δεν καταφέραμε να προβλέψουμε την χαμηλότερη ενεργειακά δομή, αλλά πετύχαμε να βρούμε μια συμμετρική μετασταθή δομή, η οποία ενδέχεται να χρήζει επιπλέον ανάλυσης. Επιπλέον, ο πειραματισμός με αλγορίθμους, όπως ο corrected Particle Swarm Optimization, Random Sampling, με άλλους γενετικούς τελεστές, όπως ο transmutation, και τα ποσοστά τους μπορεί να οδηγήσει στη σωστότερη πρόβλεψη κρυσταλλικών δομών.





## Αναφορές

- [1] F. Giustino *et al.*, “The 2021 quantum materials roadmap,” *J. Phys. Mater.*, vol. 3, no. 4, p. 42006, 2021, doi: 10.1088/2515-7639/abb74e.
- [2] “The rise of quantum materials,” *Nat. Phys.*, vol. 12, no. 2, p. 105, 2016, doi: 10.1038/nphys3668.
- [3] D. N. Basov, R. D. Averitt, and D. Hsieh, “Towards properties on demand in quantum materials,” *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 11, pp. 1077–1088, 2017, doi: 10.1038/nmat5017.
- [4] “Special Issue on Quantum Materials and Emerging Phenomena - Journal of Physics D: Applied Physics - IOPscience.” <https://iopscience.iop.org/journal/0022-3727/page/special-issue-on-quantum-materials-and-emerging-phenomena> (accessed Jun. 25, 2021).
- [5] K. von Klitzing, “The quantized Hall effect,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 58, no. 3, pp. 519–531, Jul. 1986, doi: 10.1103/RevModPhys.58.519.
- [6] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system,” *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189–193, Jun. 1986, doi: 10.1007/BF01303701.
- [7] Y. Tokura, M. Kawasaki, and N. Nagaosa, “Emergent functions of quantum materials,” *Nature Physics*, vol. 13, no. 11. Nature Publishing Group, pp. 1056–1068, Nov. 01, 2017, doi: 10.1038/nphys4274.
- [8] E. H. Hall, “On a New Action of the Magnet on Electric Currents,” *Am. J. Math.*, vol. 2, no. 3, p. 287, Sep. 1879, doi: 10.2307/2369245.
- [9] C. L. Kane and E. J. Mele, “Quantum Spin hall effect in graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 22, p. 226801, Nov. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.226801.
- [10] C. L. Kane and E. J. Mele, “ $Z_2$  topological order and the quantum spin hall effect,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 14, p. 146802, Sep. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.146802.
- [11] M. Z. Hasan and C. L. Kane, “Colloquium: Topological insulators,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 3045–3067, Nov. 2010, doi: 10.1103/RevModPhys.82.3045.
- [12] Y. Ando, “Topological insulator materials,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 82, no. 10. Oct. 2013, doi: 10.7566/JPSJ.82.102001.
- [13] H. Simchi, M. Simchi, M. Fardmanesh, and F. M. Peeters, “Phase transition and field effect topological quantum transistor made of monolayer MoS<sub>2</sub>,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 30, no. 23, p. 235303, May 2018, doi: 10.1088/1361-648X/aac050.
- [14] M. J. Gilbert, “Topological electronics,” *Communications Physics*, vol. 4, no. 1. Nature Research, pp. 1–12, Dec. 01, 2021, doi: 10.1038/s42005-021-00569-5.
- [15] W. G. Vandenberghe and M. V. Fischetti, “Realizing a topological-insulator field-effect transistor using iodostannane,” in *Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM*, Feb. 2015, vol. 2015-February, no. February, pp. 33.4.1-33.4.4, doi: 10.1109/IEDM.2014.7047162.
- [16] A. Gyenis *et al.*, “Experimental Realization of a Protected Superconducting Circuit Derived from the  $0 - \pi$  Qubit,” *PRX Quantum*, vol. 2, no. 1, p. 10339, Mar. 2021, doi: 10.1103/prxquantum.2.010339.
- [17] A. Politano, L. Viti, and M. S. Vitiello, “Optoelectronic devices, plasmonics and photonics with topological insulators,” Apr. 2019, Accessed: Jun. 24, 2021. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1904.00624>.
