



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física Gleb Wataghin

GABRIEL ALLER TOLENTINO OLIVEIRA

**Ressonância Paramagnética Eletrônica de Spins Localizados em Candidatos a  
Isolantes Topológicos**

**Electron Paramagnetic Resonance of Localized Spins in Topological Insulators  
Candidates**

Campinas - SP

2024

GABRIEL ALLER TOLENTINO OLIVEIRA

**Ressonância Paramagnética Eletrônica de Spins Localizados em Candidatos a  
Isolantes Topológicos**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física, na área de Física

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Miranda

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO GABRIEL ALLER TOLENTINO OLIVEIRA, E ORIENTADA PELO PROF. DR. EDUARDO MIRANDA

Campinas - SP  
2024

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin  
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8-9174

OL4r Oliveira, Gabriel Aller Tolentino, 1997-  
Ressonância paramagnética eletrônica de spins localizados em candidatos a isolantes topológicos / Gabriel Aller Tolentino Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador(es): Eduardo Miranda.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Isolantes topológicos. 2. Ressonância paramagnética eletrônica. 3. Momentos localizados. I. Miranda, Eduardo, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações complementares

**Título em outro idioma:** Electron paramagnetic resonance of localized spins in topological insulators candidates

**Palavras-chave em inglês:**

Topological insulators

Electron paramagnetic resonance

Localized moments

**Área de concentração:** Física

**Titulação:** Mestre em Física

**Banca examinadora:**

Eduardo Miranda [Orientador]

Thaís Victa Trevisan

Ricardo Rodrigues Urbano

**Data de defesa:** 20-09-2024

**Programa de Pós-Graduação:** Física

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0001-3295-1711>

- Currículo Lattes do autor: <https://lattes.cnpq.br/2245760963086736>



INSTITUTO DE FÍSICA  
GLEB WATAGHIN

MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO ALUNO GABRIEL ALLER TOLENTINO OLIVEIRA - RA 171819, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 20/09/2024.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Eduardo Miranda – Presidente e Orientador (IFGW/ UNICAMP)
- Profa. Dra. Thaís Victa Trevisan (Instituto de Física São Carlos - USP)
- Prof. Dr. Ricardo Rodrigues Urbano (IFGW/ UNICAMP)

**OBS.:** Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

CAMPINAS

2024

# Agradecimentos

Primeiro, devo agradecer à minha família, meus pais Grassyara e Wedson, pelo amor e apoio incondicional em toda a minha vida. Seu apoio pela minha trajetória acadêmica é algo que não consigo agradecer o suficiente! Agradeço também à minha avó, mãe, que desde sempre esteve ao nosso lado. E aos meus irmãos João e Owen que sempre estiveram se divertindo comigo.

Devo agradecer aos meus amigos, Marluce por seus “incentivos morais” durante a escrita da dissertação, e Hiago por sua companhia divertida, e aos meus recentes amigos do Show da Física e da Salinha do DFMC.

Ao meu orientador Prof. Eduardo Miranda, meus sinceros agradecimentos que desde 2019 me ensinou uma física que adoro, mas além disso me deu uma oportunidade de realizar meu trabalho. Ao Victor, que após a sua entrada em 2020 é um integrante fundamental para a evolução deste projeto, principalmente com seus conhecimentos computacionais com a física. E é claro, agradeço ao Prof. Pascoal e o Jean, por fornecerem a principal motivação para o projeto e nos aproximar dos aspectos experimentais da pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

# Resumo

O conceito de topologia, uma área da matemática que estuda quantidades invariantes sob deformações contínuas dos sistemas que as definem, vem sendo utilizado na área da física da matéria condensada desde meados de 1970 [1, 2]. No caso dos materiais conhecidos como isolantes topológicos, essa característica implica no surgimento de estados de superfície condutores cuja direção de propagação está associada à projeção de spin, fenômeno conhecido como condutividade Hall de Spin, mesmo na ausência de campos magnéticos externos [3, 4].

Rápidos avanços foram realizados no campo dos isolantes topológicos e uma grande variedade de materiais foram propostos como candidatos a exibir essa fase topológica, como em poços quânticos de HgTe/CdTe [5] e nos compostos tridimensionais  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  [6] e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [7]. Em especial, alguns compostos da família dos semicondutores ternários conhecidos como Half-Heuslers (HHs) são apontados como possíveis candidatos a exibirem o fenômeno de topologia, devido à sua grande semelhança estrutural e eletrônica com os compostos cristalinos HgTe e CdTe, seu forte acoplamento spin-órbita e a possibilidade da realização de inversão de bandas de caráter topológico. Recentes experimentos [8] de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) de impurezas magnéticas inseridas em YPtBi, um candidato a apresentar topologia não trivial, identificaram que os momentos ressonantes exibem um comportamento difusivo, incomum para espécies magnéticas desse tipo.

Nesta dissertação, é apresentado um desenvolvimento teórico que leva à construção dos conceitos básicos dos isolantes topológicos (TIs) a partir da teoria eletrônica de sólidos cristalinos, utilizando noções da fase de Berry e teoria moderna de polarização. Os modelos iniciais propostos para a descrição da fase topológica são mostrados em detalhe [9], bem como os aspectos físicos fundamentais que essa classe de materiais exibe. Com esse embasamento, é feita uma descrição microscópica [10] dos compostos HHs YPtBi e YPdBi, extraíndo seus espectros de dispersão eletrônicos e as características dos estados de superfície a partir de um modelo “tight-binding”, cujo Hamiltoniano é expandido em uma base de orbitais atômicos [11, 12]. Em seguida, o modelo de Anderson [13] é utilizado para descrever a interação de momentos magnéticos localizados com elétrons de condução, através um formalismo de operadores tensoriais esféricos irredutíveis [14], possibilitando o estudo do acoplamento das impurezas magnéticas de  $\text{Nd}^{3+}$  com os estados de superfície

presentes nos HHs não triviais.

Por fim, apresentamos uma modelagem dos experimentos de EPR, baseado na teoria desenvolvida por Pifer [15], a fim de ajustar as formas de linha àquelas obtidas experimentalmente para os compostos de interesse. Os resultados obtidos nos permitem associar o comportamento difusivo do momento magnético localizado no YPtBi à sua rápida relaxação pelos estados topológicos de superfície presentes neste composto, mediada por um aprisionamento de fônons [16].

# Abstract

The concept of topology, a field of mathematics that studies quantities invariant under continuous deformations of the systems that define them, has been used in condensed matter physics since the mid-1970 [1, 2]. In the case of materials known as topological insulators, this characteristic implies the emergence of conductive surface states whose direction of propagation is associated with its spin projection, a phenomenon known as Spin Hall conductivity, even in the absence of external magnetic fields [3, 4].

Significant advances have been made in the field of topological insulators, and a wide variety of materials have been proposed as candidates to exhibit this topological phase, such as in HgTe/CdTe quantum wells [5] and the three-dimensional compounds  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  [6] and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [7]. In particular, some compounds from the family of ternary semiconductors known as Half-Heuslers (HHs) are considered potential candidates to exhibit topological phenomena due to their structural and electronic resemblance to crystalline HgTe and CdTe compounds, their strong spin-orbit coupling, and the possibility of realizing a band inversion on its spectrum. Recent experiments [8] in electron paramagnetic resonance (EPR) of magnetic impurities in YPtBi, a candidate for exhibiting non-trivial topology, identified that the resonant moments show a diffusive behaviour, unusual for magnetic species of this type.

This work presents a theoretical development leading to the construction of the basic concepts of topological insulators (TIs) based on the electronic theory of crystalline solids, using notions from Berry phase and the modern theory of polarization. The initial models proposed to describe the topological phase are shown in detail [9], as well as the fundamental physical aspects that this class of materials exhibit. Based on this, a microscopic description [10] of the HH compounds YPtBi and YPdBi is provided, extracting their electronic dispersion spectra and surface states characteristics using a tight-binding model, whose Hamiltonian is expanded in an atomic orbital basis [11, 12]. Then, the Anderson model [13] is used to describe the interaction of localized magnetic moments with conduction electrons through a formalism of irreducible spherical tensor operators [14], allowing the study of the coupling of  $\text{Nd}^{3+}$  magnetic impurities with the surface states present in non-trivial HHs.

Finally, we present a model of the EPR experiments, based on the theory developed by Pifer [15], to fit the lineshapes obtained experimentally for the compounds of interest.



The results obtained allow us to associate the diffusive behaviour of the localized magnetic moment in the YPtBi to its fast relaxation by the topological surface states present in this compound, mediated by the phonon bottleneck phenomenon [\[16\]](#).

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Introdução Teórica</b>	<b>15</b>
2.1	Elétrons em uma Rede de Bravais . . . . .	15
2.2	Exemplos . . . . .	17
2.2.1	Funções de Wannier . . . . .	19
2.2.2	Simetria de Reversão Temporal . . . . .	20
2.3	Fase de Berry . . . . .	23
2.3.1	O Teorema de Chern . . . . .	26
2.3.2	A Fase de Berry na Zona de Brillouin . . . . .	28
2.4	Formulação de Multibandas . . . . .	30
2.4.1	Aplicando os conceitos às Funções de Bloch . . . . .	32
2.4.2	Cálculos Computacionais . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Topologia em Isolantes</b>	<b>37</b>
3.1	Isolantes de Chern . . . . .	37
3.2	Isolantes Topológicos e o Invariante $\mathbb{Z}_2$ . . . . .	41
3.2.1	O Modelo de Kane e Mele . . . . .	43
3.2.2	Definição do Invariante $\mathbb{Z}_2$ . . . . .	46
3.3	Os Half-Heuslers e sua Topologia . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Um Modelo Simples da Interação entre Momentos Localizados e Estados de Superfície</b>	<b>49</b>
<b>5</b>	<b>Modelo Microscópico para os Half-Heuslers</b>	<b>52</b>
<b>6</b>	<b>Acoplamento de Íons Magnéticos Complexos com Elétrons de Condução</b>	<b>57</b>
6.1	Notação de momento angular . . . . .	58
6.1.1	Operadores Tensoriais Esféricos Irredutíveis . . . . .	59
6.2	O Acoplamento $k - f$ . . . . .	62

<b>7</b>	<b>Ressonância Paramagnética Eletrônica</b>	<b>64</b>
7.1	Descrição Teórica . . . . .	64
7.1.1	A Teoria de Dyson . . . . .	65
7.2	Obtenção do Espectro . . . . .	67
7.3	Efeito Anômalo de Interface . . . . .	69
7.4	Engarrafamento de Fônons . . . . .	71
<b>8</b>	<b>Modelagem dos Experimentos Realizados nos Compostos Y(Pt/Pd)Bi</b>	<b>73</b>
<b>9</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>77</b>
<b>10</b>	<b>Apêndice</b>	<b>79</b>
10.1	Relação de Ortogonalidade para as Funções de Bloch . . . . .	79
10.2	Funções de Wannier e a Conexão de Berry . . . . .	80
10.3	Curvatura e Conexão de Berry não Abelianas . . . . .	81
10.4	Hamiltoniano Efetivo do Acoplamento $k - f$ . . . . .	82
	<b>Bibliografia</b>	<b>86</b>

# Capítulo 1

## Introdução

No início do século passado experimentos de difração de raios-X revelaram a natureza cristalina da matéria sólida, na qual os átomos são ordenados em estruturas periódicas, gerando uma revolução na descrição microscópica dos materiais. Este paradigma permite uma excelente descrição de condutores, semicondutores e isolantes, bem como diversas de suas propriedades térmicas, eletrônicas, magnéticas, etc. Sua característica principal é a quebra de simetria de translação contínua do sistema, impondo tais condições sobre sua dinâmica microscópica.

Por outro lado, o conceito matemático de topologia - que traduzido para o contexto da física, representam quantidades que assumem valores discretos que permanecem constantes por transformações suaves dos parâmetros que as define - foi introduzido na física por Thouless e Kosterlitz [1] que descrevem um ordenamento topológico de longo alcance no modelo XY-bidimensional baseado em propriedades globais do sistema, neste caso a função de correlação de spin. Posteriormente, Thouless, Kohomoto, Nightingale e Nijs [2] descreveram o surgimento de uma condutividade Hall quantizada, em múltiplos de  $e^2/h$ , com  $e$  a carga eletrônica, em um gás de elétrons não interagente bidimensional imersos em um campo magnético constante e sujeitos a um potencial periódico. Depois disso, Haldane [17] desenvolveu um modelo simples de elétrons sem spin em uma rede cristalina hexagonal na ausência de campos externos. Para este modelo, é possível demonstrar que a condutividade Hall também é quantizada e se mantém invariante a menos que uma fase metálica ocorra no espectro eletrônico no sistema, estendendo o conceito da topologia à análise de quantidades invariantes sob deformações contínuas do Hamiltoniano.

O modelo de Haldane, embora ilustre o conceito da topologia nos materiais, não leva em conta a liberdade de spin dos elétrons, o que dificulta a sua realização em sistemas realísticos, de fato, evidências experimentais para a fase não-trivial deste modelo foi somente realizada na década passada [18, 19]. Kane e Mele superaram essa limitação em 2005 [3], introduzindo uma nova classificação topológica de sistemas cristalinos em um modelo semelhante ao anterior, mas agora considerando os spins eletrônicos, preservando a simetria de reversão temporal e com acoplamento spin-órbita (SOC). Esta classe de

materiais, conhecida como Isolantes Topológicos (TI), é caracterizada por um invariante topológico de classe  $\mathbb{Z}_2$  (conjunto dos inteiros mod 2), uma quantidade que se mantém constante a menos que uma fase semi-metálica ocorra no espectro eletrônico do sistema. Na interface de um isolante topológico com o vácuo, o material exibe pares de estados de superfície que atravessam o “gap” do espectro eletrônico, cuja projeção de spin está associada com a direção do momento cristalino, protegidos contra desordem não magnética pela reversão temporal. Esta polarização resulta em uma “corrente de spin” na superfície do material, levando ao chamado efeito Hall quântico de spin.

Bernevig, Hughes e Zhang [20] sugeriram em 2006 que poços quânticos de HgTe/CdTe seriam bons candidatos a isolantes topológicos. De fato, medidas por König *et al.* [5] em 2007 mostraram assinaturas do efeito Hall quântico de spin nesses sistemas. Além disso, experimentos de espectroscopia de fotoemissão com resolução angular (ARPES) determinaram a dispersão dos estados de superfície dos compostos  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  [6] e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [7], o que rapidamente expandiu a família de materiais candidatos a exibir essa fase topológica. Considerando este rápido avanço, novas plataformas capazes de exibir o fenômeno de topologia foram investigadas. Uma delas reside nos compostos conhecidos como Half-Heuslers (HH) de terras raras [21, 22], uma classe de semicondutores ternários altamente versáteis com propriedades eletrônicas muito semelhantes aos compostos cristalinos HgTe e CdTe, sendo capazes de manifestar a fase de isolante topológico, promovida por um forte acoplamento spin-órbita, pela deformação do parâmetro de rede cristalino e pelo caráter de inversão de bandas eletrônicas [23].

Recentes experimentos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) de momentos localizados [8, 24] em dois HHs, YPtBi (topológico) e YPdBi (trivial), levemente dopados com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  revelaram um comportamento intrigante. Na presença do engarrafamento de fônons - um efeito no qual a relaxação da magnetização via acoplamento spin-órbita com os fônons do sistema é fortemente atenuada - a resposta de EPR do composto  $(\text{Y}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})\text{PtBi}$  é muito mais difusiva do que se esperaria de um momento localizado imerso em um semicondutor deste tipo, enquanto o mesmo não ocorre no  $(\text{Y}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})\text{PdBi}$  sob as mesmas condições experimentais. Isso sugere que a magnetização adquirida durante o experimento, aprisionada pelos fônons engarrafados, se difunde pela amostra possibilitando a interação com os estados de superfície condutores topologicamente protegidos via acoplamento spin-órbita, resultando na relaxação observada experimentalmente.

Com esta fundamentação, este projeto é dividido em duas partes. Primeiro, é feita uma abordagem microscópica dos compostos HHs, modelando o espectro eletrônico a fim de reproduzir as fases topológicas dos compostos baseado em um modelo “Tight-Binding” [10]. O modelo de impureza de Anderson [13] juntamente com um formalismo desenvolvido por Hirst [14] é utilizado para calcular o acoplamento entre o  $\text{Nd}^{3+}$  e os estados de superfície topológicos do sistema. Paralelamente, empregamos a teoria de EPR desenvolvida por Pifer [15, 25, 26] para modelar os dados experimentais dos compostos YPtBi e YPdBi,

considerando a influência da difusão das espécies magnéticas e a dispersão da radiação na amostra nas curvas de EPR.

Dada a natureza intrincada da interação entre a impureza e os elétrons cristalinos na simetria cúbica dos HHs, a segunda parte do projeto não foi inteiramente concluída dentro do prazo estabelecido para o projeto de mestrado. Entre as dificuldades, destacam-se a complexidade do modelo “Tight-Binding” para construir o espectro eletrônico dos HHs, a descrição complexa da interação com o orbital  $4f^3$  do  $\text{Nd}^{3+}$  com os elétrons do material, e a dificuldade de se estabelecer uma conexão desta descrição microscópica com as quantidades observadas no experimento de EPR. Apesar disso, o estudo desses tópicos promoveu o desenvolvimento de conceitos e ferramentas necessárias para futuras investigações.

# Capítulo 2

## Introdução Teórica

Para um elétron em um sólido cristalino, a superfície do material geralmente está distante o suficiente para que a sua influência sobre função de onda eletrônica possa ser ignorada [27]. Dessa forma, uma excelente aproximação é considerar o problema de uma partícula imersa em um potencial periódico infinito. A fim de representar essa situação, o conceito da Rede de Bravais é extremamente útil, permitindo descrever todo o comportamento eletrônico do material com base em uma pequena região em torno do potencial periódico, levando ao teorema de Bloch, suas funções periódicas, as funções de Wannier e as estruturas de bandas dos compostos. Neste capítulo, revisaremos brevemente estes conceitos.

### 2.1 Elétrons em uma Rede de Bravais

A Rede de Bravais é um conceito matemático que especifica um arranjo periódico e infinito de pontos. Na física, estes pontos podem conter átomos, grupos de átomos, moléculas, etc. Em termos formais, a Rede de Bravais consiste em todos os pontos cujo vetor posição tem a forma

$$\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.1.1)$$

onde  $\mathbf{a}_i$  são quaisquer três vetores não todos no mesmo plano, ditos vetores primitivos, e  $\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)$  varre o conjunto dos inteiros.

Em toda Rede de Bravais, define-se uma célula unitária, uma região que, ao ser deslocada por todos os vetores  $\mathbf{R}$ , preenche todo o espaço sem sobreposição e sem deixar espaços vazios. Para uma mesma rede a escolha de célula unitária não é única, mas a célula unitária tal que todos os pontos em seu interior estão mais próximos do sítio central do que de qualquer outro sítio, é conhecida como célula de Wigner-Seitz. Ela pode ser construída ao considerar um poliedro cujos lados são planos perpendiculares ao segmento de reta que conecta sítios adjacentes, interceptando-a na metade do seu comprimento.

Se considerarmos agora um elétron imerso em um meio cristalino [9], a dinâmica dos elétrons é muito mais rápida do que a dos núcleos atômicos, portanto é suficiente supor o

potencial periódico estático dos íons em suas posições de equilíbrio, e seu Hamiltoniano tem a forma

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad (2.1.2)$$

cujo potencial carrega a simetria da rede de Bravais

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}). \quad (2.1.3)$$

Portanto, o sistema será invariante por uma translação de  $\mathbf{R}$  e o teorema de Bloch garante que as funções de onda eletrônicas são escritas como

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.1.4)$$

onde  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é uma função periódica, obedecendo

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.1.5)$$

$n$  indexa os diferentes autovalores do Hamiltoniano

$$H\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.1.6)$$

e a fim de introduzir os vetores  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{G}$ , é necessário o conceito do espaço recíproco.

A rede recíproca é uma rede de pontos constituída por todos os vetores de onda  $\mathbf{G}$  tais que as ondas planas  $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$  possuem a mesma periodicidade da rede do espaço real, logo

$$e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \implies e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1. \quad (2.1.7)$$

Por isso, os vetores  $\mathbf{G}$  devem ser da forma

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3, \quad (2.1.8)$$

onde  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , e  $(m_1, m_2, m_3)$  são índices inteiros. A rede recíproca de um sistema cristalino também forma uma rede de Bravais, expandida por vetores  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ , ditos vetores primitivos da rede recíproca. Os possíveis valores de  $\mathbf{k}$  que aparecem na Eq. (2.1.4) são

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad (2.1.9)$$

com  $N = N_1 N_2 N_3$  o número de células unitárias do cristal,  $n_i = 1, 2, 3, \dots, N_i$ , e o índice  $\mathbf{k}$  é um vetor de onda cristalino. Por isso, pode-se expressar o teorema de Bloch como

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.1.10)$$



De maneira análoga ao espaço real, define-se na rede recíproca sua célula de Wigner-Seitz, a região tal que todos os vetores  $\mathbf{k}$  estão mais próximos de um vetor  $\mathbf{G}$  do que de qualquer outro adjacente. Ela é conhecida como primeira Zona de Brillouin (BZ). Dada a definição da Eq. (2.1.4), as funções de Bloch possuem a propriedade

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.1.11)$$

ou seja, um dado vetor  $\mathbf{k}'$  fora da BZ pode ser escrito como  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ , e a BZ pode ser interpretada como um espaço de geometria toroidal, tal que as funções de Bloch retornam a si próprias após a adição de um  $\mathbf{G}$  qualquer, e  $\mathbf{k}'$  representa um índice redundante das funções de Bloch, onde quaisquer considerações feitas para  $\mathbf{k}$  são também válidas para  $\mathbf{k}'$ .

Associando o “ket”  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  à função  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  e o mesmo para  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ , o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito na representação  $\mathbf{k}$

$$\langle\psi_{n\mathbf{k}}|H|\psi_{n\mathbf{k}'}\rangle = \langle u_{n\mathbf{k}}|e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}He^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}|u_{n\mathbf{k}'}\rangle = \langle u_{n\mathbf{k}}|H(\mathbf{k})|u_{n\mathbf{k}'}\rangle = E_{n\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \Rightarrow \quad (2.1.12)$$

$$H(\mathbf{k})|u_{n\mathbf{k}}\rangle = E_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle, \quad (2.1.13)$$

onde

$$H(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.1.14)$$

As relações de ortogonalidade são obtidas ao considerar duas funções de Bloch  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  e  $|\phi_{m\mathbf{k}'}\rangle = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}|v_{m\mathbf{k}'}\rangle$  (demonstração feita no Apêndice 10.1)

$$\langle\psi_{n\mathbf{k}}|\phi_{m\mathbf{k}'}\rangle = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{cell}}}\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\langle u_{n\mathbf{k}}|v_{m\mathbf{k}'}\rangle, \quad (2.1.15)$$

onde  $V_{\text{cell}}$  é o volume da célula unitária do espaço real. Assumindo  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  e  $|v_{m\mathbf{k}'}\rangle$  ortonormais,

$$\langle\psi_{n\mathbf{k}}|\phi_{m\mathbf{k}'}\rangle = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{cell}}}\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\delta_{mn}. \quad (2.1.16)$$

## 2.2 Exemplos

A fim de exemplificar a rede de Bravais e seus conceitos associados, vejamos dois sistemas cristalinos que serão úteis para este trabalho. A rede hexagonal é descrita por uma rede triangular, bidimensional, de vetores primitivos

$$\mathbf{a}_{1,2} = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{y} \pm \hat{x}), \quad (2.2.1)$$

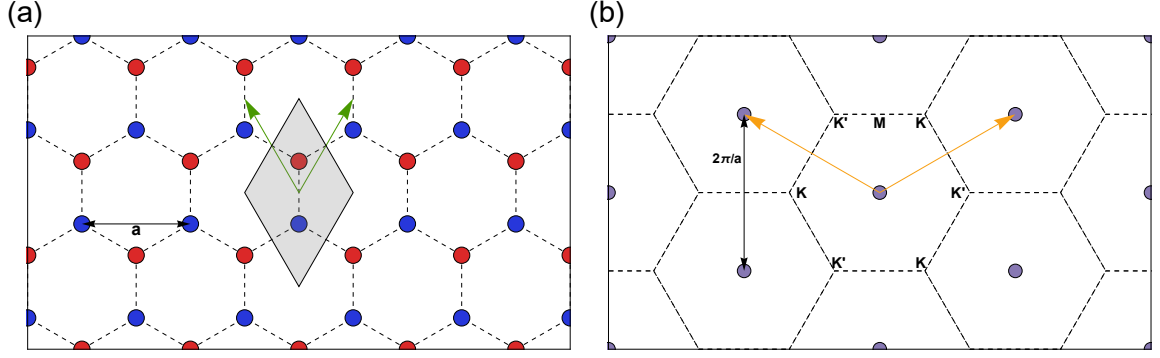


Figura 2.2.1: Representação da rede no espaço real (a) e no espaço recíproco (b). Em verde tem-se os vetores da rede  $\mathbf{a}_{1,2}$  e a região em destaque é a célula de Wigner-Seitz. No espaço recíproco o parâmetro de rede se torna  $2\pi/a$  e os vetores primitivos da rede recíproca são mostrados em amarelo. Além disso, o hexágono central é a BZ.

com dois átomos na base por célula unitária, nas posições

$$\mathbf{d}_1 = \mathbf{0}, \quad \mathbf{d}_2 = -\frac{a}{\sqrt{3}}\hat{y}, \quad (2.2.2)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede (frequentemente feito unitário). Sua célula de Wigner-Seitz tem a forma de um losango centrado no ponto médio entre os dois sítios da base, como visto na Fig. 2.2.1. A rede recíproca é gerada pelos vetores

$$\mathbf{b}_{1,2} = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{e}_y \pm \hat{e}_x \right), \quad (2.2.3)$$

que também representam uma rede triangular com parâmetro de rede  $2\pi/a$ . A notação de vetores unitários  $\hat{e}_{x,y,z}$  é utilizada no espaço recíproco para diferenciá-lo do espaço real.