- [18] L. Šmejkal, Y. Mokrousov, B. Yan, and A. H. MacDonald, “Topological antiferromagnetic spintronics,” *Nature Physics*, vol. 14, no. 3. Nature Publishing Group, pp. 242–251, Mar. 01, 2018, doi: 10.1038/s41567-018-0064-5.

- [19] Y. Zhang *et al.*, “Machine learning in electronic-quantum-matter imaging experiments,” *Nature*, vol. 570, no. 7762, pp. 484–490, Jun. 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1319-8.
- [20] D. Gunning, M. Stefik, J. Choi, T. Miller, S. Stumpf, and G. Z. Yang, “XAI-Explainable artificial intelligence,” *Sci. Robot.*, vol. 4, no. 37, Dec. 2019, doi: 10.1126/scirobotics.aay7120.
- [21] A. Koeppel, F. Bamer, M. Selzer, B. Nestler, and B. Markert, “Explainable artificial intelligence for mechanics: physics-informing neural networks for constitutive models,” Apr. 2021, Accessed: Jun. 24, 2021. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2104.10683>.
- [22] R. Jinnouchi, F. Karsai, and G. Kresse, “On-the-fly machine learning force field generation: Application to melting points,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 1, p. 014105, Jul. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.014105.
- [23] G. R. Schleder, A. C. M. Padilha, C. M. Acosta, M. Costa, and A. Fazzio, “From DFT to machine learning: Recent approaches to materials science - A review,” *JPhys Mater.*, vol. 2, no. 3, p. 32001, Jul. 2019, doi: 10.1088/2515-7639/ab084b.
- [24] G. R. Schleder, C. M. Acosta, and A. Fazzio, “Exploring Two-Dimensional Materials Thermodynamic Stability via Machine Learning,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 18, pp. 20149–20157, May 2020, doi: 10.1021/acsami.9b14530.
- [25] S. Gong *et al.*, “Predicting charge density distribution of materials using a local-environment-based graph convolutional network,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 18, p. 184103, Nov. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.184103.
- [26] R. Meyer, M. Weichselbaum, and A. W. Hauser, “Machine Learning Approaches toward Orbital-free Density Functional Theory: Simultaneous Training on the Kinetic Energy Density Functional and Its Functional Derivative,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 16, no. 9, pp. 5685–5694, Sep. 2020, doi: 10.1021/acs.jctc.0c00580.
- [27] A. Dunn, J. Brenneck, and A. Jain, “Rocketsled: A software library for optimizing high-throughput computational searches,” *JPhys Mater.*, vol. 2, no. 3, p. 34002, Jul. 2019, doi: 10.1088/2515-7639/ab0c3d.
- [28] C. Draxl and M. Scheffler, “The NOMAD laboratory: From data sharing to artificial intelligence,” *JPhys Mater.*, vol. 2, no. 3, p. 36001, Jul. 2019, doi: 10.1088/2515-7639/ab13bb.
- [29] N. Claussen, B. A. Bernevig, and N. Regnault, “Detection of topological materials with machine learning,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, no. 24, p. 245117, Jun. 2020, doi: 10.1103/PhysRevB.101.245117.
- [30] S. Kirklin *et al.*, “The Open Quantum Materials Database (OQMD): Assessing the accuracy of DFT formation energies,” *npj Comput. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–15, Dec. 2015, doi: 10.1038/npjcompumats.2015.10.
- [31] A. Jain *et al.*, “Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Materials*, vol. 1, no. 1, American Institute of Physics Inc., p. 11002, Jul. 18, 2013, doi: 10.1063/1.4812323.
- [32] S. Rühl, “The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): A Tool for Materials Sciences,” in *Materials Informatics*, Wiley, 2019, pp. 41–54.
- [33] S. Curtarolo *et al.*, “AFLOWLIB.ORG: A distributed materials properties repository from high-throughput ab initio calculations,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 58, pp. 227–235, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.commatsci.2012.02.002.
- [34] S. Gražulis, A. Merkys, and A. Vaitkus, “Crystallography Open Database (COD),” in *Handbook of Materials Modeling*, Springer International Publishing, 2018, pp. 1–19.