Em três dimensões teremos a rede cúbica de face centrada (FCC), na qual os sítios ocupam cada vértice de um cubo de lado  $a$  e os centros de suas faces. Os vetores primitivos são

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad (2.2.4)$$

e a célula de Wigner-Seitz tem a forma de um dodecaedro rômbico. A rede recíproca da FCC é uma rede cúbica de corpo centrado (BCC), cujos vetores primitivos são

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{e}_x + \hat{e}_y - \hat{e}_z), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{e}_x + \hat{e}_z - \hat{e}_y), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{e}_y + \hat{e}_z - \hat{e}_x), \quad (2.2.5)$$

e a sua BZ é representada por um octaedro truncado. Estas geometrias estão representadas na Fig. 2.2.2.

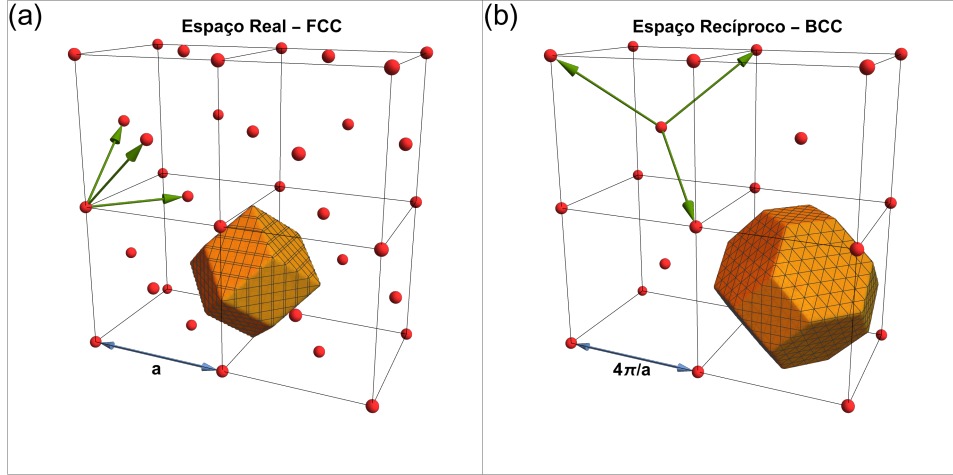


Figura 2.2.2: Representação da rede FCC no espaço real (a) e sua rede recíproca (b). Os vetores primitivos das redes são representados em verde e as regiões em destaque amarelo são a célula de Wigner-Seitz e a primeira Zona de Brillouin em seus respectivos espaços.

### 2.2.1 Funções de Wannier

A fim de estudar as propriedades topológicas dos elétrons de Bloch, uma descrição a partir das funções de Wannier [28] é extremamente útil. Elas são definidas como a transformada de Fourier das funções de Bloch

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle d^3k, \quad (2.2.6)$$

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |w_{n\mathbf{R}}\rangle, \quad (2.2.7)$$

onde  $V_{\text{cell}}$  é o volume da célula unitária cristalina. Esta representação nos permite entender como quantidades físicas se comportam no espaço real, como função de  $\mathbf{k}$ . Por exemplo, é mostrado no Apêndice 10.2 que o elemento de matriz do operador posição entre estados de Wannier é dado por

$$\langle w_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{R}} \rangle = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) d^3k, \quad (2.2.8)$$

onde  $\mathbf{A}_n(\mathbf{k}) = \langle u_{n\mathbf{k}} | i\nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle$  é a conexão de Berry, que será introduzida na Seção 2.3. O valor esperado da posição, denominados centros de carga de Wannier, é escrito como

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \langle w_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}} \rangle = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) d^3k. \quad (2.2.9)$$

Retornaremos a esta expressão durante a discussão da fase de Berry.

Outra construção útil é uma representação que mistura o espaço recíproco e espaço real, as chamadas funções híbridas de Wannier, a transformada de Fourier das funções de

Bloch em apenas uma das direções do momento cristalino, por exemplo  $k_3 = \mathbf{k} \cdot \hat{e}_3$ ,

$$|h_{n;k_1,k_2;l_3}\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi/a} e^{-ik_3 l_3} |\psi_{n;k_1,k_2,k_3}\rangle dk_3. \quad (2.2.10)$$

Estas funções possuem a característica das funções de Wannier na direção  $\hat{e}_3$ , e mantêm os índices de momento nas direções perpendiculares, de tal forma que é possível calcular o centro de Wannier nesta direção como função do momento perpendicular

$$\bar{x}_{3n}(k_1, k_2) = \langle h_{n;k_1,k_2;l_3} | x_3 | h_{n;k_1,k_2;l_3} \rangle. \quad (2.2.11)$$

## 2.2.2 Simetria de Reversão Temporal

Uma importante simetria presente em diversos sistemas cristalinos é a simetria sob a operação de reversão temporal (TR). A TR é caracterizada pela operação

$$T : t \rightarrow -t. \quad (2.2.12)$$

Sob a ação desta operação, quantidades podem ser pares (posição, campo elétrico, energia, etc.) ou ímpares, (velocidade, momento angular, potência, etc.). Se os estados e as equações que regem a dinâmica do sistema são invariantes sob a TR, o sistema possui simetria de reversão temporal (TRS), do contrário, não. Sistemas magnéticos ou com campo magnético externo quebram essa simetria. Como exemplo dessa quebra, considere uma partícula carregada se movendo em um campo magnético uniforme. Se aplicamos a TR, inverte-se o sentido da velocidade da partícula e, conseqüentemente, o sentido da força de Lorentz e a partícula não retrança a sua trajetória anterior ao evoluir no tempo, como mostrado na Fig. 2.2.3.

Na mecânica quântica [29, 30], esta operação é implementada por um operador antiunitário  $T = UK$ , onde  $U$  é um operador linear que depende da representação escolhida, e  $K$  é o operador de conjugação complexa, cuja ação sobre um escalar é dada por

$$Kc|\psi\rangle = c^*K|\psi\rangle. \quad (2.2.13)$$

Operadores Hermitianos podem ser classificados pelo seu comportamento sob a ação do operador  $T$

$$T\mathcal{O}T^{-1} = \pm\mathcal{O},$$

sendo dito pares (e, portanto, invariantes) se vale o sinal  $+$  ou ímpares se vale o sinal  $-$ . Já que coordenadas espaciais são preservadas sob reversão temporal, espera-se que o operador posição seja par  $T\mathbf{r}T^{-1} = \mathbf{r}$ . Já para o momento linear, a TR inverte o seu sentido e, portanto, é um operador ímpar  $T\mathbf{p}T = -\mathbf{p}$ , o que resulta na relação para o

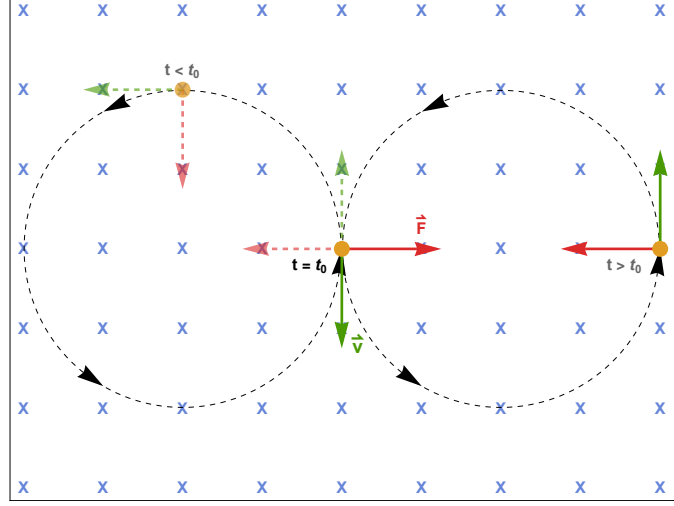


Figura 2.2.3: Representação de uma partícula se movendo em um campo magnético como exemplo de um sistema com quebra de simetria de reversão temporal. Em  $t < t_0$  o sistema realiza a trajetória à esquerda. Quando  $t = t_0$  o sistema é congelado e a reversão temporal é acionada, invertendo o sentido da velocidade da partícula e portanto, o sentido da força de Lorentz. Ao liberar o sistema, a trajetória descrita será diferente da anterior e o sistema não a refaz sob reversão temporal.

momento angular

$$T\mathbf{L}T^{-1} = -\mathbf{L}, \quad (2.2.14)$$

já que  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ .

Estabelecida a paridade destes operadores sob a TR, podemos encontrar sua ação sobre uma função de onda. Consideramos um estado  $|\psi\rangle$  sem spin, na representação de posição

$$|\psi\rangle = \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \psi \rangle. \quad (2.2.15)$$

A ação do operador  $T$

$$T|\psi\rangle = \int d^3x' T[|\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \psi \rangle] = \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \psi \rangle^*, \quad (2.2.16)$$

pois  $T\mathbf{x}T^{-1} = \mathbf{x} \Rightarrow T\mathbf{x} = \mathbf{x}T$ . Segue que

$$T\psi(\mathbf{x}) = \psi^*(\mathbf{x}). \quad (2.2.17)$$

Seguindo um procedimento análogo, a ação da TR na representação de momentos será

$$T\psi(\mathbf{p}) = \psi^*(-\mathbf{p}), \quad (2.2.18)$$

onde agora, a ação da TR não só toma o complexo conjugado da função, mas também inverte o sinal do argumento, indicando a importância da forma  $T = UK$ , onde  $U$  possui

uma ação particular a depender da representação escolhida.

Uma vez que um momento magnético clássico é gerado por um circuito de corrente, ele é ímpar sob TR. O mesmo é esperado de um momento magnético quântico

$$TST^{-1} = -\mathbf{S}, \quad (2.2.19)$$

e o spin de um sistema será invertido sob essa operação. Para encontrar a forma do operador de TR numa representação que incorpora o spin, considere um auto-estado de spin  $|m_s\rangle$  na direção  $\hat{z}$ , de tal forma que o estado com a projeção de spin em um eixo arbitrário  $\hat{\mathbf{n}}$ , caracterizado pelos ângulos azimutal  $\alpha$  e polar  $\beta$ , seja

$$|\hat{\mathbf{n}}; m_s\rangle = e^{-iS_z\alpha/\hbar} e^{-iS_y\beta/\hbar} |m_s\rangle. \quad (2.2.20)$$

Da mesma forma, o estado de spin oposto é dado por uma rotação polar de  $\pi + \beta$

$$|\hat{\mathbf{n}}; -m_s\rangle = e^{-iS_z\alpha/\hbar} e^{-iS_y(\pi+\beta)/\hbar} |m_s\rangle. \quad (2.2.21)$$

Dada a Eq. (2.2.19), espera-se que a ação da TR sob um estado de spin seja

$$T|\hat{\mathbf{n}}; m_s\rangle = \eta|\hat{\mathbf{n}}; -m_s\rangle, \quad (2.2.22)$$

onde  $\eta$  é uma fase arbitrária, portanto

$$\eta|\hat{\mathbf{n}}; -m_s\rangle = T|\hat{\mathbf{n}}; m_s\rangle = e^{-iS_z\alpha/\hbar} e^{-iS_y\beta/\hbar} T|m_s\rangle. \quad (2.2.23)$$

Comparando as Eqs. (2.2.21) e (2.2.23) obtemos

$$T = \eta e^{-i\pi S_y/\hbar} K, \quad (2.2.24)$$

Este resultado implica que a dupla ação deste operador sobre um estado de spin genérico será

$$T^2 = |\eta|^2 e^{-2i\pi S_y/\hbar} K^2 = \pm 1, \quad (2.2.25)$$

já que  $\eta$  possui módulo 1,  $K^2 = 1$  e  $e^{-2i\pi S_y/\hbar} = \pm 1$ , onde o sinal positivo refere-se a um spin inteiro e o negativo a um spin semi-inteiro.

Esta propriedade leva à degenerescência de Kramers segundo a qual, em sistemas com spin semi-inteiro, seus autovalores de energia são pelo menos duplamente degenerados. Essa degenerescência é vista ao considerarmos um sistema onde  $[H, T] = 0$  e selecionando  $|\psi\rangle$  um autoestado de energia  $E$ . Seu par por reversão temporal é definido por  $|\tilde{\psi}\rangle = T|\psi\rangle$ , também com energia  $E$ , pois

$$H|\tilde{\psi}\rangle = HT|\psi\rangle = TH|\psi\rangle = ET|\psi\rangle = E|\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.2.26)$$

O estado  $|\tilde{\psi}\rangle$  é também ortogonal ao seu par, pois o operador unitário  $U$ , da definição  $T = UK$ , deve ser também anti-simétrico afim de respeitar  $T^2 = -1$ , como pode ser visto numa base genérica

$$T^2 = UU^* = -1 \implies U^* = -U^{-1} = -U^\dagger \implies U = -U^T. \quad (2.2.27)$$

e expandindo o produto  $\langle\psi|\tilde{\psi}\rangle$  na base, tem-se

$$\langle\psi|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{n,m} \psi_m^* U_{mn} K \psi_n = \sum_{n,m} \psi_m^* U_{mn} \psi_n^* \quad (2.2.28)$$

$$= \sum_{n,m} \psi_n^* (-U_{nm}) \psi_m^* = - \sum_{n,m} \psi_n^* U_{nm} K \psi_m = -\langle\psi|\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.2.29)$$

Como  $\langle\psi|\tilde{\psi}\rangle$  é igual ao seu negativo,  $\langle\psi|\tilde{\psi}\rangle = 0$  como proposto.

Em sistemas cristalinos, o Hamiltoniano da Eq. (2.1.14) se transforma como

$$TH(\mathbf{k})T^{-1} = H(-\mathbf{k}), \quad (2.2.30)$$

de tal forma que para um estado periódico de Bloch  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ ,  $T|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  é um autoestado do Hamiltoniano em  $-\mathbf{k}$ , com energia  $E(-\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})$

$$H(-\mathbf{k})T|u_{n\mathbf{k}}\rangle = TH(\mathbf{k})T^{-1}T|u_{n\mathbf{k}}\rangle = TH(\mathbf{k})|u_{n\mathbf{k}}\rangle = E(\mathbf{k})T|u_{n\mathbf{k}}\rangle.$$

Dessa forma, a operação de reversão temporal deve levar um estado  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  no autoestado de momento cristalino oposto

$$T|u_{n,\mathbf{k}}\rangle = e^{i\varphi_{n\mathbf{k}}} |u_{n,-\mathbf{k}}\rangle, \quad (2.2.31)$$

onde  $\varphi_{n\mathbf{k}}$  é uma fase arbitrária. Em pontos específicos da BZ, em que  $\mathbf{K}$  e  $-\mathbf{K}$  estão relacionados por um vetor da rede recíproca  $\mathbf{G}$ , ou seja,  $-\mathbf{K} = \mathbf{K} + \mathbf{G}$  para algum  $\mathbf{G}$ , o Hamiltoniano comuta com o operador de TR,

$$TH(\mathbf{K})T^{-1} = H(\mathbf{K}) \quad (2.2.32)$$

já que  $H(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = H(\mathbf{k})$ . Estes pontos especiais são chamados de momentos invariantes por reversão temporal (TRIM) e serão fundamentais para a análise da topologia do sistema, já que nesses pontos  $E_{\mathbf{K}\uparrow} = E_{-\mathbf{K}\downarrow} = E_{\mathbf{K}\downarrow}$ .

## 2.3 Fase de Berry

Nos anos 80, Michael Berry [31] introduziu a ideia de que, em certas circunstâncias, as fases adquiridas por sistemas quânticos durante um transporte adiabático podem ter

consequências físicas não triviais. Um dos principais fenômenos onde isso ocorre é o efeito Aharonov-Bohm [32], no qual uma das interpretações para a interferência das funções de onda na região de campo magnético nulo é uma fase geométrica adquirida pelas partículas ao serem transportadas lentamente em um caminho ao redor do fluxo de campo magnético. Vejamos como esta ideia é desenvolvida e como é possível a sua relevância em elétrons em sistemas cristalinos.

Seja  $\boldsymbol{\lambda}(t) = (\lambda_1(t), \lambda_2(t), \dots)$  um vetor de parâmetros genéricos que dependem do tempo e seja um Hamiltoniano  $H_{\boldsymbol{\lambda}}$  que depende parametricamente deste vetor. Se estamos interessados na evolução adiabática do sistema sob  $H_{\boldsymbol{\lambda}}$ , supõe-se que  $\boldsymbol{\lambda}(t)$  varie lentamente de forma a não induzir transições entre estados. Dessa forma, o teorema adiabático garante que se o sistema for preparado inicialmente em um dos seus autoestados instantâneos  $|n_{\boldsymbol{\lambda}}\rangle$  do Hamiltoniano  $H_{\boldsymbol{\lambda}}$

$$H_{\boldsymbol{\lambda}} |n_{\boldsymbol{\lambda}}\rangle = E_{n\boldsymbol{\lambda}} |n_{\boldsymbol{\lambda}}\rangle, \quad (2.3.1)$$

ele permanecerá nesse autoestado. A Eq. (2.3.1) determina os estados  $|n_{\boldsymbol{\lambda}}\rangle$  à menos de uma fase.

Consideremos a fase dos autoestados quando evoluídos adiabaticamente no espaço de parâmetros  $\boldsymbol{\lambda}(t)$ . Para isso, considere um estado da forma  $|\psi(t)\rangle = e^{-i\theta(t)} |n_{\boldsymbol{\lambda}(t)}\rangle$ , onde  $\theta(t)$  é uma fase a ser determinada. A evolução temporal desse estado é dada pela equação de Schrödinger

$$H_{\boldsymbol{\lambda}(t)} |\psi(t)\rangle = i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle, \quad (2.3.2)$$

onde  $\partial_t$  é uma forma abreviada para  $\partial/\partial t$ . Escrevendo a dependência explícita com  $\theta(t)$  na Eq. (2.3.2)

$$E_{n\boldsymbol{\lambda}(t)} |n_{\boldsymbol{\lambda}(t)}\rangle = \hbar \left| n_{\boldsymbol{\lambda}(t)} \right| \partial_t \theta(t) + i\hbar \partial_t |n_{\boldsymbol{\lambda}(t)}\rangle, \quad (2.3.3)$$

e multiplicando-a por  $\langle n_{\boldsymbol{\lambda}(t)}|$ , temos

$$E_{n\boldsymbol{\lambda}(t)} - i\hbar \langle n_{\boldsymbol{\lambda}(t)} | \partial_t | n_{\boldsymbol{\lambda}(t)} \rangle = \hbar \partial_t \theta(t),$$

que pode ser resolvida para  $\theta(t)$ ,

$$\theta(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_{n\boldsymbol{\lambda}(t')} dt' - i \int_0^t \langle n_{\boldsymbol{\lambda}(t')} | \partial_{t'} | n_{\boldsymbol{\lambda}(t')} \rangle dt'. \quad (2.3.4)$$

O primeiro termo da Eq. (2.3.4) é a fase convencional de evolução temporal de um estado quântico. O negativo do segundo é a chamada Fase de Berry  $\gamma_n$ , e podemos usar a regra da cadeia para eliminar a sua dependência temporal explícita

$$\gamma_n = \int_0^t \langle n_{\boldsymbol{\lambda}} | i \nabla_{\boldsymbol{\lambda}} | n_{\boldsymbol{\lambda}} \rangle \cdot \frac{d\boldsymbol{\lambda}}{dt'} dt' = \int_{\mathcal{C}} \langle n_{\boldsymbol{\lambda}} | i \nabla_{\boldsymbol{\lambda}} | n_{\boldsymbol{\lambda}} \rangle \cdot d\boldsymbol{\lambda} \quad (2.3.5)$$

onde  $\mathcal{C}$  é o caminho percorrido no espaço de parâmetros  $\boldsymbol{\lambda}$  conforme  $t$  evolui.



O integrando da Eq. (2.3.5),  $\langle n_{\lambda} | i \nabla_{\lambda} | n_{\lambda} \rangle$ , representa a fase por unidade de comprimento do espaço  $\lambda$ , chamado potencial vetor ou conexão de Berry,

$$\mathbf{A}_n(\lambda) = \langle n_{\lambda} | i \nabla_{\lambda} | n_{\lambda} \rangle, \quad \gamma_n = \int_{\mathcal{C}} \mathbf{A}_n(\lambda) \cdot d\lambda. \quad (2.3.6)$$

Esta quantidade não é invariante de “gauge”, pois uma transformação genérica nos autoestados

$$|\tilde{n}(\lambda)\rangle = e^{i\phi_{\lambda}} |n(\lambda)\rangle, \quad (2.3.7)$$

transforma a conexão de Berry como

$$\tilde{\mathbf{A}}_n(\lambda) = \mathbf{A}_n(\lambda) - \nabla_{\lambda} \phi_{\lambda}. \quad (2.3.8)$$

E, de maneira similar, a fase de Berry fica

$$\tilde{\gamma}_n = \gamma_n + [\phi(\lambda_i) - \phi(\lambda_f)], \quad (2.3.9)$$

onde  $\lambda_i$  e  $\lambda_f$  são os extremos do caminho  $\mathcal{C}$ .

Consideramos agora um caminho fechado no espaço de parâmetros, no qual o vetor  $\lambda$  retorna ao seu valor inicial  $\lambda_i = \lambda_f$  ao final do transporte. Neste caso, supõe-se a continuidade dos estados no começo e no fim do transporte  $e^{i\phi(\lambda_i)} |n_{\lambda_i}\rangle = e^{i\phi(\lambda_f)} |n_{\lambda_f}\rangle$ , impondo

$$[\phi(\lambda_i) - \phi(\lambda_f)] = 2\pi C \quad (2.3.10)$$

sobre a fase das funções, onde  $C$  é um inteiro. Este foi o marco introduzido por Berry em seu trabalho, concluindo que esta fase definida em um circuito adiabático fechado é invariante de “gauge” e bem definida à menos de múltiplos inteiros de  $2\pi$

$$\tilde{\gamma}_n = \gamma_n + 2\pi C. \quad (2.3.11)$$

Paralelos dessas quantidades podem ser feitas com campos magnéticos. De fato, a nomenclatura potencial vetor de Berry faz referência ao fato de que, assim como o potencial vetor magnético, essa quantidade não é invariante de “gauge”. Adicionalmente, para um caminho fechado  $\mathcal{C}$  podemos escrever

$$\gamma_n = \oint_{\mathcal{C}} \mathbf{A}_n(\lambda) \cdot d\lambda = \int_{\mathcal{S}} \mathbf{F}_n(\lambda) \cdot d\mathbf{S}, \quad (2.3.12)$$

onde

$$\mathbf{F}_n(\lambda) = \nabla_{\lambda} \times \mathbf{A}_n(\lambda) \quad (2.3.13)$$

é a chamada curvatura de Berry, e  $\mathcal{S}$  é a superfície aberta cuja borda é o caminho  $\mathcal{C}$ . Da mesma forma como o campo magnético, a curvatura de Berry é invariante de “gauge”,

pois sob a transformação da Eq. (2.3.7) ela se transforma como

$$\tilde{\mathbf{F}}_n(\boldsymbol{\lambda}) = \nabla_{\boldsymbol{\lambda}} \times \tilde{\mathbf{A}}_n(\boldsymbol{\lambda}) = \nabla_{\boldsymbol{\lambda}} \times [\mathbf{A}_n(\boldsymbol{\lambda}) - \nabla_{\boldsymbol{\lambda}} \phi(\boldsymbol{\lambda})] = \mathbf{F}_n(\boldsymbol{\lambda}), \quad (2.3.14)$$

já que  $\nabla_{\boldsymbol{\lambda}} \times [\nabla_{\boldsymbol{\lambda}} \phi(\boldsymbol{\lambda})] = 0$ .

### 2.3.1 O Teorema de Chern

Antes de continuar a discussão, observamos um detalhe na Eq. (2.3.12). Vimos que o lado direito desta equação, o fluxo da curvatura de Berry passando pela superfície  $\mathcal{S}$ , é totalmente determinado, já que  $\mathbf{F}_n$  é invariante de “gauge”. Já o lado esquerdo, a integral de linha da curvatura de Berry ao longo do caminho  $\mathcal{C}$ , é determinada a menos de um fator  $2\pi C$ , segundo a Eq. (2.3.11). Sendo assim, qual das duas é a correta?

De fato, ambas estão e esta indeterminação é consequência do teorema de Chern e acontece se considerarmos variações descontínuas ou singulares da conexão de Berry. Para entender isso, consideremos um único parâmetro periódico  $k$  e vamos estabelecer duas maneiras distintas que a fase de Berry pode satisfazer a continuidade do sistema, ilustradas na Fig 2.3.1. A fase em laranja  $\gamma_2$  permanece em seu intervalo principal  $[0, 2\pi]$  durante todo o percurso podendo ser continuamente deformada na função constante. Por outro lado, a fase em azul  $\gamma_1$  retorna deslocada de  $2\pi$ . Se impusermos que ela sempre assuma valores no intervalo principal  $[0, 2\pi]$ , ela necessariamente exibirá uma descontinuidade em algum ponto do percurso e não poderá ser deformada continuamente na função constante. Este fato se manifesta como descontinuidades/singularidades no domínio de  $\mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda})$  e  $\mathbf{F}(\boldsymbol{\lambda})$ , e o teorema de Stokes só é aplicável para fases do tipo  $\gamma_2$ . Note que a descontinuidade de  $\gamma_1$  pode ser de qualquer múltiplo de  $2\pi$ , e portanto o argumento anterior é generalizado para  $2\pi C$ , com  $C$  um inteiro.

Retornando ao teorema de Chern, ele afirma que a integral da curvatura de Berry sobre qualquer superfície bidimensional fechada é sempre  $2\pi C$ , onde  $C$  é um inteiro denominado número de Chern, assim

$$\int_{\mathcal{S}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} := 0, \quad (2.3.15)$$

onde a notação “:=” indica que a quantidade à direita é definida módulo  $2\pi$ . A maneira mais simples de se justificar esse fato é considerar uma superfície de topologia esférica, e nela fazer um recorte limitado por uma curva fechada  $P$ , dividindo a esfera em duas regiões  $A$  e  $B$  como mostrado na Fig. 2.3.2. A curva percorre o recorte  $A$  no sentido anti-horário e o recorte  $B$  no sentido oposto, tal que a fase de Berry ao longo da curva  $P$  pode ser calculada de duas maneiras:

$$\int_A \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} := \phi, \quad \text{e} \quad - \int_B \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} := \phi. \quad (2.3.16)$$

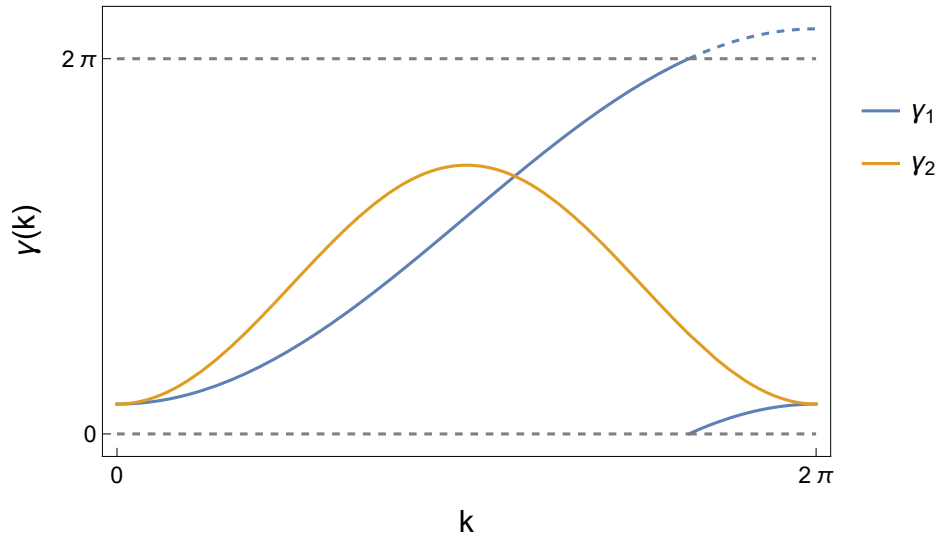


Figura 2.3.1: Representação de duas fases  $\gamma$  como função do parâmetro  $k$ , sujeitas às condições de continuidade dos valores inicial e final módulo  $2\pi$ . Em laranja a fase permanece em seu intervalo principal, já em azul ela apresenta um salto de  $2\pi$ .

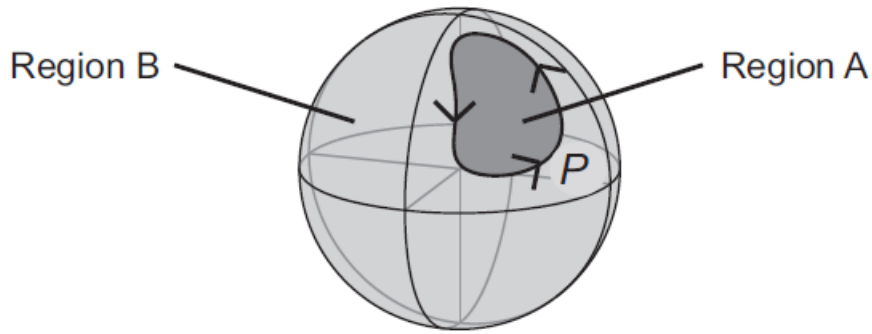


Figura 2.3.2: Representação de uma superfície esférica dividida em duas regiões, A e B, pela curva fechada P. Retirado de Vanderbilt [9].

Subtraindo estes dois resultados, tem-se o fluxo da curvatura sobre toda a superfície da esfera, obtendo a Eq. (2.3.15), e podemos escrever

$$C = \frac{1}{2\pi} \oint_{\mathcal{S}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}. \quad (2.3.17)$$

Um importante sistema, no qual o número de Chern pode ser calculado analiticamente, é um Hamiltoniano de dois níveis em um espaço fechado bidimensional

$$H(\mathbf{k}) = h_0(\mathbf{k}) \mathbb{I}_2 + \mathbf{h}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.3.18)$$

parametrizado por funções reais  $h_0(\mathbf{k})$  e  $\mathbf{h}(\mathbf{k}) = (h_x(\mathbf{k}), h_y(\mathbf{k}), h_z(\mathbf{k}))$  no espaço  $\mathbf{k}$ , formando o espaço de parâmetros como  $\boldsymbol{\lambda}$ , e  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  um vetor contendo as matrizes

de Pauli. As autoenergias do sistema são dadas por

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = h_0(\mathbf{k}) \pm |\mathbf{h}(\mathbf{k})|, \quad (2.3.19)$$

associadas aos autoestados

$$|\psi_{+}\rangle = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ e^{i\phi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}, \quad |\psi_{-}\rangle = \begin{pmatrix} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ -e^{-i\phi} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (2.3.20)$$

onde  $\theta = \theta(\mathbf{k})$  e  $\phi = \phi(\mathbf{k})$  são ângulos de uma parametrização esférica do vetor  $\mathbf{h}$

$$h_x = |\mathbf{h}| \sin\theta \cos\phi, \quad h_y = |\mathbf{h}| \sin\theta \sin\phi, \quad h_z = |\mathbf{h}| \cos\theta. \quad (2.3.21)$$

Uma álgebra simples permite o cálculo da conexão de Berry para o estado  $|\psi_{-}\rangle$

$$\mathbf{A}_{-} = \frac{1}{2} (1 - \cos\theta) \nabla_{\mathbf{k}} \phi, \quad (2.3.22)$$

e, portanto, a curvatura de Berry se escreve

$$\mathbf{F}_{-} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial\phi}{\partial k_x} \frac{\partial\cos\theta}{\partial k_y} - \frac{\partial\cos\theta}{\partial k_x} \frac{\partial\phi}{\partial k_y} \right) \hat{z} \quad (2.3.23)$$

onde o termo entre parênteses na expressão acima é o Jacobiano da transformação  $(k_x, k_y)$  em  $(\theta, \phi)$ . Afim de prosseguir com o cálculo, será interessante considerar uma parametrização particular para o Hamiltoniano, por exemplo  $\mathbf{h}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}$ , e a curvatura será

$$\mathbf{F}_{-} = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|^3}, \quad (2.3.24)$$

que corresponde à um campo vetorial gerado por um monopolo de intensidade 1/2 no ponto  $\mathbf{k} = 0$ , um ponto de degenerescência de energia do sistema ( $E_{+}(0) = E_{-}(0) = h_0$ ). Fazendo um cálculo semelhante para  $|\psi_{+}\rangle$ , tem-se  $\mathbf{F}_{+} = -\mathbf{F}_{-}$ , e o número de Chern é calculado pela Eq. (2.3.17)

$$C_{\pm} = \pm 1.$$

Ou seja, o número de Chern é nada menos que o número total de fontes e drenos de curvatura de Berry no espaço de parâmetros  $\mathbf{k}$  [33] e tais singularidades estão localizadas nos pontos do espaço de parâmetros em que ocorrem as degenerescências.

### 2.3.2 A Fase de Berry na Zona de Brillouin

Nas seções anteriores, vimos que os sistemas cristalinos podem ser descritos por estados de Bloch  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ , indexados por vetores de onda  $\mathbf{k}$  no espaço recíproco. Vimos também

que uma única BZ é suficiente para descrever todo o sistema, de tal forma que ela pode ser entendida como um espaço fechado (toro) no qual definem-se os estados de Bloch. Seguindo este argumento, podemos definir fases de Berry neste espaço e observar se a invariância de “gauge” dessa fase implica em algum fenômeno não trivial. Vejamos a seguir como estes conceitos se conectam.

Considerando bandas isoladas na BZ, cujas energias  $E_{n\mathbf{k}}$  são todas não degeneradas, uma fase, potencial e curvatura de Berry podem ser associadas a cada uma das funções periódicas de Bloch

$$\gamma_n = \oint_{\partial BZ} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k}, \quad (2.3.25)$$

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{k}) = \langle u_{n\mathbf{k}} | i \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle, \quad \mathbf{F}_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{k}), \quad (2.3.26)$$

onde  $\partial BZ$  refere-se à borda da BZ. Em componentes direcionais  $\mu, \nu$  a conexão e curvatura de Berry se escrevem

$$A_{n,\mu}(\mathbf{k}) = \langle u_{n,\mathbf{k}} | i \partial_{\mu} u_{n,\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.3.27)$$

$$F_{n,\mu\nu}(\mathbf{k}) = \partial_{\mu} A_{n,\nu}(\mathbf{k}) - \partial_{\nu} A_{n,\mu}(\mathbf{k}) \quad (2.3.28)$$

$$= i \langle \partial_{\mu} u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\nu} u_{n\mathbf{k}} \rangle - i \langle \partial_{\nu} u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mu} u_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.3.29)$$

Como as funções de Bloch são dependentes de “gauge”, as mesmas considerações feitas no início da Seção 2.3, são válidas para a fase, curvatura e conexão de Berry definidas na BZ. Um aspecto sutil na Eq. (2.3.26) é: porque não utilizar as funções de Bloch  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ , mas somente a sua parte periódica  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ ? A fim de entender esta questão, consideramos uma discretização da BZ unidimensional em pequenos intervalos de tamanho  $b$ . O cálculo da fase de Berry envolverá produtos do tipo

$$\int_{\text{All Space}} \psi_{nk}^*(x) \psi_{n,k+b}(x) dx = \int_{\text{All Space}} e^{ibx} u_{nk}^*(x) u_{n,k+b}(x) dx \quad (2.3.30)$$

como as funções  $u_{nk}(x)$  são periódicas na célula unitária, a fase  $e^{ibx}$  à direita da Eq. (2.3.30) torna nula a integral. Entretanto o produto

$$\langle u_{nk} | u_{n,k+b} \rangle = \int_0^a u_{nk}^*(x) u_{n,k+b}(x) dx \quad (2.3.31)$$

é finito e bem comportado, sendo uma melhor definição para a fase de Berry entre estados  $k$  vizinhos.

Subespaços bidimensionais da BZ, formados por uma dupla de vetores no espaço recíproco, também possuem geometrias de toro. Por exemplo, ao fixar  $k_z$  as direções perpendiculares a este,  $k_x, k_y$ , formam também uma superfície fechada nessas direções, de

forma a definir uma tríplice de números  $\mathbf{C}_n = (C_{n1}, C_{n2}, C_{n3})$  para cada direção

$$C_{ni} = \oint_{\mathcal{S}_i} \mathbf{F}_n(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{S} \quad (2.3.32)$$

onde  $\mathcal{S}_i$  é a superfície no espaço  $\mathbf{k}$  perpendicular à direção  $\hat{\mathbf{b}}_i$ .

Voltando à Eq. (2.2.9) é evidente a conexão entre os centros de carga de Wannier e a conexão de Berry na BZ definida nesta seção

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \langle w_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{R}} \rangle = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) d^3k. \quad (2.3.33)$$

Além disso, uma transformação de “gauge” na base das funções periódicas de Bloch  $|\tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\beta_{\mathbf{k}}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle$ , transforma a Eq. (2.3.33) como

$$\langle \tilde{w}_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | \tilde{w}_{n\mathbf{R}} \rangle = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \tilde{\mathbf{A}}_n(\mathbf{k}) d^3k \quad (2.3.34)$$

$$= \langle w_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{R}} \rangle + \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \nabla_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}} d^3k \quad (2.3.35)$$

$$= \langle w_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{R}} \rangle + i\mathbf{R} \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \beta_{\mathbf{k}} d^3k, \quad (2.3.36)$$

onde definimos  $\tilde{\mathbf{A}}_n(\mathbf{k}) = \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) + \nabla_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}$  e integração por partes foi utilizada na última igualdade. Note então que os centros de Wannier, expressos como o elemento diagonal ( $\mathbf{R} = 0$ ) da expressão acima, são invariantes de “gauge”

$$\tilde{\tilde{\mathbf{r}}}_n = \bar{\mathbf{r}}_n. \quad (2.3.37)$$

Em uma dimensão, a Eq. (2.3.33) se torna

$$\bar{x}_n = \frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi/a} A_n(k) dk = a \frac{\gamma_n}{2\pi}. \quad (2.3.38)$$

Portanto, os centros de Wannier são proporcionais à fase de Berry por um fator  $a/2\pi$ . Ainda mais surpreendente é o fato de que, uma fase de Berry não nula necessariamente desloca os centros de Wannier por exatamente  $C$  parâmetros de rede, pois  $\gamma_n = 2\pi C$ .

## 2.4 Formulação de Multibandas

Na definição da fase de Berry da Eq. (2.3.25), foi feita a hipótese de que os autovalores de energia  $E_{n\mathbf{k}}$  são todos não degenerados representando bandas isoladas. Em geral, os espectros eletrônicos de materiais cristalinos apresentam múltiplas degenerescências e precisamos relaxar essa condição se desejamos descrevê-los. Começando com o caso simples

de duas bandas não degeneradas em uma dimensão, descritas pelo Hamiltoniano

$$H(k) = \begin{pmatrix} E_1(k) & 0 \\ 0 & E_2(k) \end{pmatrix}, \quad (2.4.1)$$

em uma base  $\{|u_{1k}\rangle, |u_{2k}\rangle\}$ , suponha que  $E_1(k) \neq E_2(k)$  para todo  $k$ . Portanto, os autoestados do sistema são

$$|\psi_{1k}\rangle = e^{i\alpha_1(k)}|u_{1k}\rangle, \quad |\psi_{2k}\rangle = e^{i\alpha_2(k)}|u_{2k}\rangle, \quad (2.4.2)$$

com  $\alpha_1, \alpha_2$  fases arbitrárias. Neste caso, podemos utilizar todo o desenvolvimento feito anteriormente, associando fases de Berry  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  para cada banda.

Se incluimos um único ponto  $k_i$  no qual  $E_1(k_i) = E_2(k_i) = E$ , qualquer combinação linear unitária dos vetores acima é um autoestado do sistema naquele ponto, por exemplo

$$|\psi_{(1,2)k_i}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e^{i\alpha_1(k_i)}|u_{1k_i}\rangle \pm e^{i\alpha_2(k_i)}|u_{2k_i}\rangle \right). \quad (2.4.3)$$

Essa indeterminação se apresenta como uma ambiguidade na definição da fase de Berry como função de  $k$ , o que leva à pergunta: como é possível associar  $\gamma_n$  para cada banda? A resposta óbvia seria escolher a combinação linear que mantém contínuos os autoestados ao longo de  $k$ , neste caso  $|\psi_{(1,2)k_i}\rangle = |u_{(1,2)k_i}\rangle$ . Mas não existe uma maneira de distinguir, a partir das equações do sistema, entre esta e qualquer outra combinação.

O problema se torna ainda mais complicado ao considerar um espectro com um número grande de bandas, cujo auto-sistema é obtido somente por vias numéricas de diagonalização, que podem ainda incluir intervalos finitos de degenerescência. Geralmente, essa diagonalização é feita com uma sub-rotina de diagonalização numérica, acionada independentemente em cada ponto da BZ, e a informação de continuidade não é transmitida para o processo. Para resolver essas dificuldades, é necessário o uso do formalismo de multibandas da fase de Berry, também conhecido como formalismo não-abeliano devido à não comutatividade das matrizes que serão definidas.

Considere um conjunto de  $J$  bandas ocupadas que podem genericamente ser degeneradas na BZ, tal que a Eq. (2.4.3) assume a forma mais geral

$$|\tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m=1}^J U_{nm}(\mathbf{k}) |u_{m\mathbf{k}}\rangle, \quad (2.4.4)$$

onde a matriz de transformação  $U(\mathbf{k})$  é escolhida de forma a tornar  $|\tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle$  suave em toda a BZ, e uma versão análoga para os estados de Bloch

$$|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m=1}^J U_{nm}(\mathbf{k}) |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle. \quad (2.4.5)$$

As funções de Wannier são redefinidas para o caso multibandas à partir do conjunto de funções  $|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$  contínuas em todo  $\mathbf{k}$

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle d^3k, \quad (2.4.6)$$

Note que as novas funções  $|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$  não são autoestados de energia do sistema, já que a transformação  $U(\mathbf{k})$  mistura bandas de energias diferentes. Elas, alternativamente, devem ser interpretadas como uma base que expande o espaço das funções de Bloch. Apesar disso, as quantidades físicas do problema permanecem inalteradas já que podem ser escritas como traços dos operadores que as definem, que são invariantes sob transformações unitárias

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \langle w_{n\mathbf{R}} | \mathcal{O} | w_{n\mathbf{R}} \rangle = \text{Tr}(|w_{n\mathbf{R}}\rangle \langle w_{n\mathbf{R}}| \mathcal{O}), \quad (2.4.7)$$

o que nos permite utilizar igualmente  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  ou  $|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$  na Eq. (2.4.6). A fim de simplificar a notação, deixaremos de utilizar “ $\sim$ ” nas equações, mantendo essa nova interpretação das funções de Bloch.

### 2.4.1 Aplicando os conceitos às Funções de Bloch

A conexão de Berry não-abeliana se escreve como

$$A_{mn}^\mu(\mathbf{k}) = \langle u_{m\mathbf{k}} | i\partial_\mu | u_{n\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.4.8)$$

onde os índices superiores se referem à componente direcional da derivada e os inferiores aos índices de matriz de cada função  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ . Analogamente, a curvatura de Berry não-abeliana é o rotacional da conexão

$$F_{mn}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \partial_\mu A_{mn}^\nu(\mathbf{k}) - \partial_\nu A_{mn}^\mu(\mathbf{k}) \quad (2.4.9)$$

$$= i\langle \partial_\mu u_{m\mathbf{k}} | \partial_\nu u_{n\mathbf{k}} \rangle - i\langle \partial_\nu u_{m\mathbf{k}} | \partial_\mu u_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.4.10)$$

Escrevendo em forma compacta

$$\mathbf{A}_{mn}(\mathbf{k}) = \langle u_{m\mathbf{k}} | i\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle, \quad \mathbf{F}_{mn}(\mathbf{k}) = \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}_{mn}(\mathbf{k}). \quad (2.4.11)$$

Note que os elementos diagonais da Eq. (2.4.11), podem ser identificados com  $\mathbf{A}_n(\mathbf{k})$  e  $\mathbf{F}_n(\mathbf{k})$  definidos para bandas isoladas.

De maneira similar, uma fase de Berry total é associada ao conjunto de  $J$  bandas ocupadas

$$\gamma = \oint_{\partial\text{BZ}} \mathbf{A}_{\text{tr}}(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} = \oint_{\text{BZ}} \mathbf{F}_{\text{tr}}(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{S}, \quad (2.4.12)$$



onde

$$A_{\text{tr}}^\mu(\mathbf{k}) = \sum_n A_{nn}^\mu(\mathbf{k}), \quad F_{\text{tr}}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_n F_{nn}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) \quad (2.4.13)$$

são os traços da conexão e curvatura de Berry, respectivamente.

Para estudar a dependência de “gauge” da conexão e curvatura não-abeliana de Berry, é essencial construir a noção de covariância de “gauge”. Um vetor genérico  $v$  e uma matriz  $V$ , são ditos covariantes se suas leis de transformação são da forma

$$\tilde{v}_n = \sum_m U_{mn} v_m, \quad \tilde{V}_{mn} = (U^\dagger V U)_{mn} \quad (2.4.14)$$

respectivamente. Assim, os estados  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  são covariantes de “gauge”, dada a Eq. (2.4.4), e da mesma forma uma matriz de valores esperados entre estes estados

$$\tilde{\mathcal{O}}_{mn} = \langle \tilde{u}_{m\mathbf{k}} | \mathcal{O} | \tilde{u}_{n\mathbf{k}} \rangle = \langle u_{m\mathbf{k}} | U^\dagger \mathcal{O} U | u_{n\mathbf{k}} \rangle = \langle u_{m\mathbf{k}} | \tilde{\mathcal{O}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.4.15)$$

Sob essa definição, o vetor que aparece na definição da conexão de Berry

$$|\partial_\mu \tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_m U_{mn} |\partial_\mu u_{m\mathbf{k}}\rangle + \sum_m (\partial_\mu U_{mn}) |u_{m\mathbf{k}}\rangle, \quad (2.4.16)$$

não é covariante de “gauge”, dado o segundo termo à direita da Eq. (2.4.16). E, da mesma forma, a conexão de Berry

$$\tilde{A}_{mn}^\mu = (U^\dagger A^\mu U)_{mn} + (U^\dagger i \partial_\mu U)_{mn}. \quad (2.4.17)$$

Isso não é tão surpreendente pois, no caso abeliano, a conexão não era invariante de “gauge”. No entanto, a definição natural da curvatura de Berry na Eq. (2.4.11) se transforma como

$$\tilde{F}_{mn}^{\mu\nu} = (U^\dagger F^{\mu\nu} U)_{mn} + [\partial_\mu U^\dagger (A_\nu + i \partial_\nu) U + U^\dagger (A_\nu + i \partial_\nu) \partial_\mu U - (\mu \leftrightarrow \nu)]_{mn}, \quad (2.4.18)$$

e portanto a curvatura não-abeliana não é covariante de “gauge”, apresentando uma inconveniência já que no caso abeliano ela é invariante de “gauge”. As Eqs. (2.4.17) e (2.4.18) são demonstradas no Apêndice 10.3.

O complementar do operador de projeção sob as bandas ocupadas

$$\mathcal{Q}_{\mathbf{k}} = 1 - \sum_{n=1}^J |u_{n\mathbf{k}}\rangle \langle u_{n\mathbf{k}}| \quad (2.4.19)$$

nos permite definir a derivada covariante de “gauge” do vetor  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$

$$|\check{\partial}_\mu u_{n\mathbf{k}}\rangle = \mathcal{Q}_{\mathbf{k}} |\partial_\mu u_{n\mathbf{k}}\rangle. \quad (2.4.20)$$

Agora,

$$|\check{\partial}_\mu \tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle = \mathcal{Q}_{\mathbf{k}} |\partial_\mu \tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (2.4.21)$$

$$= \sum_m U_{mn} \mathcal{Q}_{\mathbf{k}} |\partial_\mu u_{m\mathbf{k}}\rangle - \sum_m \partial_\mu U_{mn} \mathcal{Q}_{\mathbf{k}} |u_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.4.22)$$

$$= \sum_m U_{mn} |\partial_\mu u_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.4.23)$$

já que o segundo termo da Eq. (2.4.22) é nulo, pois os “kets”  $|u_{m\mathbf{k}}\rangle$  são referentes às bandas ocupadas. E a curvatura de Berry assume finalmente uma forma covariante de “gauge”

$$\check{F}_{mn}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) = F_{mn}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) - i[A^\mu, A^\nu]_{mn}, \quad (2.4.24)$$

satisfazendo uma equação como a Eq. (2.4.14). Note ainda que  $\check{F}_{\text{tr}}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) = F_{\text{tr}}^{\mu\nu}(\mathbf{k})$ , já que o traço do comutador da Eq.(2.4.24) é nulo.

Este formalismo demonstra que, a princípio, é possível definir fase, conexão e curvatura de Berry para qualquer conjunto de estados se conhecidos o Hamiltoniano do sistema cristalino e a sua Zona de Brillouin, e a topologia de um espectro eletrônico genérico pode ser bem definida. Resta ainda resolver o problema da diagonalização numérica do Hamiltoniano: para que a Eq. (2.4.4) seja rigorosamente definida, deve-se manter a suavidade das funções  $|\tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle$  em toda a BZ, uma tarefa árdua de ser executada computacionalmente. A próxima seção será destinada à descrição de um método que independe das fases relativas dos estados periódicos de Bloch, o que nos permite construir um código simples para o calculo dos invariantes topológicos.