- [35] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Ann. Phys.*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, Jan. 1927, doi: 10.1002/andp.19273892002.
- [36] W. Pauli, “The connection between spin and statistics,” *Phys. Rev.*, vol. 58, no. 8, pp. 716–722, Oct. 1940, doi: 10.1103/PhysRev.58.716.

- [37] E. H. Lieb, “Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules,” in *The Stability of Matter: From Atoms to Stars*, Springer Berlin Heidelberg, 1991, pp. 191–230.
- [38] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [39] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B864, Nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [40] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [41] M. El-Batanouny, *Advanced Quantum Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2020.
- [42] L. Hedin and B. I. Lundqvist, “Explicit local exchange-correlation potentials,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 4, no. 14, pp. 2064–2083, Oct. 1971, doi: 10.1088/0022-3719/4/14/022.
- [43] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, May 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [44] P. H. Acioli, “Review of quantum Monte Carlo methods and their applications,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 394, no. 2–3, pp. 75–85, May 1997, doi: 10.1016/S0166-1280(96)04821-X.
- [45] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249, Jun. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [46] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [47] R. Armiento and A. E. Mattsson, “Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 8, p. 085108, Aug. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.085108.
- [48] J. Wellendorff *et al.*, “Density functionals for surface science: Exchange-correlation model development with Bayesian error estimation,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 23, p. 235149, Jun. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.235149.
- [49] J. Sun *et al.*, “Self-consistent meta-generalized gradient approximation within the projector-augmented-wave method,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 3, p. 035117, Jul. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.035117.
- [50] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, “Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 14, p. 146401, Sep. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.91.146401.
- [51] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 19, p. 194101, Nov. 2006, doi: 10.1063/1.2370993.
- [52] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627, 1994, doi: 10.1021/j100096a001.
- [53] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, Sep. 1988, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [54] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, Jan. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [55] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp.

- 1200–1211, Aug. 1980, doi: 10.1139/p80-159.
- [56] C. Adamo and V. Barone, “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 13, pp. 6158–6170, Apr. 1999, doi: 10.1063/1.478522.
- [57] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential,” *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, May 2003, doi: 10.1063/1.1564060.
- [58] F. Bloch, “Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 52, no. 7, pp. 555–600, 1929, doi: 10.1007/BF01339455.
- [59] “Band structure — GPAW.” [https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/exercises/band\\_structure/bands.html](https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/exercises/band_structure/bands.html) (accessed Jun. 25, 2021).
- [60] “(No Title).” [https://www.vasp.at/wiki/images/5/5d/VASP\\_lecture\\_Basics.pdf](https://www.vasp.at/wiki/images/5/5d/VASP_lecture_Basics.pdf) (accessed Jun. 25, 2021).
- [61] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, Dec. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [62] “List of quantum chemistry and solid-state physics software - Wikipedia.” [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_quantum\\_chemistry\\_and\\_solid-state\\_physics\\_software](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software) (accessed Jun. 25, 2021).
- [63] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous- semiconductor transition in germanium,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 20, pp. 14251–14269, May 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.14251.
- [64] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [65] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, Jul. 1996, doi: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [66] D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, Jan. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [67] “Εισαγωγή στους υπερυπολογιστές και το σύστημα ARIS |.” <https://hpc.grnet.gr/supercomputer/> (accessed Jun. 25, 2021).
- [68] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, “How evolutionary crystal structure prediction works-and why,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 227–237, Mar. 2011, doi: 10.1021/ar1001318.
- [69] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, “New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 184, no. 4, pp. 1172–1182, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.cpc.2012.12.009.
- [70] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, and Y. Ma, “CALYPSO: A method for crystal structure prediction,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 183, no. 10, pp. 2063–2070, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.cpc.2012.05.008.
- [71] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *J. Comput. Chem.*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, Nov. 2006, doi: 10.1002/jcc.20495.
- [72] W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, and Y. H. Lee, “Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications,” *Materials Today*, vol. 20, no. 3. Elsevier B.V., pp. 116–130, Apr. 01, 2017, doi: 10.1016/j.mattod.2016.10.002.