## 2.4.2 Cálculos Computacionais

Embora a fase de Berry seja bem definida analiticamente, os Hamiltonianos de sistemas cristalinos realísticos possuem inúmeros graus de liberdade orbital e de spin e a dimensão do seu espaço de Hilbert cresce rapidamente. O uso de procedimentos numéricos para encontrar os autoestados do sistema é inevitável e, como discutido na subseção anterior, isso causa problemas para a definição contínua dos estados ao longo da BZ.

Fukui *et al.* [34, 35] introduzem um procedimento que independe das fases relativas entre estados de Bloch vizinhos no espaço  $\mathbf{k}$ . Definimos uma discretização uniforme da BZ bidimensional de tamanho  $2\pi/q_1 \times 2\pi/q_2$

$$k_l = (k_x, k_y), \quad k_\mu = \frac{2\pi}{q_\mu} \frac{1}{N_\mu} \quad (2.4.25)$$

com  $N_\mu$  o número de pontos discretos na direção  $\mu = x, y$  do espaço  $\mathbf{k}$ . Para cada  $k_l$ , diagonaliza-se o Hamiltoniano, e os  $M$  autoestados ocupados são armazenados em um

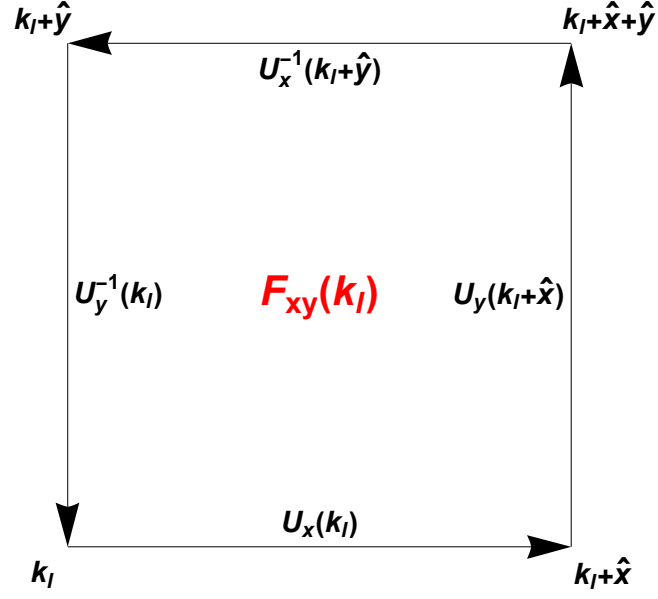


Figura 2.4.1: Plaqueta formada por quatro vizinhos da discretização da BZ. As setas indicam o circuito no qual  $U_\mu$  é calculado.

vetor

$$\Psi(k_l) = (|u_1(k_l)\rangle, \dots, |u_M(k_l)\rangle). \quad (2.4.26)$$

Define-se então uma variável de projeção  $U(1)$  entre estados adjacentes

$$U^\mu(k_l) = \frac{\det [\Psi^\dagger(k_l) \Psi(k_l + \hat{\mu})]}{\mathcal{N}_\mu(k_l)} \quad (2.4.27)$$

onde  $\hat{\mu}$  é um vetor na direção  $\mu$ , que conecta dois pontos vizinhos da discretização e  $\mathcal{N}_\mu(k_l) = |\det [\Psi^\dagger(k_l) \Psi(k_l + \hat{\mu})]|$ . Note que  $U^\mu$  representa as projeções de cada vetor  $|u_n(k_l)\rangle$  em seu vizinho  $|u_m(k_l + \hat{\mu})\rangle$ , já que  $\Psi^\dagger(k_l) \Psi(k_l + \hat{\mu})$  é o produto de um vetor coluna  $1 \times M$  por um vetor linha  $M \times 1$ , resultando em uma matriz quadrada  $M \times M$  cada entrada da qual será  $\langle u_n(k_l) | u_m(k_l + \hat{\mu}) \rangle$ .

A conexão de Berry é definida como a fase infinitesimal adquirida pelos estados durante o transporte adiabático, portanto, no caso discreto, toma-se a fase entre dois estados vizinhos

$$A_\mu(k_l) = \log U_\mu(k_l), \quad (2.4.28)$$

já que  $U_\mu(k_l) = e^{i\varphi(k_l)}$ . E a curvatura de Berry, que é o rotacional da conexão, é calculada pela mudança de fase dos estados quando transportados em um circuito infinitesimal, como mostrado na Fig. 2.4.1,

$$F_{xy}(k_l) = \log [U_x(k_l) U_y(k_l + \hat{x}) U_x^{-1}(k_l + \hat{y}) U_y^{-1}(k_l)]. \quad (2.4.29)$$

O número de Chern é então calculado somando-se as curvaturas em cada plaqueta

$$C = \frac{1}{2\pi i} \sum_{k_l} F_{xy}(k_l), \quad (2.4.30)$$

e mesmo que a curvatura de Berry em cada plaqueta dependa da fase relativa dos estados, a soma de suas contribuições sob todas as plaquetas da BZ é insensível a essa fase. Portanto, o número de Chern fica bem definido em diagonalizações numéricas para discretizações suficientemente finas da BZ.

## Capítulo 3

# Topologia em Isolantes

Nesse ponto, estamos prontos para combinar os conceitos das quantidades de Berry (fase, conexão e curvatura) e a topologia da BZ aos sólidos cristalinos. O termo topologia, quando utilizado nesse contexto, se refere aos distintos comportamentos que a fase de Berry pode assumir quando definida na Zona de Brillouin do cristal. Como discutido no capítulo anterior, essa fase se apresenta como um invariante de “gauge”, portanto, quantidades mensuráveis podem ser associadas a ela e a sua topologia será relacionada à quantização de fenômenos físicos.

### 3.1 Isolantes de Chern

Em 1988, Haldane [17] introduziu um modelo “tight-binding” em uma rede hexagonal, que possibilita a existência de um número de Chern não nulo na BZ bidimensional. Os elétrons são tratados como férmions sem spin e possuem caráter orbital  $s$ . O Hamiltoniano do sistema é dado por

$$H = \left( \frac{\Delta}{2} \sum_i (-1)^{\tau_i} c_i^\dagger c_i + t_1 \sum_{\langle ij \rangle} c_i^\dagger c_j + t_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} e^{i\varphi_{ij}} c_i^\dagger c_j \right) + \text{h.c.}, \quad (3.1.1)$$

onde  $c_i$  é o operador de segunda quantização que aniquila um elétron no sítio  $i$ . O primeiro termo corresponde à energia “on-site”, que associa  $\pm\Delta$  a cada sub-rede, quebrando a simetria de inversão espacial em relação ao centro da célula unitária. O segundo, representa o “hopping”  $t_1$  de primeiros vizinhos entre dois sítios diferentes. O terceiro termo, incluído por Haldane, é um “hopping” complexo entre segundos vizinhos orientado no sentido anti-horário em relação ao centro do hexágono da rede, mostrado na Fig. 3.1.1a, quebrando a simetria de reversão temporal. Ao escrever a transformada de Fourier dos operadores de segunda quantização

$$c_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} c_{\mathbf{k}}, \quad (3.1.2)$$

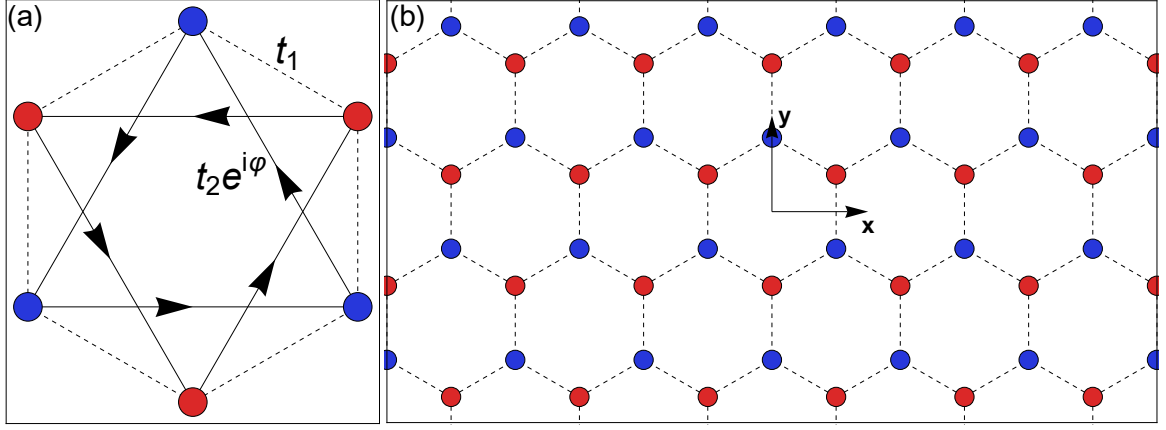


Figura 3.1.1: Representação dos “hoppings” do modelo de Haldane (a) e rede hexagonal finita (b). As laterais são identificadas, indicando condições periódicas de contorno na direção  $\hat{x}$ , e condições abertas na direção  $\hat{y}$ .

onde  $N$  é o número de sítios da rede, o Hamiltoniano é diagonalizado no espaço recíproco

$$H(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} [\mathbf{h}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\tau}] c_{\mathbf{k}}, \quad (3.1.3)$$

onde  $c_{\mathbf{k}}^{\dagger} = (c_{\mathbf{k}A}^{\dagger}, c_{\mathbf{k}B}^{\dagger})$ ,  $A, B$  denotam as duas sub-redes, e  $\boldsymbol{\tau}$  um vetor contendo as matrizes de Pauli no espaço de sub-rede, e

$$h_x(\mathbf{k}) = t_1 \sum_{\mathbf{u}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}), \quad h_y(\mathbf{k}) = -t_1 \sum_{\mathbf{u}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}), \quad (3.1.4)$$

$$h_z(\mathbf{k}) = \Delta - 2t_2 \sum_{\mathbf{v}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}), \quad (3.1.5)$$

onde  $\mathbf{u}$  e  $\mathbf{v}$  são os vetores que conectam os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente.

A dispersão eletrônica é dada por  $E_{\mathbf{k}}^{\pm} = |\mathbf{h}(\mathbf{k})|$ , e o seu espectro é mostrado na Fig. 3.1.2. A física interessante acontece nos pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$  da BZ,

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3} \left( \hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{y} \right), \quad \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3} \left( \hat{x} - \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{y} \right), \quad (3.1.6)$$

relacionados por reversão temporal  $-\mathbf{K} = \mathbf{K}' + \mathbf{G}$ , cujas energias são

$$E_{\mathbf{K}}^{\pm} = \pm (\Delta - 3\sqrt{3}t_2), \quad E_{\mathbf{K}'}^{\pm} = \pm (\Delta + 3\sqrt{3}t_2). \quad (3.1.7)$$

Na presença de reversão temporal ( $t_2 = 0$ ) o espectro possui um “gap” de  $|E_{\mathbf{K}}^{+} - E_{\mathbf{K}}^{-}| = 2\Delta$ . Ao diminuir o valor de  $t_2$ , o sistema desenvolve uma assimetria entre os pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$ , atingindo uma fase semimetálica em  $t_{2c} = -\Delta/3\sqrt{3}$  quando o “gap” se fecha. Se continuamos a diminuir  $t_2$ , o “gap” reabre, mas o caráter de sub-rede das bandas em torno

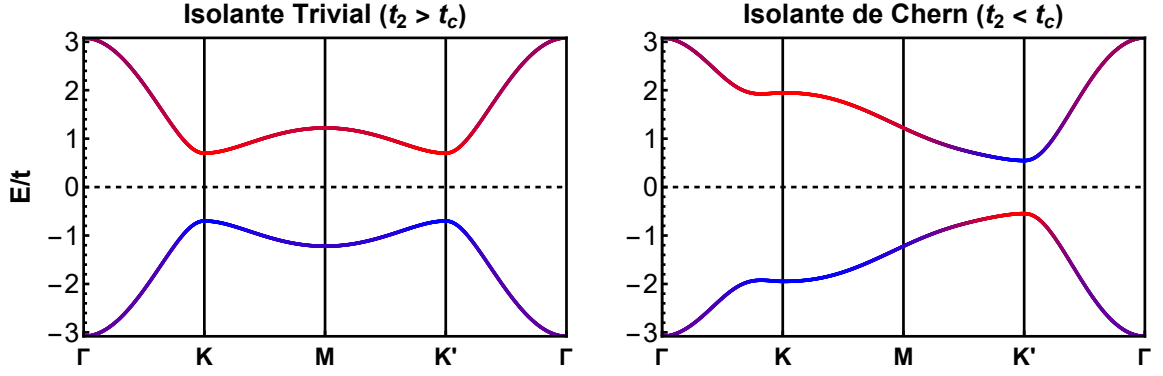


Figura 3.1.2: Dispersões eletrônicas das fases  $C = 0$  (esquerda) e  $C = 1$  (direita) do modelo de Haldane. As cores indicam a contribuição de cada sub-rede, vermelha ou azul, para o espectro ao longo das linhas de alta simetria.

do ponto  $\mathbf{K}'$ , se torna invertido, como indicado pelas cores da dispersão.

Tal característica, chamada de inversão de bandas, indica o caráter topológico das bandas. De fato, na região em que  $t_{2c} < t_2 < 0$ , a bandas de energia podem ser levadas ao limite atômico sem alcançar nenhuma fase semimetálica. O mesmo não é possível se  $t_2 < t_{2c}$ , já que as bandas precisam desfazer a sua inversão de caráter, que só é permitido perante o fechamento do “gap”. Assumindo o semi-preenchimento, o número de Chern das bandas abaixo do nível de Fermi é calculado através da Eq. (2.3.17), que no caso de Haldane se reduz à [33]

$$C_- = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}=\mathbf{K},\mathbf{K}'} \text{sgn } h_z(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} [\text{sgn } E_-(\mathbf{K}) - \text{sgn } E_-(\mathbf{K}')], \quad (3.1.8)$$

onde  $\text{sgn}(x)$  é a função sinal. A topologia do sistema depende somente do ordenamento de energia das bandas nos pontos em que o espectro do sistema pode se tornar semimetálico ( $E_{\mathbf{K}'} = 0$ ).

Em geometrias finitas, a topologia se manifesta na forma de estados de superfície. Considere uma rede hexagonal finita na direção  $y$ , com cem sítios indexados por um índice inteiro  $j \in [0, 100]$ , e condições de contorno periódicas na direção  $\hat{x}$ , na qual a transformada de Fourier pode ser aplicada, representada na Fig. 3.1.1b. O espectro é mostrado na Fig. 3.1.3 para  $C = 0$  e  $C = 1$  nos painéis superiores e inferiores, respectivamente. No segundo caso, um par de estados de superfície atravessam o “gap” isolante do “bulk” o que torna o sistema condutor na superfície. Esses estados estão associados com o deslocamento dos centros de carga de Wannier [9]. Neste contexto, pode-se calcular  $\bar{y}(k_x)$ , utilizando a Eq. (2.2.10) ao tomar a transformada de Fourier das funções de Bloch na direção  $\hat{x}$ . Na fase não trivial, a mudança na fase de Berry ao longo da Zona de Brillouin induz um avanço dos centros de carga de Wannier de exatamente um parâmetro de rede. No “bulk” a vacância deixada por este deslocamento é ocupada pelo avanço do seu vizinho, e o sistema permanece isolante. Mas nas interfaces com o vácuo, o deslocamento dos centros

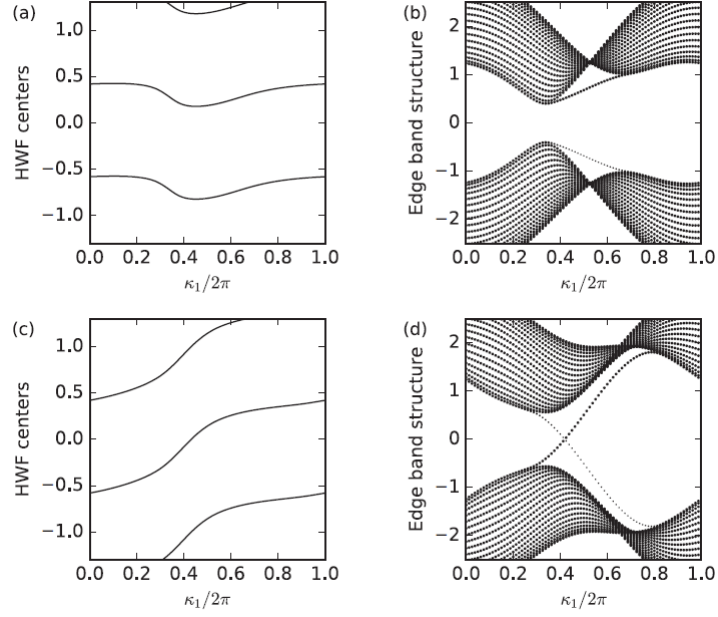


Figura 3.1.3: Resultados numéricos para os centros de carga de Wannier como função de  $k_x$  para  $C = 0$  (a, b) e  $C = 1$  (c, d).  $\kappa_1$  representa o vetor de onda normalizado da BZ unidimensional. O espectro do sistema finito é mostrado (b, d) com estados de superfície evidenciando a topologia do sistema. Figura modificada de Vanderbilt [9].

leva à uma polarização de cargas nas bordas e o surgimento dos estados condutores.

Esta polarização está conectada com a quantização do efeito Hall. Um argumento qualitativo para este fenômeno é o seguinte: suponha um isolante com número de Chern  $C = 1$ , com uma célula unitária retangular de tamanho  $a \times b$ , sujeito à um campo elétrico  $\mathbf{E} = -E\hat{x}$ . A resposta linear [36] do vetor de onda de um elétron de Bloch sujeito a um campo elétrico fraco será

$$\dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar}\mathbf{E}. \quad (3.1.9)$$

Com isso, o tempo necessário para que  $k_x$  avance de um parâmetro da rede recíproca  $2\pi/a$

$$T_a = \frac{2\pi/a}{eE/\hbar} = \frac{h}{eaE}. \quad (3.1.10)$$

Neste período, cada elétron da rede é deslocado de  $b$  na direção  $\hat{y}$ , induzindo uma densidade de corrente  $K_y = -eb/T_a A_{\text{cell}} = (e^2/h)E$ , onde  $A_{\text{cell}} = ab$  é a área da célula unitária. Reescrevendo a densidade de corrente em termos do campo elétrico

$$K_y = \sigma_{xy}E, \quad \sigma_{xy} = \frac{e^2}{h}, \quad (3.1.11)$$

ficando evidente a quantização da condutividade Hall.

O modelo de Haldane oferece uma plataforma simples e exatamente diagonalizável para a introdução da topologia em sistemas cristalinos. Apesar disso, suas estritas condições - a quebra da simetria de reversão temporal e a natureza independente de spin dos elétrons



- dificultam a sua realização experimental, e sistemas capazes de exibirem este fenômeno só foram alcançados, primeiramente, em 2013 [18], e 2019 em monocamadas de grafeno [19] excitadas por pulsos ultra-rápidos de luz circularmente polarizada, fazendo o papel dos “hoppings” complexos. Ao introduzir modificações no modelo de Chern, no entanto, Fu, Kane e Mele [3, 4], em 2005 e 2006, obtiveram um modelo onde existe o efeito Hall de spin quantizado com uma nova classificação topológica, mas com elétrons com spin na presença do acoplamento spin-órbita e preservando a simetria de reversão temporal. Vejamos na seção seguinte como ele é construído.

### 3.2 Isolantes Topológicos e o Invariante $\mathbb{Z}_2$

Ao invés de focar no desenvolvimento teórico dos isolantes topológicos, introduzidos a partir da teoria moderna de polarização [4], nesta seção veremos como estes isolantes são previstos a partir de uma série de generalizações imediatas dos isolantes de Chern. Veremos que, assim como no modelo de Haldane, os isolantes topológicos apresentam uma fase não trivial caracterizada por um invariante topológico que pode assumir apenas dois valores distintos, por isso a classificação é dita de classe  $\mathbb{Z}_2$  (inteiros mod 2).

Começamos ao considerar dois isolantes de Chern não interagentes e tomamos um caso idealizado no qual associamos uma projeção de spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  a cada um. Como os sistemas não interagem, associa-se um par de números de Chern  $(C_\uparrow, C_\downarrow)$  para cada sistema e nenhuma novidade se apresenta até aqui. Uma maneira de introduzir uma interação entre os sistemas, é um acoplamento spin-órbita do tipo  $\sigma_z$ . Neste caso o Hamiltoniano ainda é diagonal na base de spin, introduzindo apenas um índice de spin no sistema

$$H_{n\uparrow}|\psi_{n\uparrow}\rangle = E_{n\uparrow}|\psi_{n\uparrow}\rangle, \quad H_{n\downarrow}|\psi_{n\downarrow}\rangle = E_{n\downarrow}|\psi_{n\downarrow}\rangle, \quad (3.2.1)$$

e a classificação de Chern ainda é válida  $C = C_\uparrow + C_\downarrow$ .

Agora, consideramos um sistema não magnético (no caso de Haldane é equivalente a fazer  $t_2 = 0$ ). Os termos diagonais do acoplamento spin-órbita (SOC) são da forma  $[(\partial_x V)p_y - (\partial_y V)p_x]s_z$  que preserva a simetria de reversão temporal, já que  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{s}$  são ímpares sob esta operação. Dessa forma, se o sistema de spin  $\uparrow$  possuir um número de Chern  $C_\uparrow$ , seu par deve obedecer  $C_\downarrow = -C_\uparrow$ , a fim de preservar o número de Chern total nulo

$$C = C_\uparrow + C_\downarrow = 0. \quad (3.2.2)$$

Uma representação deste sistema é mostrada na Fig. 3.2.1, onde vêem-se pares de centros de Wannier se deslocando em sentidos opostos, representando os sistemas com  $(C_\uparrow, C_\downarrow) = (1, -1)$ .

Suponha agora sistemas como aqueles descritos no parágrafo anterior com números de

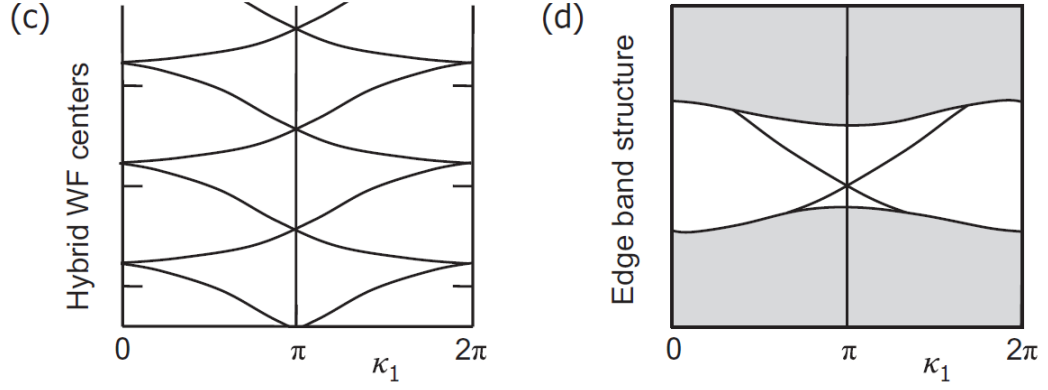


Figura 3.2.1: Representação dos centros de carga de Wannier (esquerda) e da dispersão eletrônica, (direita) como função do vetor de onda cristalino  $\kappa_1$ , em um sistema com  $C_{\uparrow,\downarrow} = \pm 1$ . Figura modificada de Vanderbilt [9].

Chern parciais  $C_{\uparrow} = \{0, 1, 2, 3\}$ , representados no painel da esquerda da Fig. 3.2.2, onde os centros de Wannier avançam de zero, um, dois e três parâmetros de rede respectivamente. No painel da direita, tem-se os mesmos sistemas com a inclusão do acoplamento spin-órbita diagonal, induzindo a quebra de degenerescência dos níveis de spin em alguns pontos do espectro dos painéis (g) e (h). Entretanto nota-se que as degenerescências nos pontos  $0, \pi$  e  $2\pi$  sobrevivem a esse processo. De fato, esses pontos são invariantes sob reversão temporal, pois  $-k = k + 2\pi$  neste caso, e o teorema de Kramers garante que o sistema é degenerado nestes pontos. Como o acoplamento spin-órbita não quebra essa simetria ela deve estar presente no espectro e uma nova característica topológica é associada ao sistema. Ao observar a evolução dos centros de Wannier, nota-se que aqueles do painel (e) podem ser deformados continuamente, sem que nenhum “gap” se feche ou se abra, no painel (g). Ou seja, um sistema com número de Chern parcial  $C_{\uparrow} = 0$  é topologicamente idêntico ao sistema com  $C_{\uparrow} = 2$ , e o mesmo é válido para os painéis (f) e (g) com  $C = 1$  e  $C = 3$ . Isso significa que o SOC transforma o sistema, sendo distinguíveis por inteiros pares e ímpares.

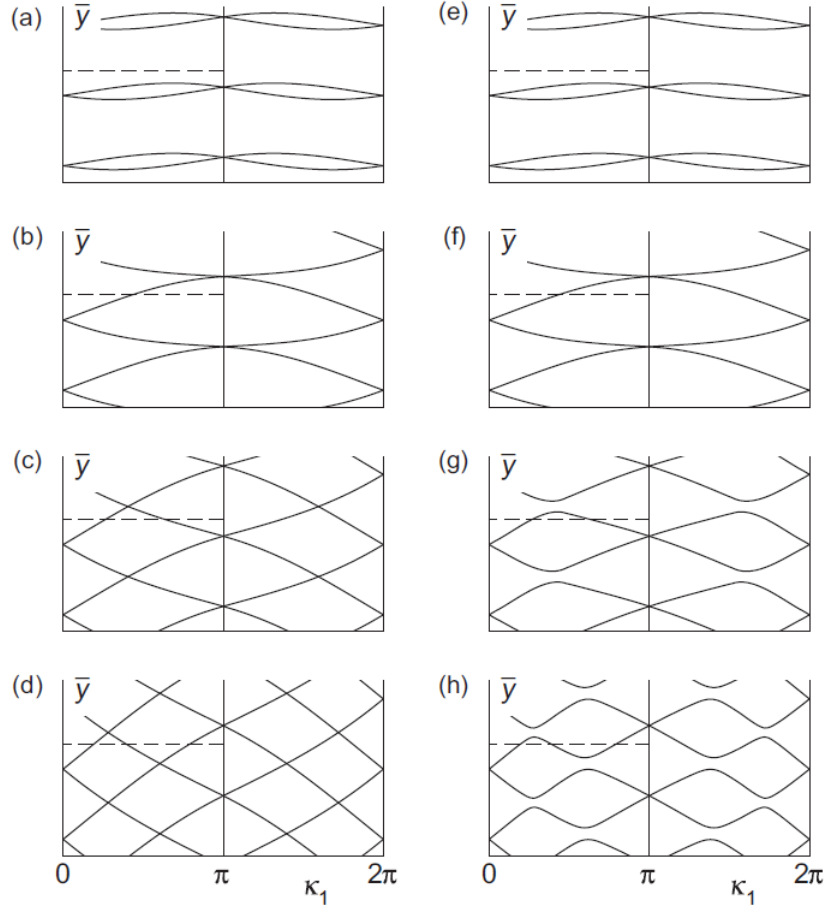


Figura 3.2.2: Representação dos centros de Wannier como função de  $\kappa_1$ , para sistemas com  $C = \{0, 1, 2, 3\}$  (de cima para baixo) sem SOC (esquerda) e com SOC (direita). Figura modificada de Vanderbilt [9].

### 3.2.1 O Modelo de Kane e Mele

A fim de ilustrar um isolante cristalino que exibe a fase topológica  $\mathbb{Z}_2$ , Kane e Mele [3] construíram um modelo eletrônico de spin 1/2, cujos setores de spin “up” e “down” são descritos por pares complexo-conjugados de Hamiltonianos de Haldane, com interação spin-órbita [37]

$$H = \left( \frac{\Delta}{2} \sum_{i\alpha} (-1)^{\tau_i} c_{i,\alpha}^\dagger c_{i,\alpha} + t \sum_{\langle ij \rangle, \alpha} c_{i,\alpha}^\dagger c_{j,\alpha} + i\lambda_{\text{SO}} \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle, \alpha\beta} c_{i,\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta}^z c_{j,\beta} \right) + \text{h.c.} \quad (3.2.3)$$

Os primeiros dois termos são idênticos ao modelo de Haldane, com a inclusão do índice de spin  $\alpha$  em cada operador de segunda quantização. O terceiro termo é também análogo à sua versão de Haldane, mas sua amplitude é renomeada para  $\lambda_{\text{SO}}$  para enfatizar a dependência de spin  $\sigma_{\alpha\beta}^z$ . Neste modelo trataremos apenas o caso mais simples do acoplamento spin-órbita, tomando-o somente na direção  $\hat{z}$ . Entretanto, como discutido na seção anterior, a fase topológica pode ser acessada a partir de um acoplamento com simetria  $\text{SU}(2)$ , já que

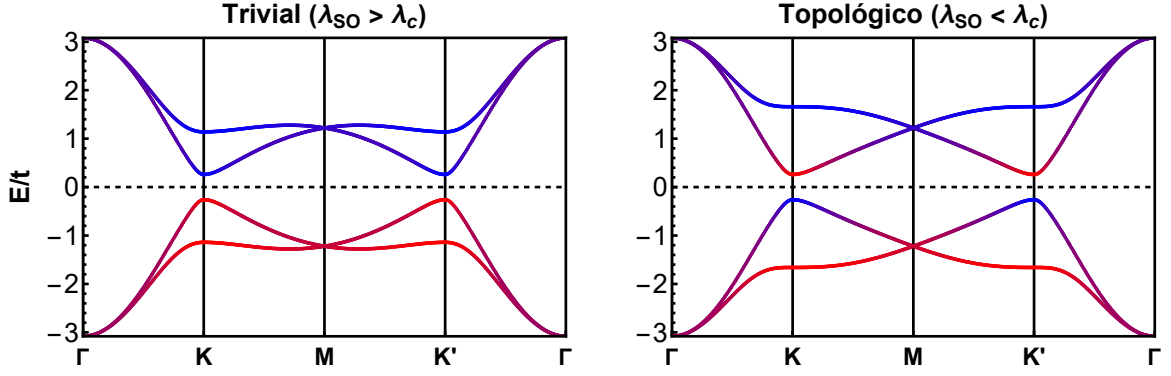


Figura 3.2.3: Dispersões eletrônicas das fases trivial (esquerda) e topológica (direita) do modelo de Kane e Mele. As cores indicam o caráter de sub-rede das bandas, azul ou vermelha, quando a contribuição para a função de onda está localizada em uma delas, e roxo quando há uma mistura.

a simetria de reversão temporal não é quebrada pelo acoplamento spin-órbita.

Novamente, a transformada de Fourier dos operadores de segunda quantização, nos leva ao espaço recíproco

$$c_{i,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} c_{\mathbf{k},\alpha}. \quad (3.2.4)$$

Como o modelo de Kane-Mele corresponde a duas cópias do Hamiltoniano de Haldane, ele assume uma forma simples no espaço  $\mathbf{k}$ , na base de spin

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H_{\text{Hal}}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & H_{\text{Hal}}^*(-\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (3.2.5)$$

Devido à presença da simetria de reversão temporal, as energias se apresentam simétricas nos pontos  $\mathbf{K}, \mathbf{K}'$  em qualquer configuração de parâmetros, em contraste com o modelo de Haldane

$$E_{\pm,\sigma}(\mathbf{K}) = E_{\pm,-\sigma}(\mathbf{K}') = \pm (3\sqrt{3}\lambda_{\text{SO}} - \sigma\Delta), \quad (3.2.6)$$

e há um “gap” de  $6\sqrt{3}\lambda_{\text{SO}} - 2\Delta$  nestes pontos. No valor crítico  $\lambda_{\text{SO}} = -\Delta/3\sqrt{3} \equiv \lambda_c$  uma fase semimetálica surge no espectro.

O caráter topológico é analisado de maneira semelhante ao modelo de Haldane:

1. Para  $\lambda_{\text{SO}} > \lambda_c$  o sistema possui topologia trivial e o caráter das bandas permanece o mesmo em toda BZ.
2. Para  $\lambda_{\text{SO}} < \lambda_c$ , o “gap” do sistema reabre, mas a dispersão apresenta bandas com caráter de sub-rede invertido em relação ao ponto  $\Gamma$ , evidenciado pelas cores na Fig. 3.2.3.

Quando o modelo conserva o spin na direção  $\hat{z}$ , a topologia do sistema pode ser determinada através dos números de Chern parciais, associando  $(C_{\uparrow}, C_{\downarrow})$ , calculados à partir da

Eq. (3.1.8), às bandas ocupadas  $E_{-, \uparrow}$  e  $E_{-, \downarrow}$ , como função de  $\lambda_{\text{SO}}$ . Na configuração trivial  $\lambda_{\text{SO}} > \lambda_c$ , os números de Chern parciais são  $C_{\uparrow} = C_{\downarrow} = 0$ , enquanto que para  $\lambda_{\text{SO}} < \lambda_c$ , seguindo o caráter de inversão do espectro eletrônico,  $C_{\uparrow} = -C_{\downarrow} = 1$ . Em ambos os casos, o número de Chern total é nulo, mas a diferença [38, 39]

$$\nu = \frac{1}{2} (C_{\uparrow} - C_{\downarrow}) \mod 2. \quad (3.2.7)$$

define uma quantidade, dita de classe  $\mathbb{Z}_2$  (grupo dos inteiros mod 2), que se mantém invariante a menos que o sistema passe por uma fase semimetálica com fechamento do “gap”.

Realizando a transformada de Fourier em apenas uma das direções espaciais

$$c_{\mathbf{r}_i, \alpha} \equiv c_{(x, j), \alpha} = \frac{1}{\sqrt{N_x}} \sum_{q_x} e^{-iq_x x} c_{(q_x, j), \alpha}, \quad (3.2.8)$$

onde  $j$  é o índice de rede na direção  $y$ , e  $N_x$  o número de sítios na direção  $\hat{x}$ , o caráter não trivial se manifesta no espectro de sistema finito do modelo, mostrado na Fig. 3.2.4. Nele, vêem-se pares de estados de superfície, protegidos contra desordem não magnética pela simetria de reversão temporal, atravessando o “gap” de energia do “bulk”, formando a estrutura conhecida como cone de Dirac em torno do ponto  $\mathbf{K}$ . Ao considerar o deslocamento dos centros de carga de Wannier, para cada avanço de uma célula unitária de um centro, existe outro estado com spin oposto que avança no sentido contrário, resultando em uma corrente de carga nula, mas a polarização de spin leva a uma corrente de spin não nula e ao efeito spin Hall quantizado, no qual a direção de propagação eletrônica é diretamente relacionada com sua projeção de spin.

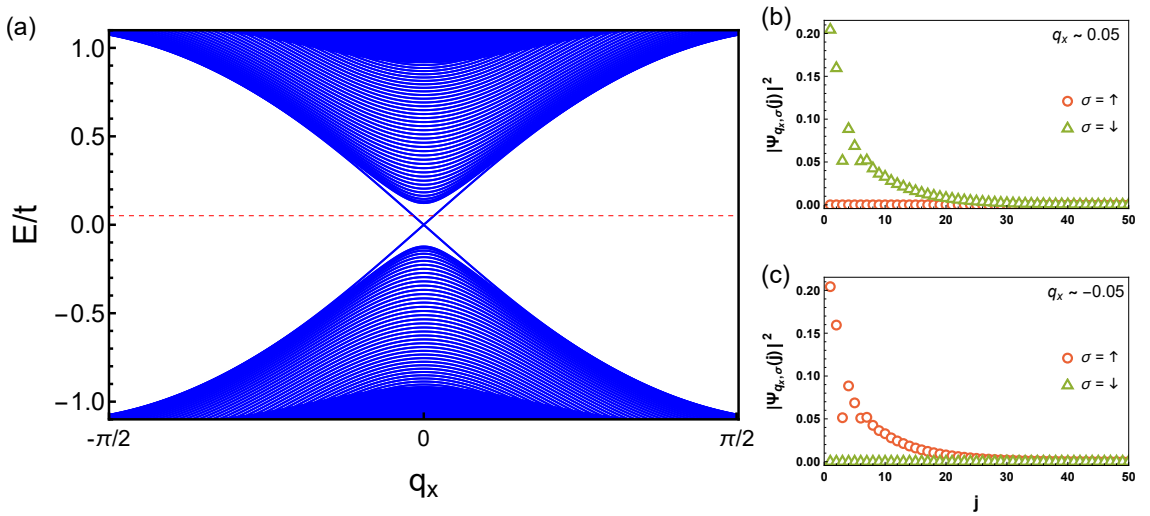


Figura 3.2.4: Representação do espectro de sistema finito do modelo de Kane-Mele. A dispersão eletrônica (a) mostra os estados de “bulk” isolantes e estados de superfície condutores. É mostrado o caráter espacial dos estados de superfície (b, c) separados em projeções de spin.

### 3.2.2 Definição do Invariante $\mathbb{Z}_2$

A classificação topológica  $\mathbb{Z}_2$  pode ser definida para um sistema genérico, ao retomarmos o conceito de que um número de Chern não nulo, necessariamente implica em uma obstrução para a definição contínua da fase de Berry na BZ. No caso dos isolantes topológicos  $C$  é sempre nulo, permitindo que as funções sempre sejam continuamente definidas. No entanto, ao impor a restrição da reversão temporal sobre as funções de Bloch

$$|u_n(-\mathbf{k})\rangle = T|u_n(\mathbf{k})\rangle \quad (3.2.9)$$

onde  $n$  é o índice de banda e  $I, II$  indicam os pares de reversão temporal, um invariante  $\mathbb{Z}_2$  não nulo se manifesta com essa mesma obstrução, mas apenas na *metade* da BZ [4]. O invariante  $\mathbb{Z}_2$  pode ser determinado a partir da diferença entre a fase de Berry calculada pela integral de linha da conexão ao longo da borda da BZ e do fluxo da curvatura na superfície formada por ela

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[ \oint_{\partial BZ_{1/2}} \mathbf{A}(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{l} - \int_{BZ_{1/2}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{k} \right] \mod 2, \quad (3.2.10)$$

onde o caminho de integração é tomado como a metade da BZ. A condição mod 2 na equação acima, vem da distinção topológica em múltiplos pares ou ímpares na presença do acoplamento spin-órbita, como mostrado na Fig. 3.2.2.

Uma solução numérica para a Eq. (3.2.10) é proposta por Fukui *et al.* [34], ao considerar metade da BZ  $\mathcal{B}_{1/2}^-$ , e diagonalizar numericamente o sistema somente nesta região. A reversão temporal é automaticamente satisfeita pelo sistema quando a Eq. (3.2.9) é utilizada para definir os autoestados na região complementar  $\mathcal{B}_{1/2}^+$ . Por outro lado, nos pontos de alta simetria, os autoestados, degenerados em pares de Kramers, devem satisfazer

$$|u_{2n}(\mathbf{K})\rangle = T|u_{2n-1}(\mathbf{K})\rangle. \quad (3.2.11)$$

Assim, a forma discreta da Eq. (3.2.10) é escrita como

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[ \sum_{k_l \in \partial \mathcal{B}_{1/2}^-} A_x(k_l) - \sum_{k_l \in \mathcal{B}_{1/2}^-} F_{xy}(k_l) \right] \mod 2, \quad (3.2.12)$$

onde  $A_x(k_l)$  e  $F_{xy}(k_l)$  são definidas nas Eqs. (2.4.28) e (2.4.29), respectivamente.

## 3.3 Os Half-Heuslers e sua Topologia

Os Half-Heuslers (HHs) compõem uma classe de materiais extremamente diversa, que vem atraindo a atenção pela possibilidade da existência de uma fase topológica em diversos

compostos [22, 23, 40]. Eles pertencem à classe de semicondutores ternários, constituídos de uma estrutura covalente  $(YZ)^{n-}$  disposta em uma blenda de zinco, preenchida com íons  $X^{n+}$ , geralmente compostos de terras raras ou metais de transição, ocupando uma FCC deslocada de meio parâmetro de rede em relação à primeira. Quando combinados, formam o HH designado XYZ, como mostrado na Fig. 3.3.1.

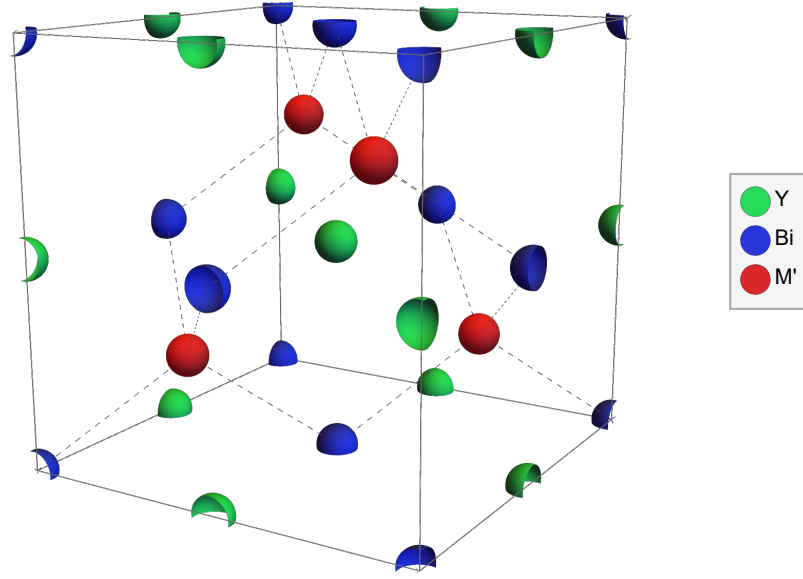


Figura 3.3.1: Representação esquemática da estrutura cristalina de um HH.

As características cristalinas e eletrônicas dos HHs se assemelham às dos compostos HgTe e CdTe, conhecidos na área da topologia. Assim como os modelos vistos no Cap. 3, o ordenamento de energia das bandas desses compostos em pontos específicos da BZ determina a sua topologia. Nesse caso, trata-se do ponto  $\Gamma^1$

$$(-1)^\nu = \text{sign} \left[ E_\Gamma(\Gamma^6) - E_\Gamma(\Gamma^8) \right], \quad (3.3.1)$$

onde  $\Gamma^6$  e  $\Gamma^8$  são as representações irredutíveis do grupo de simetria cúbica das bandas do composto próximo à  $E_F$  (discutidas com mais detalhes no Cap. 5). Se a energia das bandas  $\Gamma^6$  se encontra abaixo da  $\Gamma^8$  elas se encontram invertidas e a fase topológica é realizada. Acredita-se que esta inversão é realizada nos semicondutores ternários pela correção relativística da massa dos elétrons no orbital 6s de elementos pesados [43, 44], fazendo com que a banda  $\Gamma^6$ , composta de orbitais s, se apresente abaixo da  $\Gamma^8$ .

Estudos recentes apontam os HHs de elementos pesados como o YPtBi como sendo

<sup>1</sup>Esta equação é análoga às mostradas em [41, 42]

um semimetal, apresentando a inversão de bandas característica de uma fase topológica [23, 41, 45]. Já o YPdBi se apresenta um pouco mais elusivo. A energia das bandas se encontra próximo ao limiar de transição de fase topológica [22, 46]. Dessa forma, algumas referências o apontam como um isolante topológico [47] e outras o colocam no regime trivial [21, 48]. Entretanto, o seu caráter de inversão de bandas é sempre menor do que o composto de Pt e para este trabalho vamos considerá-lo um isolante trivial.



## Capítulo 4

# Um Modelo Simples da Interação entre Momentos Localizados e Estados de Superfície

A fim de estudar o comportamento de momentos localizados em isolantes topológicos (TI), introduzimos impurezas de spin 1/2 no modelo de Kane e Mele posicionadas na metade da distância entre um sítio  $A$  e um sítio  $B$ , tais impurezas são ditas intersticiais. Considerando a interação da impureza com um sítio  $\tau$ , seu acoplamento com os elétrons de banda é dado pelo modelo de Anderson [13]

$$H_A = \sum_{\alpha} E_d d_{i_0\alpha}^{\dagger} d_{i_0\alpha} + U d_{i_0\uparrow}^{\dagger} d_{i_0\uparrow} d_{i_0\downarrow}^{\dagger} d_{i_0\downarrow} + \sum_{\tau\alpha} \left( V_{i_0,i,\tau} c_{i\tau\alpha}^{\dagger} d_{i_0\alpha} + \text{h.c.} \right), \quad (4.0.1)$$

onde  $d_{i_0\alpha}^{\dagger}$  cria um momento localizado de spin 1/2 e projeção  $\alpha$ , na posição intersticial  $i_0$ ,  $c_{i\tau\alpha}^{\dagger}$  cria um elétron de condução na célula unitária  $i$  e sítio  $\tau$ ,  $E_d$  é a energia do orbital dos momentos localizados,  $U$  o potencial coulombiano e  $V_{i_0,i,\tau}$  a amplitude de hibridização entre os elétrons de banda e o orbital do momento localizado. Através da transformação de Schrieffer-Wolf [49], a Eq. (4.0.1) pode ser escrita com uma forma semelhante ao modelo de Kondo

$$H_K = \sum_{\tau\alpha\beta} J_K^{\tau} \mathbf{S}_d \cdot \left[ c_{i\tau\alpha}^{\dagger} \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} c_{i\tau\beta} \right], \quad (4.0.2)$$

$$J_K^{\tau} = V_{i_0,i,\tau}^2 \left[ \frac{1}{E_d + U} - \frac{1}{E_d} \right], \quad (4.0.3)$$

onde  $\mathbf{S}_d$  são os operadores de spin do momento localizado e  $\boldsymbol{\sigma}$  são as matrizes de Pauli.

O “gap” isolante no “bulk” do sistema suprime o efeito Kondo, por isso será útil escrever os operadores de segunda quantização em contribuições de “bulk” e superfície

separadamente

$$c_{i\tau\sigma} = c_{\{x,j\}\tau\sigma} = \sum_{q_x} \frac{e^{-iq_x x}}{\sqrt{N_x}} \Psi_{q_x\tau\sigma}(j) c_{q_x j\tau\sigma}^{(s)} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}}{\sqrt{N_x N_y}} \Phi_{\mathbf{k}\tau\sigma} c_{\mathbf{k}\tau\sigma}^{(b)}, \quad (4.0.4)$$

onde  $\Psi_{q_x\tau\sigma}(j)$ ,  $\Phi_{\mathbf{k}\tau\sigma}$  são as funções de onda dos estados de superfície e “bulk”, respectivamente, obtidos a partir da diagonalização do modelo semi-infinito de Kane e Mele [37],  $j$  um índice discreto que representa a posição de um sítio na direção perpendicular à superfície, e  $N_\mu$  é o número de sítios da rede na direção  $\mu = x, y$ . No primeiro termo da Eq. (4.0.4), a transformada de Fourier é feita somente na direção paralela à superfície e as funções de onda são escritas como função do índice  $j$ . Substituindo a Eq. (4.0.4) na Eq. (4.0.2) e mantendo apenas a contribuição de superfície, obtemos

$$H_K^\tau(j) = \mathbf{S}_d \cdot \left[ \sum_{q_x q'_x \alpha \beta} F_{q_x q'_x \alpha \beta}^\tau(j) c_{q_x \tau \alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha \beta} c_{q'_x \tau \beta} \right], \quad (4.0.5)$$

$$F_{q_x q'_x \alpha \beta}^\tau(j) = \frac{J_K^\tau}{N_x} \Psi_{q_x \tau \alpha}^*(j) \Psi_{q'_x \tau \beta}(j). \quad (4.0.6)$$

Agora, a constante de acoplamento  $F_{q_x q'_x \alpha \beta}^\tau(j)$  herda a dependência espacial dos estados de superfície.