- [73] F. Schwierz, "Nanoelectronics: Flat transistors get off the ground," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, no. 3. Nature Publishing Group, pp. 135–136, Mar. 04, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.26.
- [74] A. Eftekhari, "Tungsten dichalcogenides (WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, and WTe<sub>2</sub>): Materials chemistry and applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 35. Royal Society of Chemistry, pp. 18299–18325, Sep. 12, 2017, doi: 10.1039/c7ta04268j.
- [75] J. Pu, Y. Yomogida, K. K. Liu, L. J. Li, Y. Iwasa, and T. Takenobu, "Highly flexible MoS<sub>2</sub> thin-film transistors with ion gel dielectrics," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 4013–4017, Aug. 2012, doi: 10.1021/nl301335q.
- [76] Q. Chen, "Quantum transport in molybdenum disulfide and germanane transistors ." Rijksuniversiteit Groningen , [Groningen] , 2017.
- [77] E. P. Nguyen, T. Daeneke, S. Zhuiykov, and K. Kalantar-Zadeh, "Liquid Exfoliation of Layered Transition Metal Dichalcogenides for Biological Applications," *Curr. Protoc. Chem. Biol.*, vol. 8, no. 2, pp. 97–108, Jun. 2016, doi: 10.1002/cpch.3.
- [78] J. W. Frondel and F. E. Wickman, "Molybdenite polytypes in theory and occurrence. II. Some naturally-occurring polytypes of molybdenite," *Am. Mineral.*, vol. 55, no. 11–12, pp. 1857–1875, Dec. 1970.
- [79] Z. Y. Zhao and Q. L. Liu, "Study of the layer-dependent properties of MoS<sub>2</sub> nanosheets with different crystal structures by DFT calculations," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 7, pp. 1867–1879, Apr. 2018, doi: 10.1039/c7cy02252b.
- [80] K. Momma and F. Izumi, "VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 41, no. 3, pp. 653–658, Apr. 2008, doi: 10.1107/S0021889808012016.
- [81] A. Kokalj, "Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale," in *Computational Materials Science*, Oct. 2003, vol. 28, no. 2, pp. 155–168, doi: 10.1016/S0927-0256(03)00104-6.
- [82] W. Jin *et al.*, "Direct measurement of the thickness-dependent electronic band structure of MoS<sub>2</sub> using angle-resolved photoemission spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 10, p. 106801, Sep. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.111.106801.
- [83] W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, and J. D. Lee, "Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 3, p. 033305, Jan. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.033305.
- [84] Y. L. Huang *et al.*, "Bandgap tunability at single-layer molybdenum disulphide grain boundaries," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, Feb. 2015, doi: 10.1038/ncomms7298.
- [85] J. P. Perdew, "Density functional theory and the band gap problem," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 28, no. 19 S, pp. 497–523, Mar. 1985, doi: 10.1002/qua.560280846.
- [86] S. C. Lu and J. P. Leburton, "Electronic structures of defects and magnetic impurities in MoS<sub>2</sub> monolayers," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, Dec. 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-676.
- [87] W. Zhao *et al.*, "Metastable MoS<sub>2</sub>: Crystal Structure, Electronic Band Structure, Synthetic Approach and Intriguing Physical Properties," *Chemistry - A European Journal*, vol. 24, no. 60. Wiley-VCH Verlag, pp. 15942–15954, Oct. 26, 2018, doi: 10.1002/chem.201801018.
- [88] C. Guo *et al.*, "Observation of superconductivity in 1T'-MoS<sub>2</sub> nanosheets," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 41, pp. 10855–10860, Oct. 2017, doi: 10.1039/c7tc03749j.
- [89] X. Qian, J. Liu, L. Fu, and J. Li, "Quantum spin hall effect in two - Dimensional transition metal dichalcogenides," *Science (80-. )*, vol. 346, no. 6215, pp. 1344–1347, Dec. 2014, doi: 10.1126/science.1256815.