Na Seção 3.2.1, vimos que a projeção de spin dos estados de superfície está diretamente relacionada com a direção da sua propagação e, portanto, toda a interação que induz uma troca de spin, a energia constante (por exemplo a linha vermelha da Fig. 3.2.4a), deve necessariamente inverter a direção do momento cristalino  $q_x$ . Dessa forma, as duas únicas possibilidades de espalhamento de um elétron na impureza serão da forma

$$(q_x, \sigma) \longrightarrow (-q_x, -\sigma), \quad \text{ou} \quad (q_x, \sigma) \longrightarrow (q_x, \sigma), \quad (4.0.7)$$

o que nos permite simplificar a Eq. (4.0.5)

$$H_K^\tau = F_z^\tau(j) S_d^z(j) \left[ c_{q_x \tau \uparrow}^\dagger c_{q_x \tau \uparrow} - c_{-q_x \tau \downarrow}^\dagger c_{-q_x \tau \downarrow} \right] + F_\perp^\tau(j) \left[ S_d^+(j) c_{-q_x \tau \downarrow}^\dagger c_{q_x \tau \uparrow} + S_d^-(j) c_{q_x \tau \uparrow}^\dagger c_{-q_x \tau \downarrow} \right], \quad (4.0.8)$$

onde a propriedade de reversão temporal das funções de onda,  $T\Psi_{q_x \tau \alpha}(j) = \Psi_{-q_x \tau -\alpha}^*(j)$  é utilizada a fim de definir as componentes paralela e transversal da constante de acoplamento

$$F_z^\tau(j) = F_{q_x q_x \uparrow \uparrow}^\tau(j), \quad F_\perp^\tau(j) = F_{q_x, -q_x \uparrow \downarrow}^\tau(j). \quad (4.0.9)$$

Para ver o resultado desta interação, a Fig. 4.0.1 mostra o gráfico das constantes de acoplamento transversal e paralela como função de  $j$ , onde assumimos um acoplamento idêntico da impureza com ambas as sub-redes. Nota-se o comportamento exponencial

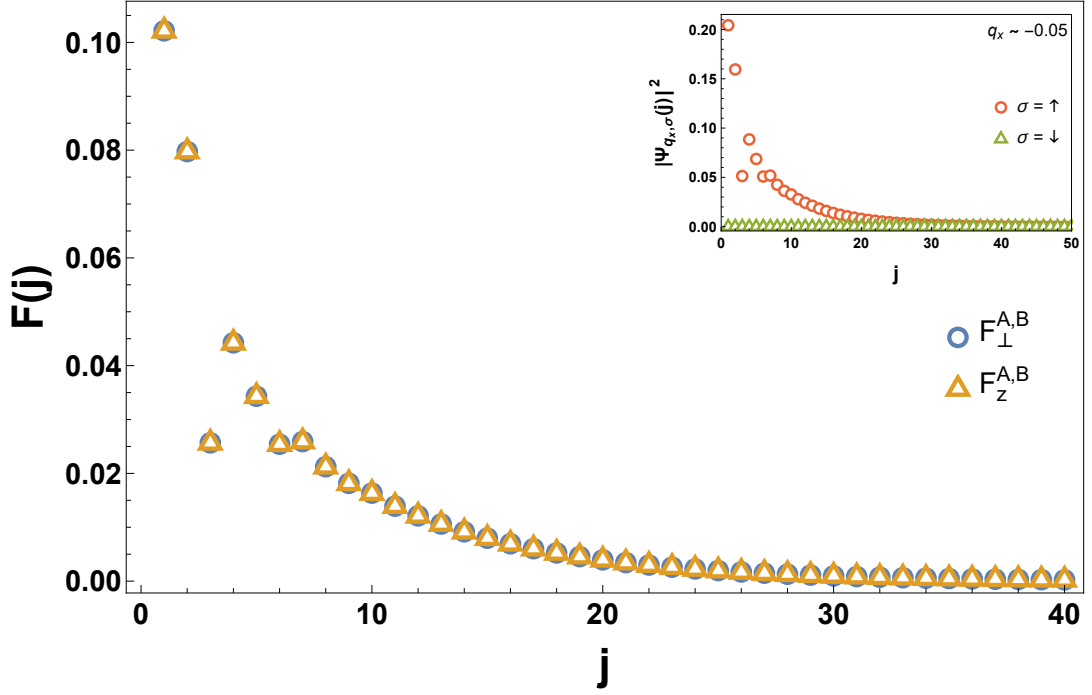


Figura 4.0.1: Constante de acoplamento efetivo (em unidades de  $J_K/N_x$ ), nas direções paralela e perpendicular, em função do índice espacial  $j$ . O detalhe mostra a característica espacial de um estado de superfície. Ambos os dados foram obtidos com  $\lambda_{SO} = 0.1t$  e  $\lambda_v = 0.4t$ .

característico destas funções conforme se adentra o material, uma característica herdada dos estados de superfície topológicos do modelo, com contribuições idênticas das sub-redes. Se os estados topológicos não estão presentes, o processo é restrito à interação com estados de “bulk” preenchidos, que não resulta em efeito Kondo devido à presença do “gap”.

## Capítulo 5

# Modelo Microscópico para os Half-Heuslers

Perto do nível de Fermi ( $E_F$ ), as contribuições principais para a estrutura de bandas dos HHs vem de uma combinação de orbitais Bi- $s$ , Bi- $p$ , Pt/Pd- $s$ , Pt/Pd- $d$  e Y- $d$ <sup>1</sup> [10, 42], fortemente influenciados pelo acoplamento spin-órbita e hibridização  $p-d$ . Os cinco orbitais  $d$  podem ser classificados em dois grupos: um dubleto  $e_g = d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  cuja maior amplitude orbital se encontra ao longo dos eixos  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ , e  $t_{2g} = d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  com maior amplitude entre os eixos. Por conta da simetria local tetraédrica, mostrada na Fig. 5.0.1, os orbitais que apontam ao longo dos eixos ( $e_g$ ) possuem sobreposição mínima com as funções de onda associadas aos átomos vizinhos, consequentemente a interação eletroestática do dubleto  $e_g$  com seus vizinhos é menor do que a do tripleto  $t_{2g}$ , diminuindo a sua energia e fazendo com que somente os orbitais  $t_{2g}$  participem das bandas próximas à  $E_F$ . Combinados, esses efeitos produzem, no ponto  $\Gamma$ , bandas identificadas pelas representações irredutíveis do grupo de simetria cúbica  $\Gamma^6$  e  $\Gamma^7$ , dois dubletos com  $J = 1/2$  e um quadrupletto  $\Gamma^8$  com  $J = 3/2$ .

Um modelo “tight-binding” é utilizado para parametrizar as bandas eletrônicas. Neste, o Hamiltoniano é escrito em termos de uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) centrados nas posições dos sítios da rede cristalina

$$V_{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i} = \langle j_1 m_1 | H | j_2 m_2 \rangle, \quad (5.0.1)$$

onde  $|l_i, m_i\rangle$  representam orbitais centrados em duas posições  $\mathbf{r}_i$ ,  $i = \{1, 2\}$ . Para implementar os “hoppings” no método LCAO seguindo o método de Slater e Koster [11], aplica-se uma rotação nos orbitais a fim de alinhar o eixo  $z$ , no qual é definido as projeções

---

<sup>1</sup>A contribuição orbital do Y é menor do que Pt e Bi nas bandas próximas a  $E_F$

$m_i$ , com o sistema  $\mathcal{O}'$  cujo o eixo  $z'$  é alinhado com a reta que une dois sítios vizinhos

$$|j, m\rangle = \sum_{m'} D_{m', m}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) |j, m'\rangle. \quad (5.0.2)$$

A rotação dos índices de momento angular é implementada pelas matrizes de Wigner [29] onde  $\alpha, \beta, \gamma$  são os ângulos de Euler convencionais, necessários para rodar os eixos  $\mathcal{O}$  ao sistema  $\mathcal{O}'$ . Em seguida, é feita a aproximação de dois centros no elemento de matriz do Hamiltoniano, no qual o momento angular na direção  $z'$  é conservado [12]

$$\langle l_1, m'_1 | H | l_2, m'_2 \rangle \approx \langle l_1, m'_1 | H | l_2, m'_1 \rangle \delta_{m'_1 m'_2}. \quad (5.0.3)$$

Portanto, os “hoppings” são escritos como

$$V_{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i} = \sum_{m'} (j_1 j_2 m') \left( D_{m' m_1}^{(j_1)}(\alpha, \beta, \gamma) \right)^* D_{m' m_2}^{(j_2)}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (5.0.4)$$

onde  $(j_1 j_2 m')$  é a uma notação simplificada para a integral de energia

$$(j_1 j_2 m') = \langle j_1 m' | H | j_2 m' \rangle \quad (5.0.5)$$

entre os dois orbitais centrados em  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_j$ . A componente do momento angular na direção da ligação  $m' = (0, 1, 2 \dots)$  é usualmente denotado  $(\sigma, \pi, \delta \dots)$ , seguindo a nomenclatura de ligações moleculares.

O Hamiltoniano em segunda quantização se escreve [10]

$$H = \sum_{i\alpha} E^{s,p,d} c_{i\alpha}^\dagger c_{i\alpha} + \sum_{\langle ij \rangle} \left( V_{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha} + \text{h.c.} \right) + H_{\text{SOC}}, \quad (5.0.6)$$

onde  $c_{i\alpha}^\dagger$  cria um elétron na posição  $\mathbf{r}_i$  com spin  $\alpha$ , e  $E^{s,p,d}$  são as energias “on-site” dos elétrons. Os termos de “hopping” são calculados à partir da geometria tetraédrica em torno do sítio do Pt/Pd. O acoplamento spin-órbita do sistema é introduzido no termo  $H_{\text{SOC}}$  nos sítios do Pt e Bi [42]

$$H_{\text{SOC}} = \Delta \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (5.0.7)$$

com  $\Delta$  um parâmetro livre.

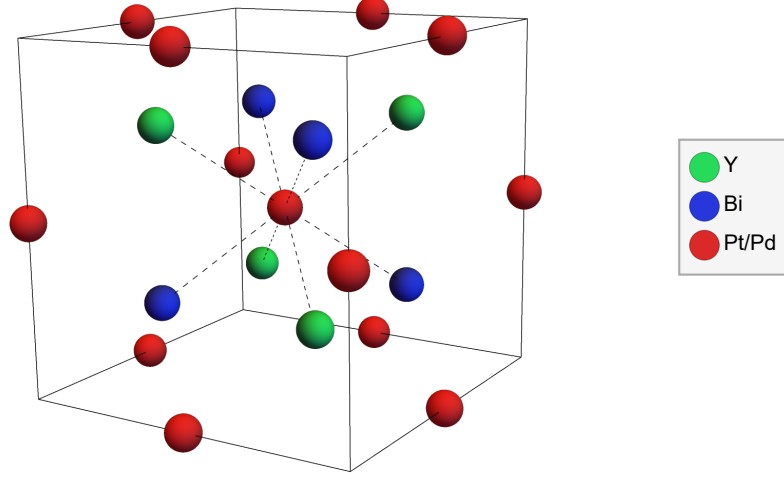


Figura 5.0.1: Geometria tetraédrica em torno de um sítio de Pt/Pd.

O Hamiltoniano é diagonalizado pela transformada de Fourier dos operadores de segunda quantização

$$c_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} c_{\mathbf{k}} \quad (5.0.8)$$

e definindo  $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + \mathbf{b}_n$ , com  $\mathbf{b}_n$  ( $n = 1, \dots, 8$ ) os vetores que ligam um sítio ao seu primeiro vizinho, o Hamiltoniano no espaço recíproco será

$$H(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E^{s,p,d} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V(\mathbf{k}) + \text{h.c.}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + H_{\text{SOC}}, \quad (5.0.9)$$

$$V(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{b}_n} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}_n} V_{\mathbf{b}_n}. \quad (5.0.10)$$

Os espectros dos compostos YPtBi e YPdBi são mostrados na Fig. 5.0.2, obtidos à partir da diagonalização do Hamiltoniano da Eq. (5.0.9) e ajustados, utilizando os parâmetros de energia, “hoppings” e amplitude do acoplamento spin-órbita, aos cálculos numéricos de Al-Sawai *et al.* [41]. A dispersão do YPdBi é característica de um isolante trivial com um “gap” de aproximadamente 0.3 eV, pois o estado  $\Gamma^6$  está acima do  $\Gamma^8$  no ponto  $\Gamma$ . Já no YPtBi a situação se inverte e o espectro apresenta o fenômeno de inversão de bandas, mas a degenerescência de  $\Gamma^8$  no ponto  $\Gamma$  da BZ torna o sistema semimetálico.

A fase topológica de ambos os compostos é novamente confirmada pelo espectro de sistema finito na direção  $\hat{z}$  e condições periódicas nas direções  $\hat{x}, \hat{y}$ , obtido a partir da transformada de Fourier parcial dos operadores de segunda quantização

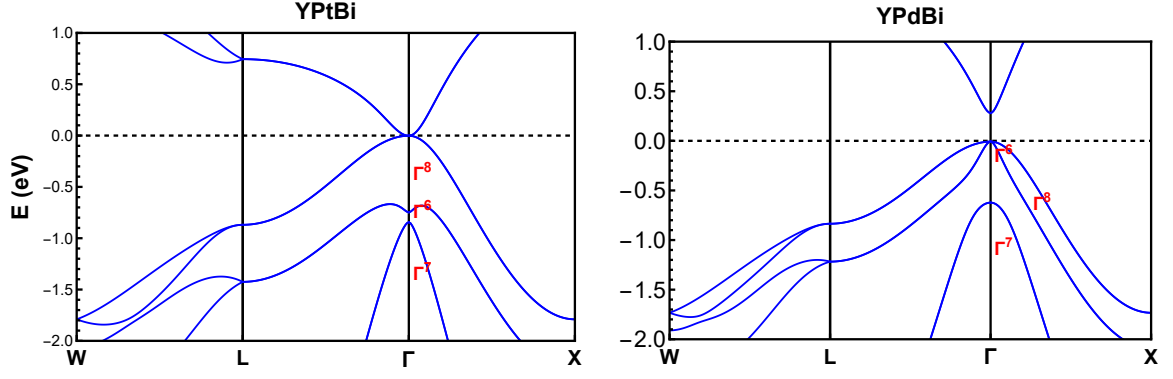


Figura 5.0.2: Espectro eletrônico dos compostos YPtBi e YPdBi.

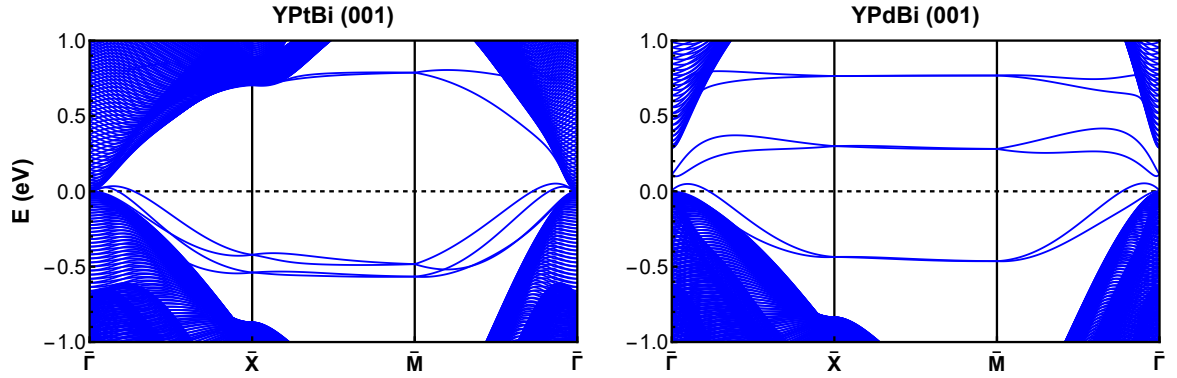


Figura 5.0.3: Espectro de sistema finito dos compostos YPtBi e YPdBi.

$$c_i = c_{x,y,z} = \frac{1}{\sqrt{N_\perp}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_i} c_{\mathbf{k}_\perp, z}, \quad (5.0.11)$$

onde  $N_\perp$  é o número de sítios na direção perpendicular à superfície. O resultado é mostrado na Fig. 5.0.3, onde uma dispersão totalmente “gapeada” é observada para o composto YPdBi, mas um “gap” no YPtBi não é imediatamente identificado dada a dispersão semimetálica. Uma deformação uniaxial na direção [111] [21, 22] de 3% do seu valor original, é capaz de quebrar a simetria cúbica do cristal e um “gap” aparece entre as bandas  $\Gamma^8$ . No modelo da Eq. (5.0.6), isso é feito modificando o “hopping”  $t_{(1,1,1)}$  e a dispersão do YPtBi na presença da deformação, mostrada na Fig. 5.0.4, exhibe estados de superfície que surgem da banda de valência e outros da banda de condução, que se interceptam nos pontos de alta simetria da BZ ( $\bar{X}, \bar{M}$ ), o mesmo comportamento dos estados de superfície topológicos do modelo de Kane e Mele, mostrados na Fig. 3.2.4a. Deve-se notar que esse cruzamento não ocorre no caso do YPdBi, o que mostra que os estados de superfície desse composto não são topológicos.

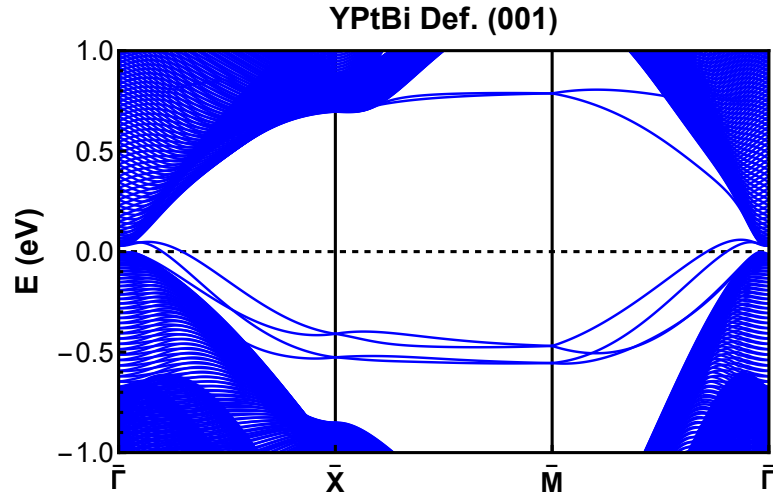


Figura 5.0.4: Espectro de sistema finito do composto YPtBi na presença da deformação uniaxial.

Este procedimento também nos permite obter a dependência espacial e o caráter orbital dos estados de superfície. A Fig. 5.0.5 mostra o módulo ao quadrado da função de onda de um dos estados topológicos como função da distância perpendicular à superfície ( $j$ ) no composto YPtBi, exibindo a característica exponencial assim como no caso do modelo de Kane e Mele, mas com uma maior localização nos sítios próximos à superfície.

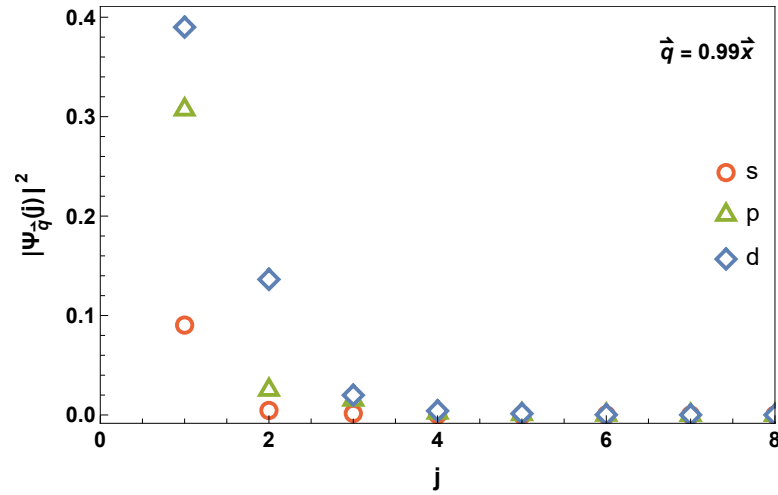


Figura 5.0.5: Módulo ao quadrado da função de onda dos estados de superfície em termos da distância perpendicular à superfície separado pelo seu conteúdo orbital.



## Capítulo 6

# Acoplamento de Íons Magnéticos Complexos com Elétrons de Condução

No Cap. 4, foi mostrado como um momento magnético de spin  $1/2$  se acopla com os elétrons de banda do modelo de Kane-Mele a partir de um modelo de impureza única de Anderson. Nesse contexto, os operadores de segunda quantização agindo no orbital ocupado por um elétron dos momentos localizados aniquilam um elétron, deixando um estado vacante singlete  $d_\sigma|\sigma\rangle = |0\rangle$ , e no processo pode-se recriar o estado  $d_\sigma^\dagger|0\rangle = |\sigma'\rangle$  seguindo a Eq. (4.0.2), transferindo o spin  $\sigma - \sigma'$  para os elétrons de condução. Se estamos interessados em analisar a resposta de EPR das impurezas de  $\text{Nd}^{3+}$  no meio cristalino dos HHs, é necessário considerar a transferência de elétrons entre a configuração  $4f^3$  do íon  $\text{Nd}^{3+}$  e os estados das bandas de condução do cristal. Entretanto, os processos  $4f^3 \rightleftharpoons 4f^2$  e  $4f^3 \rightleftharpoons 4f^4$ , por envolverem configurações de muitos elétrons em todos os estados, são mais complexos e o efeito da ação dos operadores de segunda quantização não é mais tão simples. Ao cabo, queremos obter em teoria de perturbação de segunda ordem, como na transformação de Schrieffer-Wolff, um Hamiltoniano efetivo análogo ao Hamiltoniano Kondo, que descreva os canais de espalhamento dos elétrons de condução pela impureza magnética com todas as possíveis transferências de momento angular entre eles. Isso será feito a partir de uma formulação desenvolvida por Hirst [14] construída em termos de tensores esféricos irredutíveis atuando tanto no multipletto da impureza magnética quanto nos estados dos elétrons de condução. Seguindo a nomenclatura de Hirst, vamos chamar esse Hamiltoniano efetivo de acoplamento  $k - f$ . Este capítulo será dedicado ao desenvolvimento deste formalismo.

## 6.1 Notação de momento angular

Vamos primeiramente introduzir a notação e algumas propriedades que serão extensivamente utilizadas. Primeiramente, definimos os coeficientes de Clebsch-Gordan (CG) [50], que expressam os coeficientes de expansão na soma de dois momentos angulares  $j_1$  e  $j_2$  para obtermos o momento angular total  $j_3 \in \{|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2\}$

$$|j_1 j_2; j_3 m_3\rangle = \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1 j_2; j_3 m_3 \rangle |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle. \quad (6.1.1)$$

Os coeficientes de CG são definidos como

$$C_{m_1, m_2, m_3}^{j_1, j_2, j_3} \equiv \frac{(-1)^{2j_2}}{\sqrt{[j_1]}} \langle j_3 m_3; j_2 m_2 | j_3 j_2; j_1 m_1 \rangle, \quad (6.1.2)$$

$$[j] = 2j + 1. \quad (6.1.3)$$

Também é conveniente definir os símbolos  $3j$  de Wigner, dados por

$$C_{m_1, m_2, m_3}^{j_1, j_2, j_3} = (-1)^{j_1 - m_1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}, \quad (6.1.4)$$

com uma propriedade que nos será útil

$$C_{m_1, m_2, m_3}^{j_1, j_2, j_3} = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} C_{m_1, m_3, m_2}^{j_1, j_3, j_2}. \quad (6.1.5)$$

A situação é mais complexa quando estamos tratando da soma de três momentos angulares  $j_1, j_2$  e  $j_3$  formando  $J$ . Existem maneiras distintas de realizar essa operação: (I) acoplamos  $j_1$  com  $j_2$ , formando  $j_{12}$ , e em seguida somamos com  $j_3$  para formar  $J$ , ou (II) soma-se  $j_1$  com a soma  $j_{23}$ , da soma  $j_2$  com  $j_3$ . A maneira como o acoplamento é feito determina quais estados estão participando da formação do momento angular total  $J$ , por exemplo se temos  $j_1 = 1$  e  $j_2 = 2$ ,  $j_{12}$  assume os valores 1, 2 e 3. Então se  $j_1 = 1$  e gostaríamos de ter  $J = 3$ , tanto  $j_{12} = 2$  ou  $j_{12} = 3$  satisfazem a soma de momento angular. Portanto, para um dado estado  $J$  e  $M$  existe, em geral, um conjunto de estados distintos pelos quais  $|JM\rangle$  é representado. Como  $|(j_1 j_2), j_{12}, j_3, JM\rangle$  obtido através do procedimento (I), e  $|j_1, (j_2 j_3), j_{23}, JM\rangle$  do procedimento (II) definem o mesmo estado quântico, eles devem estar conectados por uma transformação unitária dada por

$$|(j_1 j_2), j_{12}, j_3, JM\rangle = \sum_{j_{12}} \sqrt{[j_{12}][j_{23}]} W_{j_3, J, j_{23}}^{j_1, j_2, j_{12}} |j_1, (j_2 j_3), j_{23}, JM\rangle. \quad (6.1.6)$$

Através dos coeficientes da combinação linear acima, podemos definir

$$W_{j_4, j_5, j_6}^{j_1, j_2, j_3} \equiv (-1)^{j_2 + j_3 + j_5 + j_6} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{array} \right\}, \quad (6.1.7)$$

e o termo entre colchetes é o chamado símbolo  $6j$  de Wigner, que pode ser escrito em termos dos coeficientes de CG como

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{array} \right\} &= \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1 j_2; j_3, m_1 + m_2 \rangle \\ &\times \langle j_3, m_1 + m_2; j_4, m_5 - m_1 - m_2 | j_3 j_4; j_5 m_5 \rangle \\ &\times \langle j_2 m_2; j_4, m_5 - m_1 - m_2 | j_2 j_4; j_6, m_5 - m_1 \rangle \\ &\times \langle j_1 m_1; j_6, m_5 - m_1 | j_1 j_6; j_5 m_5 \rangle. \end{aligned} \quad (6.1.8)$$

A seguinte propriedade nos permite reescrever a soma de dois símbolos  $3j$

$$\sum_q C_{m'', q, m}^{j'', p, j} C_{m', q, m'''}^{j', p, j'''} = \sum_{\Lambda \mu} [\Lambda] W_{j, p, j'''}^{j', \Lambda, j''} C_{m''', \mu, m}^{j''', \Lambda, j} C_{m', \mu, m''}^{j', \Lambda, j''}, \quad (6.1.9)$$

evidenciando a ação do coeficiente  $W$ , transferindo acoplamento  $j''$  com  $j$  e  $j'$  com  $j'''$  em um acoplamento  $j$  com  $j'''$  e  $j'$  com  $j''$ .