- [90] A. Syahroni, A. B. Cahaya, and M. A. Majidi, “Quasiparticle electronic structure of 1T’-MoS<sub>2</sub> within GW approximation,” in *Journal of Physics: Conference Series*, Oct. 2019, vol. 1245, no. 1, p. 12085, doi: 10.1088/1742-6596/1245/1/012085.
- [91] S. K. Mishra, S. Satpathy, and O. Jepsen, “Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 2, pp. 461–470, Jan. 1997, doi: 10.1088/0953-8984/9/2/014.
- [92] D. Hsieh *et al.*, “A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime,” *Nature*, vol. 460, no. 7259, pp. 1101–1105, Aug. 2009, doi: 10.1038/nature08234.
- [93] M. Z. Hasan and J. E. Moore, “Three-Dimensional Topological Insulators,” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 2, no. 1, pp. 55–78, Mar. 2011, doi: 10.1146/annurev-conmatphys-062910-140432.
- [94] I. Aguilera, C. Friedrich, G. Bihlmayer, and S. Blügel, “GW study of topological insulators Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: Beyond the perturbative one-shot approach,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 88, no. 4, p. 045206, Jul. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.045206.
- [95] S. Elhabian and A. A. Farag, “A Flavor of Topology,” 2010.
- [96] “PPT - Section 9.6 Topology PowerPoint Presentation, free download - ID:6220150.” <https://www.slideserve.com/reese-cabrera/section-9-6-topology-powerpoint-ppt-presentation> (accessed Jun. 25, 2021).
- [97] “Hall effect - Wikipedia.” [https://en.wikipedia.org/wiki/Hall\\_effect](https://en.wikipedia.org/wiki/Hall_effect) (accessed Jun. 25, 2021).
- [98] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics*, 1st ed. Cengage, 1976.
- [99] “Quantum Hall effect - Wikipedia.” [https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum\\_Hall\\_effect](https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_Hall_effect) (accessed Jun. 25, 2021).
- [100] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. Den Nijs, “Quantized hall conductance in a two-Dimensional periodic potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 6, pp. 405–408, Aug. 1982, doi: 10.1103/PhysRevLett.49.405.
- [101] “Where do the pumped electrons come from and go to? - Topology in Condensed Matter.” [https://topocondmat.org/w3\\_pump\\_QHE/QHEedgestates.html](https://topocondmat.org/w3_pump_QHE/QHEedgestates.html) (accessed Jun. 25, 2021).
- [102] B. I. Halperin, “Quantized Hall conductance, current-carrying edge states, and the existence of extended states in a two-dimensional disordered potential,” *Phys. Rev. B*, vol. 25, no. 4, pp. 2185–2190, Feb. 1982, doi: 10.1103/PhysRevB.25.2185.
- [103] Y. Wang, G. H. Lee, and M. N. Ali, “Topology and superconductivity on the edge,” *Nature Physics*, vol. 17, no. 5. Nature Research, pp. 542–546, May 01, 2021, doi: 10.1038/s41567-021-01190-7.
- [104] F. D. M. Haldane, “Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the ‘parity anomaly,’” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 18, pp. 2015–2018, Oct. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.61.2015.
- [105] D. N. Sheng, Z. Y. Weng, L. Sheng, and F. D. M. Haldane, “Quantum spin-hall effect and topologically invariant chern numbers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 3, p. 036808, Jul. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.036808.
- [106] “Pfaffian - Wikipedia.” [https://en.wikipedia.org/wiki/Pfaffian#Calculating\\_the\\_Pfaffian\\_numerically](https://en.wikipedia.org/wiki/Pfaffian#Calculating_the_Pfaffian_numerically) (accessed Jun. 25, 2021).
- [107] L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, “Topological insulators in three dimensions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 10, p. 106803, Mar. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.106803.
- [108] M. König *et al.*, “Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells,” *Science (80-. )*, vol. 318, no. 5851, pp. 766–770, Nov. 2007, doi: 10.1126/science.1148047.

- [109] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S. C. Zhang, “Quantum spin hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells,” *Science* (80-. ), vol. 314, no. 5806, pp. 1757–1761, Dec. 2006, doi: 10.1126/science.1133734.
- [110] J. E. Moore and L. Balents, “Topological invariants of time-reversal-invariant band structures,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 12, p. 121306, Mar. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.121306.