### 6.1.1 Operadores Tensoriais Esféricos Irredutíveis

Na mecânica quântica, os observáveis de um sistema são descritos por operadores hermitianos que, em determinados casos, se transformam sob rotações como vetores, como é o caso de posição, momento, spin, etc. Sob rotações, um operador vetorial genérico  $\mathbf{V}$ , de componentes cartesianas  $V_i$ , se transforma como

$$\tilde{V}_i = \sum_j R_{ij} V_j, \quad (6.1.10)$$

onde  $R_{ij}$  são as componentes da matriz de rotação correspondente. Tensores de ordem superior são construídos por uma generalização da Eq. (6.1.10) [29]

$$T_{ijk\dots} = \sum_{i'j'k'\dots} R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} \dots T_{i'j'k'\dots}, \quad (6.1.11)$$

e o número de índices  $ijk\dots$  é dito a ordem (“rank”) do tensor. Assim, vetores são tensores de ordem um.

Nem sempre a decomposição em componentes cartesianas é a representação mais útil de tensores. Uma decomposição alternativa extremamente útil é aquela definida em termos dos tensores esféricos irredutíveis, definidos como quaisquer objetos  $T_q^Q$  que respeitam as

relações

$$[J_z, T_q^Q] = \hbar q T_q^Q, \quad (6.1.12)$$

$$[J_{\pm}, T_q^Q] = \hbar \sqrt{(Q \mp q)(Q \pm q + 1)} T_{q \pm 1}^Q, \quad (6.1.13)$$

onde  $Q$  é a ordem do tensor, que possui  $2Q + 1$  componentes,  $q \in \{-Q, -Q + 1, \dots, Q - 1, Q\}$ . As relações anteriores indicam que o tensor  $T_q^Q$  se transforma sob rotações [51] pela relação

$$D(\alpha\beta\gamma) T_q^Q D^\dagger(\alpha\beta\gamma) = \sum_{q'=-k}^k D_{q'q}^Q(\alpha\beta\gamma) T_{q'}^Q, \quad (6.1.14)$$

que corresponde à rotação de um estado de momento angular  $|Qq\rangle$ , como na Eq. (5.0.2)

$$D(\alpha\beta\gamma) |Qq\rangle = \sum_{q'=-k}^k D_{q'q}^Q(\alpha\beta\gamma) |Qq'\rangle. \quad (6.1.15)$$

A partir dessas definições, obtém-se o teorema de Wigner-Eckart, que enuncia que qualquer elemento de matriz de um operador tensorial  $T_q^Q$ , entre estados de momento angular  $|jm\rangle$ , satisfaz

$$\langle \alpha' j' m' | T_q^Q | \alpha j m \rangle = C_{m' q m}^{j' Q j} \langle \alpha' j' || T_q^Q || \alpha j \rangle, \quad (6.1.16)$$

onde  $\alpha$  é o conjunto de índices necessários para descrever completamente o estado  $|\alpha j m\rangle$ , e  $\langle \alpha' j' || T_q^Q || \alpha j \rangle$  é o chamado elemento de matriz reduzido, que independe dos índices de projeção  $m, m'$  e  $q$ .

A utilidade dos tensores esféricos irreduzíveis se mostra na descrição do acoplamento  $k - f$ . Primeiro, definimos um tensor agindo na base dos elétrons de condução

$$C_q^{kk', jj'; Q} \equiv \sum_{mm'} \sqrt{[Q]} C_{m', q, m}^{j', Q, j} c_{k'; j' m'}^\dagger c_{k; j m}, \quad (6.1.17)$$

onde  $c_{k; j m}^\dagger$  cria um elétron de condução numa onda plana com vetor de onda  $k$  e momento angular  $j, m$ ,  $Q$  é a ordem do tensor e  $q$  suas  $2Q + 1$  componentes. Os momentos localizados serão íons das terras raras, com elétrons de valência multieletrônica  $4f$ . Neste caso, é útil descrevê-lo por números quânticos determinados pelas regras de Hund [52]:

1. O termo de menor energia é aquele que contém o maior valor do spin total  $S$ , compatível com o princípio de exclusão de Pauli.
2. O termo de menor energia é aquele que contém o maior valor do momento angular orbital total  $L$ , compatível com a regra 1 e com o princípio de exclusão de Pauli.
3. Para configurações abaixo de semi-preenchimento (para uma configuração  $4f^n$ ,  $n \leq 7$ ), o termo de menor energia é aquele que possui o menor valor do momento angular total

$J = L - S$ . Para configurações acima de semi-preenchimento (para uma configuração  $4f^n$ ,  $n > 7$ ), o termo de menor energia é aquele que possui o maior valor do momento angular total  $J = L + S$ .

$M_L$	3	2	1	0	-1	-2	-3
$4f^3$	↑	↑	↑				

Tabela 6.1: Representação das regras de Hund para a camada  $4f^3$ , com índices  $L = 3 + 2 + 1 = 6$ ,  $S = 3 \times 1/2 = 3/2$  e  $J = 6 - 3/2 = 9/2$ . As configurações  $4f^2$ ,  $4f^1$  podem ser obtidas removendo um elétron da direita para a esquerda na tabela.

Como  $L$ ,  $S$ , e  $J$  respeitam a álgebra de momento angular, define-se um operador fermiônico  $b_{JM}$  atuando na base iônica da impureza. Este operador está restrito ao sub-espço de ocupação única de mais baixa energia, determinado pelas regras de Hund

$$\sum_{M=-J}^J b_{JM}^\dagger b_{JM} = 1.$$

O tensor esférico irredutível associado aos operadores da base iônica é definido de uma forma similar à Eq. (6.1.17)

$$B_q^{JJ';Q} = \sum_{MM'} \sqrt{[Q]} C_{M',q,M}^{J',Q,J} b_{J'M'}^\dagger b_{JM}. \quad (6.1.18)$$

Com isso, a forma mais genérica para o acoplamento  $k - f$  é dada por um produto de dois operadores tensoriais irredutíveis formando um Hamiltoniano *escalar sob rotações*

$$H_{kf} = \sum_{kk';Qq} I_{J,J',j,j'}^{kk';Q} (B_q^{JJ';Q})^\dagger C_q^{kk',jj';Q} \quad (6.1.19)$$

$$= \sum_{kk';Qq} I_{J,J',j,j'}^{kk';Q} \sum_{MM';mm'} [Q] C_{M',q,M}^{J',Q,J} C_{m',q,m}^{j',Q,j} b_{JM}^\dagger b_{J'M'} c_{k';j'm'}^\dagger c_{k;jm}, \quad (6.1.20)$$

onde  $I_{J,J',j,j'}^{kk';Q}$  é a constante de acoplamento, que independe das projeções de momento angular (isso será melhor discutido na próxima Seção). A partir da Eq. (6.1.20), o papel dos índices  $Q$  e  $q$  se torna claro. Eles são responsáveis por ditar quais são os momentos angulares permitidos no processo de interação. Por exemplo, a aniquilação de um elétron de condução  $|k;jm\rangle$  e a criação de outro  $|k';l'm'\rangle$ , só é possível através de determinadas combinações dos índices  $Q$  e  $q$ , mediadas pelas regras de seleção dos símbolos  $3j$ . Os mesmos índices aparecem no símbolo que acopla os diferentes estados  $|JM\rangle$  e  $|J'M'\rangle$ , e a informação do processo ocorrido nos elétrons de condução é transferida para a base dos momentos localizados.

## 6.2 O Acoplamento $k - f$

Para abordar o problema, consideramos os elétrons de condução livres na aproximação de ondas esféricas, na qual o orbital da impureza encontra-se muito mais localizado espacialmente do que a função de onda dos elétrons de condução. Expandindo os elétrons de condução na base de ondas esféricas, temos

$$|klm\sigma\rangle = \frac{i^{-l}}{\sqrt{4\pi}} \int d\hat{\mathbf{k}} Y_m^l(\hat{\mathbf{k}}) |\mathbf{k}\sigma\rangle, \quad (6.2.1)$$

onde  $|\mathbf{k}\sigma\rangle$  é um estado de onda plana  $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k}\sigma \rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \xi_\sigma$ , e  $\xi_\sigma$  um espinor.

O termo de hibridização do Hamiltoniano de Anderson descreve a transferência de um elétron do orbital do íon magnético para um estado da banda de elétrons de condução e vice-versa

$$H_{\text{mix}} = V_{\text{mix}}^{k_F} \sum_m f_{i;jm}^\dagger c_{k;jm} + \text{h.c.} \quad (6.2.2)$$

onde  $f_{i;jm}^\dagger$  cria um elétron no orbital da impureza no sítio  $i$  com índices de momento angular  $j, m$ , e  $V_{\text{mix}}^{k_F}$  é a amplitude de probabilidade do processo, tomada como aproximadamente constante e igual ao seu valor na superfície de Fermi. O próximo passo é representar o Hamiltoniano da Eq. (6.2.2) na base do multipletto fundamental de Hund.

Assumindo que a separação de energia entre diferentes multipletos de Hund é muito maior que a energia  $V_{\text{mix}}^{k_F}$ , calculam-se os elementos de matriz em segunda ordem de teoria de perturbação degenerada, entre os estados excitados  $|J''M''\rangle$  do íon (análogo ao procedimento de Schrieffer-Wolf)

$$\langle JM | H_{kf} | JM' \rangle = \frac{1}{E_{JJ''}} \sum_{M''} \langle JM | H_{\text{mix}} | J''M'' \rangle \langle J''M'' | H_{\text{mix}} | JM' \rangle, \quad (6.2.3)$$

onde  $E_{JJ''}$  é a energia de ionização no processo  $4f^n \rightleftharpoons 4f^{n-1}$  ou  $4f^n \rightleftharpoons 4f^{n+1}$  (ignoramos as diferenças de energia dos estados de condução, tomados como sempre no nível de Fermi). Utilizando as propriedades mostradas na Seç. 6.1 e conduzindo a álgebra a partir da Eq. (6.2.3), é mostrado no Apêndice 10.4 que o Hamiltoniano do acoplamento  $k - f$  é escrito na forma da Eq. (6.1.20)

$$H_{kf} = \sum_{kk';Qq} I_{J,J'';j}^{k_F;Q} (B_q^{JJ;Q})^\dagger C_q^{kk';jj;Q}, \quad (6.2.4)$$

onde

$$I_{J,J'';j}^{k_F;Q} = \frac{|V_{\text{mix}}^{k_F}|^2}{E_{JJ''}} \left| \begin{pmatrix} J & j & J'' \\ -J & J - J'' & J'' \end{pmatrix}^{-1} \right|^2 W_{j,J'',j}^{J,Q,J}. \quad (6.2.5)$$

A constante  $I_{J,J'';j}^Q$  dá a magnitude do acoplamento, sendo proporcional à  $W_{j,J'',j}^{J,Q,J}$  que

reacopla os índices de momento angular  $J$ ,  $J''$  e  $j$ , como discutido na Seq. 6.1.

A expressão do acoplamento  $k-f$  mostrada da Eq. (6.2.4) é a generalização de um caso mais simples. De fato, se o estado excitado do íon for uma camada vazia  $J'' = 0$ , os símbolos  $3j$  e  $6j$  se simplificam

$$W_{j,0,j}^{J,Q,J} = \frac{1}{[J]} \delta_{Jj} (-1)^{2J+Q}, \quad \begin{pmatrix} J & j & 0 \\ -J & J & 0 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{2J}}{\sqrt{[J]}}. \quad (6.2.6)$$

Utilizando as regras de seleção do símbolo  $3j$  na definição dos tensores  $B_q^{J;Q}$  e  $C_q^{k,j;Q}$ , o Hamiltoniano se reduz a

$$H_{kf} = I_j^{k_F} \sum_{kk';mm'} b_{jm}^\dagger b_{jm'} c_{k';jm'}^\dagger c_{k;jm}, \quad (6.2.7)$$

no qual, a constante de acoplamento só pode ter um valor possível de  $Q = 0$  e

$$I_j^{k_F} = \frac{|V_{\text{mix}}^{k_F}|^2}{E_j}. \quad (6.2.8)$$

A Eq. (6.2.7) corresponde à forma de Coqblin and Schrieffer [53], aplicável ao caso de íons de  $\text{Ce}^{3+}$  com valência  $4f^1$  excitada para o singlete  $4f^0$ .

## Capítulo 7

# Ressonância Paramagnética Eletrônica

O experimento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) consiste na aplicação de um campo magnético externo  $H_0$  sob uma amostra e sua exposição à uma radiação de frequência constante  $\omega$ , próximo à frequência de ressonância  $\omega_0 = \gamma H_0$ , onde  $\gamma$  é o fator giromagnético eletrônico. Ao varrer o campo  $H_0$ , a amostra absorverá a radiação quando  $\omega \approx \omega_0$  e a derivada da potência absorvida com respeito a  $H_0$  é monitorada como função do campo magnético. Este espectro de absorção provê informações detalhadas sobre a espécie magnética ressonante, sua estrutura eletrônica, dinâmica da magnetização e o seu ambiente local. Nesta seção introduzimos os aspectos teóricos básicos deste experimento, bem como a obtenção do espectro à partir da teoria de Dyson e Pifer.

### 7.1 Descrição Teórica

Começando com uma fenomenologia simples [54], considere um único momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  imerso em um campo estático  $\mathbf{H} = H_0 \hat{z}$ . O momento magnético possui a tendência de se alinhar com o campo por um torque  $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$  e o Hamiltoniano do sistema é dado por

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad (7.1.1)$$

que corresponde à equação de movimento clássica

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma [\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}]. \quad (7.1.2)$$

No caso de um “ensemble” de  $N$  spins, define-se a magnetização  $\mathbf{M} = \frac{1}{N} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$ , que obedece

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{H}], \quad (7.1.3)$$



cujas soluções são

$$M_z(t) = M_{0,z}, \quad M_{x,y}(t) = M_{0,x,y} e^{i\omega_0 t} \quad (7.1.4)$$

$$\omega_0 = \gamma H_0. \quad (7.1.5)$$

Nessa abordagem,  $M_z$  é uma constante de movimento, e  $M_{x,y}$  precessionam em torno do eixo  $\hat{z}$ . Deve-se notar que a dinâmica clássica acima pode ser obtida num contexto quântico, se no lugar de  $\boldsymbol{\mu}$  usarmos o valor esperado do momento magnético  $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ .

De maneira genérica, interações microscópicas do momento magnético com o seu entorno, fazem com que essa magnetização decaia no meio material. Para descrever o fenômeno, introduz-se um termo de relaxação na Eq 7.1.3

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{H}] - \frac{M_z}{T_1} \mathbf{M} - \frac{\mathbf{M}_\perp}{T_2}, \quad (7.1.6)$$

onde  $T_1$  é o tempo de relaxação da componente paralela ao campo da magnetização chamado tempo de relaxação spin-rede [55], relacionado com a perda de energia para magnética para o ambiente, enquanto  $T_2$  é o tempo de relaxação da componente transversa  $\mathbf{M}_\perp$  chamado tempo de relaxação spin-spin e envolve o processo de decoerência das componentes transversas de spin. Note que somente  $T_1$  é relacionado com a perda de energia magnética, já que ela é proporcional à  $M_z$ . Portanto, solução para a componente  $z$  é

$$M_z(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_1}}, \quad (7.1.7)$$

e uma magnetização inicial  $M_0$  do sistema de spins relaxa de maneira exponencial para o meio com tempo característico  $T_1$ .

### 7.1.1 A Teoria de Dyson

A estratégia para encontrar a potência absorvida é resolver as equações de Maxwell para os campos eletromagnéticos a que a amostra é submetida. Supondo a ausência de cargas elétricas livres ( $\rho = 0$ ), desprezando o termo de corrente de deslocamento (que é muito menor que o termo de corrente usual) e assumindo um material ôhmico de condutividade elétrica  $\sigma$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (7.1.8)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}) = 0, \quad (7.1.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \left[ \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right], \quad (7.1.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E}, \quad (7.1.11)$$

onde  $\mathbf{M}$  é a magnetização. Da maneira como o problema está posto, precisamos de uma equação que rege a dinâmica da magnetização. Esta equação deve fazer a conexão da eletrodinâmica de meios materiais com a dinâmica microscópica do sistema. Kaplan [25] utilizou a equação de Bloch [56] para descrever a dinâmica da magnetização

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}) - \frac{\mathbf{M}}{T_2} + D \nabla^2 \mathbf{M}, \quad (7.1.12)$$

na qual os dois primeiros termos descrevem a precessão e a relaxação da magnetização (como visto no início desta Seção) e o terceiro descreve uma dinâmica espacial difusiva da magnetização através da constante de difusão  $D$ .

A solução para as componentes transversais da magnetização é escrita como uma combinação linear de ondas amortecidas [15], com constantes de propagação

$$k_1^2 = \frac{2i}{\delta^2}, \quad k_2^2 = \frac{2(1+ix)}{\delta_e^2}, \quad (7.1.13)$$

$$x = \gamma T_2 (H - H_0)$$

onde

$$\delta^2 = \frac{c^2}{2\pi\sigma\omega}, \quad \delta_e^2 = 2DT_2 \quad (7.1.14)$$

são o comprimento pelicular (“skin-depth”), que é o comprimento de penetração da radiação na amostra, e o “spin-depth” a distância de decoerência de spin, respectivamente. A variável  $x$  mede o quão distante a frequência da radiação incidente  $\omega \equiv \gamma H$  está da frequência de ressonância do campo externo  $\omega_0 = \gamma H_0$ .

Em posse dos campos eletromagnéticos, a potência de radiação absorvida é calculada pelo fluxo do vetor de Poynting que atravessa a superfície do material,

$$P = \left( \frac{cH_1}{4\pi} \right)^2 \text{Re}(Z), \quad (7.1.15)$$

$$\frac{dP}{dH_0} = \left( \frac{cH_1}{4\pi} \right)^2 \text{Re} \left( \frac{dZ}{dH_0} \right), \quad (7.1.16)$$

com  $H_1$  a amplitude da radiação incidente e  $Z$  a impedância de superfície, definida pela razão entre os campos elétrico e magnético na superfície da amostra

$$Z = \frac{4\pi}{c} \frac{E}{H} \Big|_{\text{surf}}. \quad (7.1.17)$$

A estratégia consiste em expandir a impedância de superfície em primeira ordem na susceptibilidade eletrônica  $\chi_0$  [15], obtendo-se

$$Z = \frac{\rho}{d} \left[ F + \left( \frac{\pi\omega_0 T_2 \chi_0 d^2}{\delta_e^2} \right) G(x) \right], \quad (7.1.18)$$

onde  $\rho$  é a resistividade da amostra,

$$F = -4u \tan u, \quad (7.1.19)$$

$$G(x) = -\frac{4iu^2 \tan^2 u}{u^2 - w^2(x)} \left[ (u^2 - w^2(x)) \csc^2 u + (3u^2 - w^2(x)) \frac{\cot u}{u} - 2u^2 \frac{\cot w(x)}{w(x)} \right], \quad (7.1.20)$$

$d$  é a espessura da amostra, e as funções  $u$  e  $w$  carregam a dependência com as variáveis de interesse  $\delta$  e  $\delta_e$

$$u = \frac{d}{2\delta} (1+i), \quad w(x) = \frac{d}{2\delta_e} (\xi(x) + i\eta(x)), \quad (7.1.21)$$

$$\eta(x) = \sqrt{\sqrt{1+x^2} + 1}, \quad \xi(x) = \operatorname{sgn}(x) \sqrt{\sqrt{1+x^2} - 1}. \quad (7.1.22)$$

## 7.2 Obtenção do Espectro

A fim de compreender o espectro de absorção do experimento, analisamos o caso mais simples da Eq. (7.1.7). Calculando a sua transformada de Fourier, temos

$$\frac{M(\omega)}{M_0} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} e^{-t/T_1} dt = \frac{1}{1/T_1 + i\omega} \quad (7.2.1)$$

$$= M'(\omega) + iM''(\omega). \quad (7.2.2)$$

E o espectro possui contribuições da absorção e dispersão, correspondendo às partes real e imaginária, respectivamente,

$$M'(\omega) = \frac{1/T_1}{(1/T_1)^2 + \omega^2}, \quad M''(\omega) = -\frac{\omega}{(1/T_1)^2 + \omega^2}. \quad (7.2.3)$$

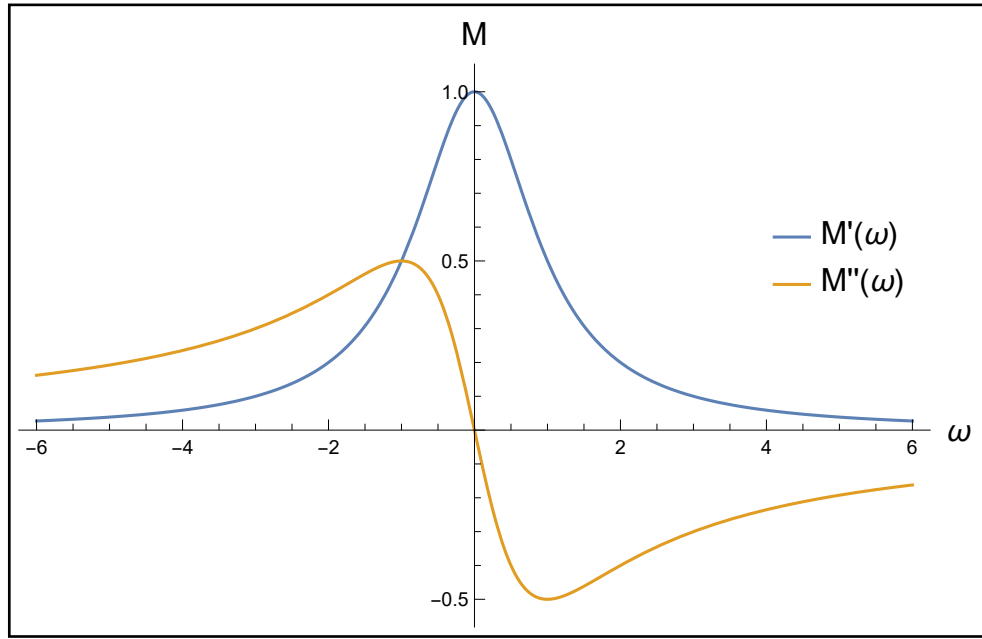


Figura 7.2.1: Representação das partes reais e imaginárias de  $M(\omega)$  à partir da Eq. (7.2.3), feitas com  $1/T_1 = 1$ .

As formas de linha da Eq. (7.2.3) estão representadas na Fig. 7.2.1. A absorção é uma Lorentziana com largura de meia altura  $1/T$ , centrada na ressonância. No limite  $T \rightarrow \infty$ , no qual a magnetização não decai,  $M'(\omega) \rightarrow \delta(\omega)$ , que é o espectro da magnetização na ausência de relaxação.

Considerando amostras nas quais o “skin-depth” é menor que o comprimento da amostra, as observações feitas no parágrafo anterior também valem para a solução de Pifer, mostrada na Eq. (7.1.16). Mas agora os parâmetros  $d$ ,  $\delta$  e  $\delta_e$  que aparecem no argumento das funções complexas misturam as partes absorptiva (real) e dispersiva (imaginária) do espectro, caracterizado por razões dos valores  $A$ ,  $B$  e  $C$ , sendo estes a altura do pico central, a profundidade dos vales à direita e à esquerda do pico central, respectivamente, com relação à linha de base. As formas de linhas do modelo se apresentam então em dois regimes, mostrados na Fig. 7.2.2:

1. **Regime Dysonian:** a razão  $d/\delta_e$  é menor que  $d/\delta$ , representando sistemas com baixa difusão da magnetização, característico de momentos magnéticos localizados como íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . Neste regime  $1 < A/B \lesssim 2.6$  e  $C/B \approx 0$ .
2. **Regime Difusivo:**  $d/\delta_e$  é grande em comparação com  $d/\delta$ , característico de sistemas com alta difusão da magnetização, como advinda de elétrons de condução. Neste caso,  $2.6 < A/B \leq 8$  e  $0 < C/B \leq 1$ .