- [111] R. Roy, “Topological phases and the quantum spin Hall effect in three dimensions,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 19, p. 195322, May 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.195322.
- [112] Q. Wu, S. Zhang, H.-F. Song, M. Troyer, and A. A. Soluyanov, “WannierTools: An open-source software package for novel topological materials,” vol. 1, 2017, doi: 10.17632/YGSMH4HYH6.1.
- [113] B. Lv, T. Qian, and H. Ding, “Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials,” *Nature Reviews Physics*, vol. 1, no. 10. Springer Nature, pp. 609–626, Oct. 01, 2019, doi: 10.1038/s42254-019-0088-5.
- [114] A. A. Soluyanov and D. Vanderbilt, “Computing topological invariants without inversion symmetry,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 23, p. 235401, Jun. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.235401.
- [115] N. Marzari and D. Vanderbilt, “Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 56, no. 20, pp. 12847–12865, Nov. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.12847.
- [116] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y. S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, “wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 178, no. 9, pp. 685–699, May 2008, doi: 10.1016/j.cpc.2007.11.016.
- [117] D. Gresch *et al.*, “Z2Pack: Numerical implementation of hybrid Wannier centers for identifying topological materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 7, p. 075146, Feb. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.075146.
- [118] A. Mashmool, P. Saeidi, S. Yalameha, and Z. Nourbakhsh, “First principles calculations of structural, electronic and optical properties MoX<sub>2</sub> (X = S, Se) metal dichalcogenides and their nano-layers,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 503, p. 166572, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.166572.
- [119] R. Kumar, W. Zheng, X. Liu, J. Zhang, and M. Kumar, “MoS<sub>2</sub>-Based Nanomaterials for Room-Temperature Gas Sensors,” *Advanced Materials Technologies*, vol. 5, no. 5. Wiley-Blackwell, p. 1901062, May 01, 2020, doi: 10.1002/admt.201901062.
- [120] Y. P. Chen, “Topological insulator-based energy efficient devices,” in *Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications IV*, May 2012, vol. 8373, p. 83730B, doi: 10.1117/12.920513.
- [121] L. Lin, S. Zhang, and D. A. Allwood, “Transition Metal Dichalcogenides for Energy Storage Applications,” in *Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides*, Springer Singapore, 2019, pp. 173–201.
- [122] M. Vali, D. Dideban, and N. Moezi, “A scheme for a topological insulator field effect transistor,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 69, pp. 360–363, May 2015, doi: 10.1016/j.physe.2015.02.011.
- [123] V. Sverdlov, A. M. B. El-Sayed, S. Selberherr, and H. Kosina, “Topologically Protected and Conventional Subbands in a 1T’ -MoS<sub>2</sub> Nanoribbon Channel,” Sep. 2020, doi: 10.1109/EUROSOI-ULIS49407.2020.9365289.
- [124] “3.2. MoS<sub>2</sub> (2D QSHE) — WannierTools 2.5.1 documentation.” <http://www.wanniertools.com/tutorials/MoS2-1Tp.html> (accessed Jun. 25, 2021).
- [125] H. Rostami, R. Asgari, and F. Guinea, “Edge modes in zigzag and armchair ribbons of

- monolayer MoS<sub>2</sub>,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 49, p. 495001, Oct. 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/49/495001.
- [126] S. Zhou, J. Han, J. Sun, and D. J. Srolovitz, “MoS<sub>2</sub> edges and heterophase interfaces: Energy, structure and phase engineering,” *2D Mater.*, vol. 4, no. 2, p. 025080, Jun. 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa6d22.
- [127] M. Schüler *et al.*, “Charge self-consistent many-body corrections using optimized projected localized orbitals,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 30, no. 47, p. 10, Nov. 2018, doi: 10.1088/1361-648X/aae80a.
- [128] H. Xu *et al.*, “Observation of Gap Opening in 1T' Phase MoS<sub>2</sub> Nanocrystals,” *Nano Lett.*, vol. 18, no. 8, pp. 5085–5090, Aug. 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b01953.
- [129] D. Saha and S. Mahapatra, “Atomistic modeling of the metallic-to-semiconducting phase boundaries in monolayer MoS<sub>2</sub>,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 25, p. 253106, Jun. 2016, doi: 10.1063/1.4954257.
- [130] H. F. Bai *et al.*, “The intrinsic interface properties of the top and edge 1T/2H MoS<sub>2</sub> contact: A first-principles study,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 9, p. 95301, Mar. 2018, doi: 10.1063/1.5009701.
- [131] S. J. Russel, P. Norvig, and E. Davis, *Artificial intelligence: a modern approach.*, 3rd ed. Pearson, 2010.
- [132] T. M. Mitchel, *Machine Learning*, 1st ed. McGraw-Hill, 1997.
- [133] A. R. Oganov and C. W. Glass, “Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 24, p. 170901, Jun. 2006, doi: 10.1063/1.2210932.
- [134] J. Vanderplas, A. J. Connolly, Z. Ivezic, and A. Gray, “Introduction to astroML: Machine learning for astrophysics,” in *Proceedings - 2012 Conference on Intelligent Data Understanding, CIDU 2012*, 2012, pp. 47–54, doi: 10.1109/CIDU.2012.6382200.
- [135] K. Albertsson *et al.*, “Machine Learning with ROOT/TMVA,” *EPJ Web Conf.*, vol. 245, p. 06019, 2020, doi: 10.1051/epjconf/202024506019.
- [136] A. Chandrasekaran, D. Kamal, R. Batra, C. Kim, L. Chen, and R. Ramprasad, “Solving the electronic structure problem with machine learning,” *npj Comput. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41524-019-0162-7.
- [137] E. Bedolla, L. C. Padierna, and R. Castañeda-Priego, “Machine learning for condensed matter physics,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 33, no. 5. IOP Publishing Ltd, p. 23, Nov. 05, 2020, doi: 10.1088/1361-648X/abb895.
- [138] J. Carrasquilla and R. G. Melko, “Machine learning phases of matter,” *Nat. Phys.*, vol. 13, no. 5, pp. 431–434, May 2017, doi: 10.1038/nphys4035.
- [139] S. Edkins, “Spectroscopic-Imaging STM (SI-STM),” Springer, Cham, 2017, pp. 23–49.
- [140] M. N. Ab Wahab, S. Nefti-Meziani, and A. Atyabi, “A comprehensive review of swarm optimization algorithms,” *PLoS One*, vol. 10, no. 5, p. e0122827, May 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0122827.
- [141] D. Greenhalgh and S. Marshall, “Convergence criteria for genetic algorithms,” *SIAM J. Comput.*, vol. 30, no. 1, pp. 269–282, Jul. 2000, doi: 10.1137/S009753979732565X.
- [142] S. Katoch, S. S. Chauhan, and V. Kumar, “A review on genetic algorithm: past, present, and future,” *Multimed. Tools Appl.*, vol. 80, no. 5, pp. 8091–8126, Feb. 2021, doi: 10.1007/s11042-020-10139-6.
- [143] V. Toğan and A. T. Daloğlu, “An improved genetic algorithm with initial population strategy and self-adaptive member grouping,” *Comput. Struct.*, vol. 86, no. 11–12, pp. 1204–1218, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.compstruc.2007.11.006.



- 
- [144] W. Bollweg, H. Maurer, and H. Kroll, “Numerical Prediction of Crystal Structures by Simulated Annealing,” Springer, Boston, MA, 1997, pp. 253–288.
- [145] C. J. Pickard and R. J. Needs, “High-pressure phases of silane,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.045504.
- [146] C. J. Pickard and R. J. Needs, “Ab initio random structure searching,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 23, no. 5, Feb. 09, 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/5/053201.
- [147] “USPEX 10.2 manual.” [https://uspex-team.org/online\\_utilities/uspex\\_manual\\_release/EnglishVersion/uspex\\_manual\\_english/](https://uspex-team.org/online_utilities/uspex_manual_release/EnglishVersion/uspex_manual_english/) (accessed Jun. 25, 2021).
- [148] J. H. Davies, *The Physics of Low-dimensional Semiconductors*. Cambridge University Press, 1997.