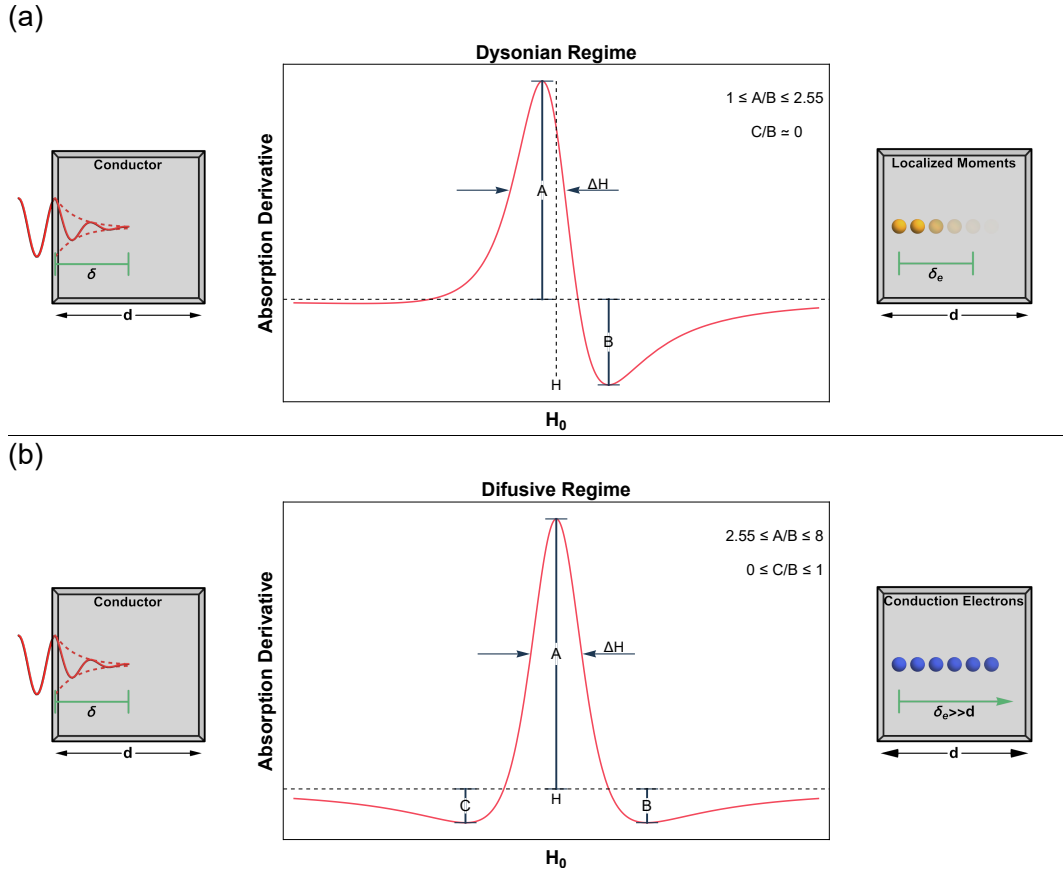


Figura 7.2.2: Espectros do experimento de EPR obtidos a partir da Eq. (7.1.15), exibindo dois regimes: Dysonian (a) e difusivo (b).

### 7.3 Efeito Anômalo de Interface

Na seção anterior, foi assumido que a densidade de corrente induzida no material é linear com o campo elétrico  $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$  e local, ou seja, o valor de  $\mathbf{J}$  em um ponto do espaço só depende do valor de  $\mathbf{E}$  no mesmo ponto. Isso ocorre em situações em que o livre caminho médio dos elétrons ( $l$ ) é pequeno em comparação com os comprimentos característicos  $d$ ,  $\delta$  e  $\delta_e$ . A fim de discutir brevemente o efeito da mobilidade de carga no material, consideramos uma amostra desmagnetizada sujeita à uma radiação incidente, na qual as equações de Maxwell se escrevem

$$\frac{d\mathbf{H}}{dz} = -\frac{i\omega}{c}\mathbf{E} + \frac{4\pi}{c}\mathbf{J}, \quad \frac{d\mathbf{E}}{dz} = -\frac{i\omega}{c}\mathbf{H} \quad (7.3.1)$$

onde  $\mathbf{E} = E_0(z)e^{i\omega t}\hat{x}$ ,  $\mathbf{H} = H_0(z)e^{i\omega t}\hat{y}$ , e  $\mathbf{J} = \mathbf{J}(z)$  é a densidade de corrente volumétrica no meio material. Eliminando  $\mathbf{H}$  da Eq. (7.3.1), tem-se

$$\frac{d^2\mathbf{E}}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2}\mathbf{E} = \frac{4\pi i\omega}{c^2}\mathbf{J}. \quad (7.3.2)$$

Para resolver o problema, precisamos de um modelo que relacione o comportamento microscópico dos elétrons com a densidade de corrente. Na aproximação  $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ , a solução se escreve

$$E_0(z) = E_0 e^{-(1+i)z/\delta} \hat{x}, \quad H_0(z) = \frac{c}{\omega \delta} (1-i) E_0(z), \quad (7.3.3)$$

com  $\delta$  o mesmo “skin-depth” definido na Eq. (7.1.14).

Encontrados os campos, a impedância de superfície será

$$Z = \frac{4\pi}{c} \frac{E_0(0)}{H_0(0)} = \frac{(1+i)}{\sigma \delta} \equiv R_{\text{cl}} + iX_{\text{cl}}, \quad (7.3.4)$$

onde  $R_{\text{cl}} = X_{\text{cl}} = 1/\sigma \delta$  são a resistência e a reatância de superfície clássicas, respectivamente. A razão  $X_{\text{cl}}/R_{\text{cl}} = 1$  define o comportamento clássico dos campos na superfície do material.

Em baixas temperaturas e frequências, no entanto, o livre caminho médio eletrônico  $l$  pode se tornar apreciavelmente longo, a variação espacial dos campos eletromagnéticos na escala do livre caminho médio se torna relevante e o espectro de EPR pode ser modificado. Neste caso, Reuter e Sondheimer [57] propuseram uma solução baseada na perturbação da distribuição de Fermi-Dirac ( $f_0$ ) pela presença do campo elétrico

$$f = f_0 + f_1(\mathbf{v}, z), \quad (7.3.5)$$

por uma função  $f_1(\mathbf{v}, z)$  a ser determinada, onde  $\mathbf{v}$  é a velocidade do elétron. A dinâmica do sistema é dada pela equação de Boltzmann [58]

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{1+i\omega\tau}{\tau v_z} f_1 = \frac{e}{m v_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} E_0(z). \quad (7.3.6)$$

A solução geral para o campo elétrico nesse caso é escrita em termos de equações integro-diferenciais não locais (mostradas na Eq. (17) de Reuter e Sondheimer [57]), e a impedância de superfície no regime de micro-ondas é

$$Z = -iA \sqrt{\frac{8}{3}} \alpha^{1/3} \frac{E_0(0)}{H_0(0)}, \quad (7.3.7)$$

onde

$$\alpha = \frac{3}{2} \frac{l^2}{\delta^2}, \quad (7.3.8)$$

$$\frac{E_0(0)}{H_0(0)} = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dt}{t^2 + i\alpha\kappa(t)}, \quad \kappa(t) = \frac{2}{t^3} \left[ (1+t^2) \arctan(t) - t \right] \quad (7.3.9)$$

$l$  é o livre caminho médio e  $A$  uma constante independente de  $l$ . Definindo  $Z = R + iX$ , seus valores são calculados numericamente e o gráfico de  $A/R$  e  $A/X$  é mostrado na Fig. 7.3.1 como função de  $\alpha^{1/6}$ , onde se vê o desvio do valor clássico à medida que  $\alpha$  cresce e seus valores assintóticos, onde a razão fica  $X/R = \sqrt{3}$  quando  $\alpha \rightarrow \infty$ .

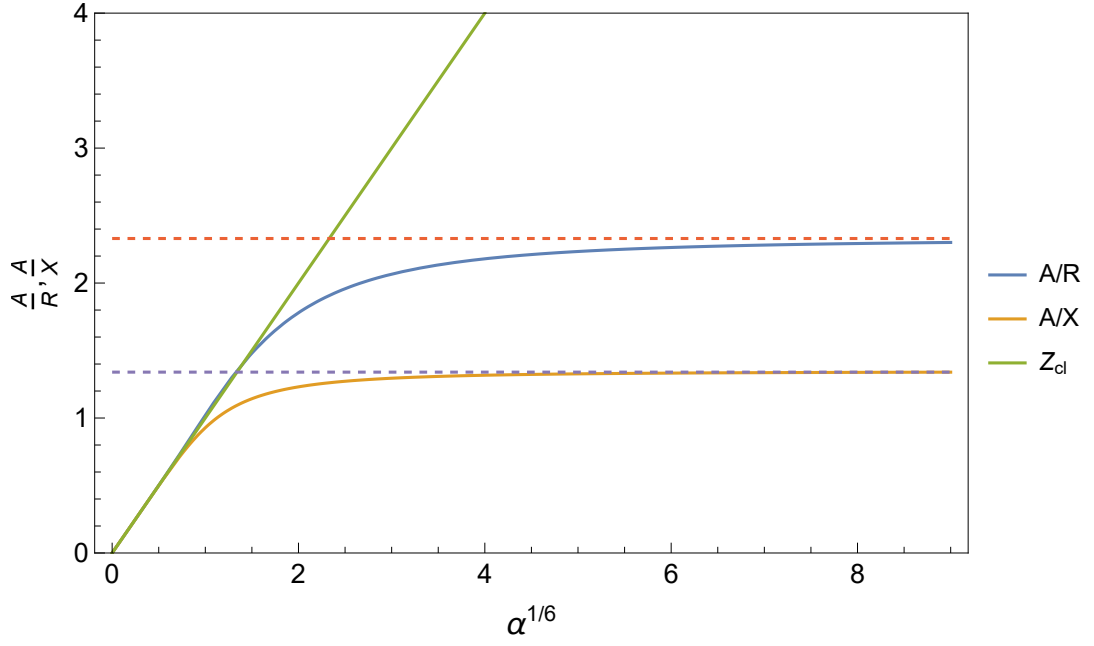


Figura 7.3.1: Representação das razões  $A/R$  e  $X/R$  como função de  $\alpha^{1/6}$ . O valor clássico de  $Z$  é mostrado em verde, e as retas pontilhadas em vermelho e roxo mostram as assíntotas das razões  $A/R$  e  $X/R$ , respectivamente.

Mesmo que esta descrição forneça um comportamento eletrônico detalhado na presença dos campos, ela se torna rapidamente complicada e a sua inclusão no experimento de EPR é difícil. Entretanto, Lampe e Platzman [59] mostraram uma maneira simplificada de incluir o efeito de correntes induzidas no espectro de EPR, ao modificar a impedância de superfície por

$$Z \rightarrow \left( \frac{R - iX}{1 - i} \right)^2 Z, \quad (7.3.10)$$

onde  $Z$  está definido na Eq. (7.1.18). A razão  $X/R$  novamente mistura a absorção e dispersão do espectro, provendo uma nova maneira de modificar as razões  $A/B$  e  $C/B$  através do livre caminho médio eletrônico  $l$ .

## 7.4 Engarrafamento de Fônons

A energia adquirida pelos momentos magnéticos ressonantes durante o experimento de EPR relaxa, principalmente, por emissão ou absorção de fônons da rede cristalina, dissipando a magnetização. Entretanto, o sistema de fônons possui calor específico finito [16, 60] e, em baixas temperaturas, a taxa de absorção de radiação pelo sistema pode ser maior que a capacidade dos fônons de dissipar a magnetização para o banho térmico, se tornando aquecidos. Dessa forma, parte do espectro de fônons se torna desacoplado do banho térmico, suprimindo os processos de relaxação que passam a ser dominados pela capacidade desses fônons de conduzir a magnetização “aprisionada” ao equilíbrio térmico [61]. Um esquema

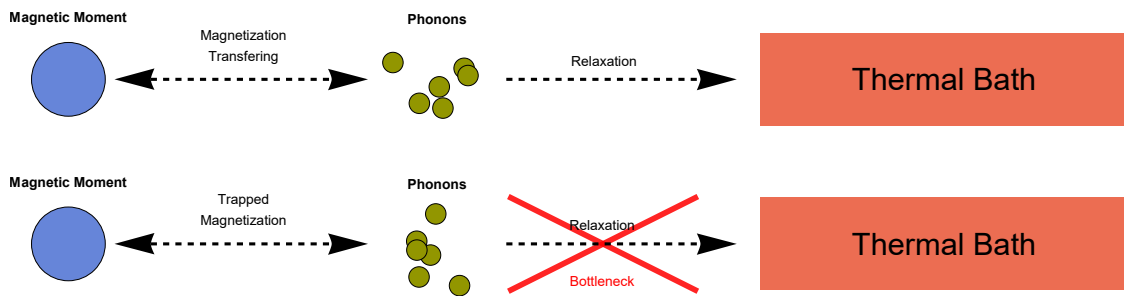


Figura 7.4.1: Representação do fenômeno de engarrafamento de fônons. Acima, tem-se um sistema na ausência desse efeito e a energia rapidamente relaxa para o banho térmico. Abaixo a atenuação da relaxação faz com que a magnetização fique aprisionada no sistema fônon-momento magnético.

desta fenomenologia está representada na Fig. 7.4.1.

Este fenômeno possui algumas implicações para o experimento de EPR. Primeiramente haverá um maior desequilíbrio das populações dos estados magnéticos [62] excitados, impedidos de relaxar pelo engarrafamento dos fônons. A medida que os estados se tornam mais populados, o número de estados acessíveis próximos à frequência de ressonância  $\Delta E = \hbar\omega_0$  diminui e o sistema para de absorver a energia de radiação incidente. Como o número de fótons incidentes é proporcional à potência de radiação, um aumento dessa potência leva o sistema a um estado de saturação da absorção, no qual o sinal de EPR medido permanece constante à medida que a intensidade de radiação incidente cresce. Note ainda que a potência na qual o sistema satura depende de sua temperatura, já que o calor específico dos fônons é proporcional a  $T^3$  [27] e também da concentração de momentos magnéticos ressonantes na amostra, já que um fônon emitido no “bulk”, desacoplado do banho térmico, possui uma probabilidade maior de transferir a magnetização de volta a outro momento ressonante, sendo, portanto, proporcional à sua concentração na amostra.



## Capítulo 8

# Modelagem dos Experimentos Realizados nos Compostos Y(Pt/Pd)Bi

Os resultados experimentais de EPR dos compostos YPtBi e YPdBi serão agora analisados à luz da teoria desenvolvida nos capítulos anteriores deste trabalho.

Os espectros de ressonância [8, 24] foram obtidos em um fino pó de YPtBi, levemente dopados com impurezas de  $\text{Nd}^{3+}$ , o elemento ressonante do experimento, a uma concentração de  $x = 10\%$ . O tamanho do particulado é entre  $6.6 < d/\delta < 30$ , com  $\delta \approx 15 \mu\text{m}$  a uma frequência de micro-ondas de  $\omega_0 = 9.4 \text{ GHz}$ . Os dados a serem analisados são para temperaturas  $4.2 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$ , e o campo magnético  $H$  é varrido entre  $2.2 \text{ kOe}$  e  $3 \text{ kOe}$ . Circunstâncias semelhantes foram utilizadas para o composto YPdBi, exceto pelo tamanho dos grãos  $15 < d/\delta < 30.4$ . Também foram feitas medidas em amostras monocristalinas (MC) deste último composto.

Introduzindo o efeito de interface anômala na Eq. (7.1.16) e resolvendo a álgebra, chegamos à seguinte equação, que será utilizada para o ajuste das curvas

$$\frac{dP}{dH} = P_0 \gamma_e^2 \left[ \kappa \text{Im} \left[ \frac{d}{dx} G \left( \frac{x - x_0}{\Delta x} \right) \right] + \nu \text{Re} \left[ \frac{d}{dx} G \left( \frac{x - x_0}{\Delta x} \right) \right] \right], \quad (8.0.1)$$

onde  $\kappa = (X/R)^2$ ,  $\nu = -2X/R$  e

$$\gamma_e = \frac{d}{2\delta_e} \quad (8.0.2)$$

são os parâmetros que controlam os regimes Dysonian e difusivo das curvas,  $P_0$ ,  $x_0$  e  $\Delta x$  determinam a potência eletromagnética incidente, a posição da ressonância e a largura de linha, respectivamente. É importante notar que, neste capítulo, a notação será levemente alterada para ficar de acordo com a fonte dos dados: consideraremos  $H_0$  o campo de radiação e  $H$  o campo magnético externo, de tal forma que a derivada da Eq. (8.0.1) será feita com respeito a  $H$ .

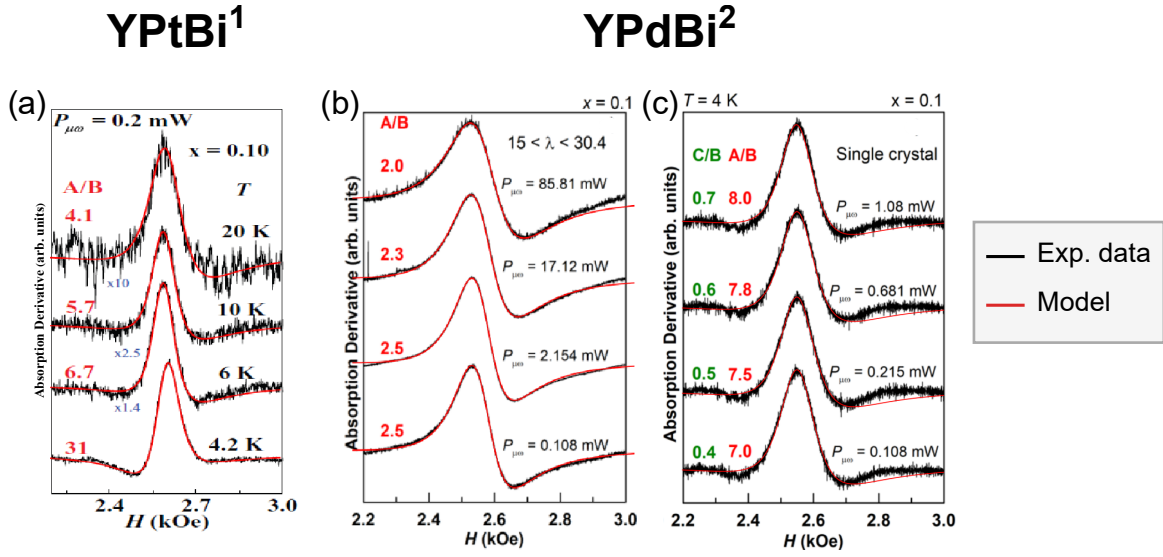


Figura 8.0.1: Ajuste de curvas segundo a Eq. (8.0.1) (linhas vermelhas) aos dados experimentais dos compostos YPtBi e YPdBi dopados com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  a uma concentração de 10%. As medidas do YPdBi foram feitas a  $T = 4\text{ K}$ .

O seguinte método foi adotado para uma análise consistente dos espectros. Primeiro fixamos  $d/\delta$  em um valor intermediário entre os extremos de tamanho do particulado, a saber, 15 e 25 para YPtBi e YPdBi, respectivamente, e 300 para o MC de YPdBi. Em seguida, precisamos determinar os valores de  $X/R$ . Como discutido na Sec. 7.1.1, se usarmos o valor clássico  $X/R = 1$ , o valor máximo que a razão  $C/B$  assume é 1, quaisquer que sejam os valores dos parâmetros  $d/\delta$  e  $\gamma_e$ . Entretanto, a curva de  $T = 4\text{ K}$  do composto YPtBi possui uma razão  $C/B > 1$ , ou seja, um comportamento considerado anômalo nessa teoria. A única maneira de ajustá-la é através da modificação do parâmetro  $X/R$ . Para isso utilizamos uma curva totalmente difusiva ( $\gamma_e = 0.7 \ll d/\delta$ ) e encontramos que o valor  $X/R = 0.75$  ajusta bem o conjunto de dados a  $T = 4\text{ K}$ . Lembramos que o valor de  $X/R$  depende do livre caminho médio dos elétrons, que pode ser determinado pela resistividade. Essa se mantém aproximadamente constante sob as condições experimentais [24, 63] em ambos os compostos e não se altera muito na presença da dopagem com  $\text{Nd}^{3+}$  em relação ao composto puro [8]. Portanto, uma vez encontrado  $X/R = 0.75$  para a curva anômala, seu valor é mantido constante para as outras curvas de diferentes temperaturas e potências para o YPtBi e apenas o parâmetro  $\gamma_e$  é usado para ajustá-las. Como no caso do YPdBi o valor de  $C$  é sempre menor que o de  $B$ , usamos o valor clássico  $X/R = 1$  para todos os dados desse composto.

A Fig. 8.0.2 mostra os gráficos da intensidade do sinal de EPR como função da raiz quadrada da potência da radiação incidente. Dois regimes se apresentam nessas curvas. Em baixas potências, tem-se uma dependência linear na intensidade do sinal, região na qual os efeitos de relaxação serão analisados. Para potências mais altas, há uma região de platô que representa o fenômeno de saturação da intensidade do sinal de EPR, esperado para os

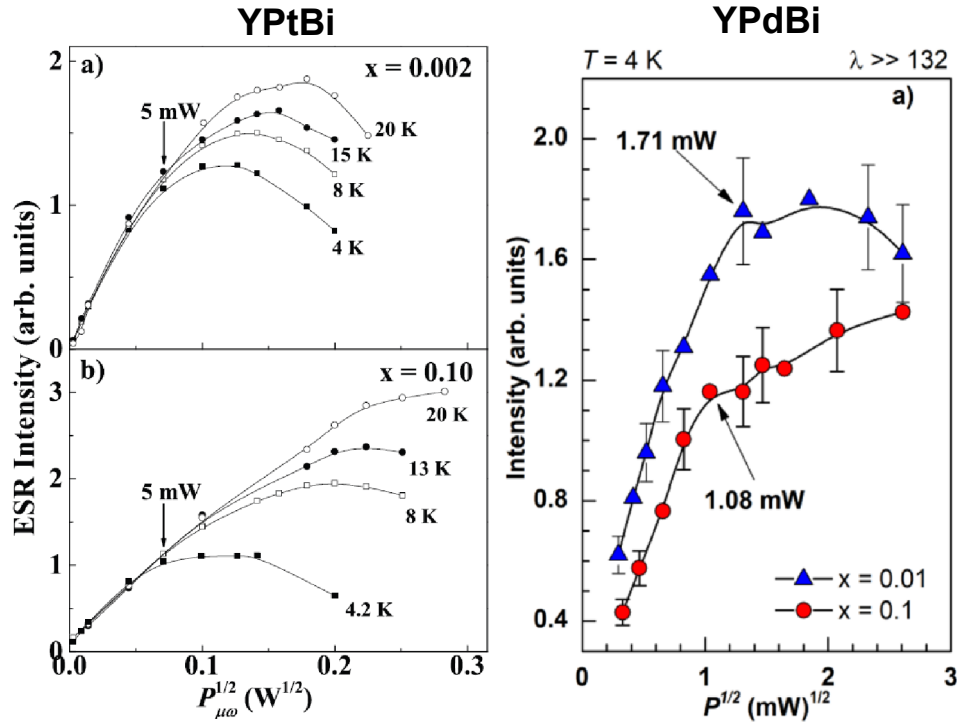


Figura 8.0.2: Intensidade do sinal de EPR como função da raiz quadrada da potência de radiação. Figura modificada de Lesseux *et. al.* [8] e Souza *et. al.* [24].

momentos ressoantes de  $\text{Nd}^{3+}$  quando fracamente acoplados a elétrons de condução [64] (efeito de engarrafamento de fônons). O aumento da concentração de íons na amostra e a redução da temperatura acarreta uma diminuição da potência em que a saturação começa a ocorrer, indicando a presença do efeito dos fônons engarrafados nos dois compostos, YPtBi e YPdBi, como discutido na Seq. 7.4.

Os espectros obtidos no experimento de EPR são mostrados nas curvas em preto da Fig. 8.0.1. As curvas em vermelho, em sobreposição, foram ajustadas aos dados a partir da Eq. (8.0.1) e mostram boa concordância com eles. As razões  $A/B$  das curvas do YPtBi mostram uma forte dependência com a temperatura, se tornando cada vez mais difusivas à medida que a temperatura diminui, ou seja, à medida que o efeito dos fônons engarrafados é acentuado. Para uma razão  $d/\delta = 15$ , um valor intermediário do tamanho do particulado, a única maneira de ajustar o espectro do composto YPtBi é com um parâmetro  $\gamma_e \lesssim 20$ , mostrado na Tab. 8.1, um valor pequeno principalmente quando comparado àqueles obtidos para os espectros de YPdBi ( $\gamma_e \geq 300$ ) em baixa potência e  $T = 4\text{ K}$ .

As curvas de YPdBi se apresentam no limiar do regime dysoniano, mas todas elas possuem um comportamento difusivo muito menor que o composto de Pt, além de uma fraca dependência da razão  $A/B$  com a potência de radiação incidente. O maior comprimento de decoerência de spin  $\delta_e \approx d/300$  obtido nos ajustes para o particulado de YPdBi, cuja maior razão é  $A/B = 2.5$ , é consistente com a baixa difusividade e localização dos momentos magnéticos de  $\text{Nd}^{3+}$ , mesmo na presença dos fônons engarrafados. À primeira vista, o

YPtBi (P = 0.2mW)		YPdBi (T = 4K)	
T (K)	$\gamma_e$	P (mW)	$\gamma_e$
20	16.3	85.81	$\geq 300^*$
10	14.2	17.12	
6	13.2	2.154	
4	$\leq 0.7^*$	0.108	
		0.108 (MC)	460

(a)
(b)

Tabela 8.1: Parâmetro  $\gamma_e$  que ajusta os dados o espectro de EPR. Para valores menores que  $\gamma_e \lesssim 0.7$  as curvas saturam para  $d/\delta = 15$ , e um decréscimo de  $\gamma_e$  não altera mais a razão  $A/B$ . O mesmo ocorre para  $\gamma_e \gtrsim 300$ . Essa situação é ressaltada pelo \* em frente aos valores correspondentes.

espectro do MC aparenta ser difusivo ( $A/B = 7$ ), mas esse efeito não é associado à difusão da espécie ressonante, mas sim à dispersão da radiação na amostra, dada a razão  $d/\delta$  grande e  $d/\delta_e$  na mesma ordem de grandeza do particulado. Esta análise garante que as medidas do particulado, cujo  $d/\delta$  é muito menor, não são dominadas por efeitos dispersivos.

A grande razão  $A/B$  das curvas do YPtBi não pode ser associada à dispersão da radiação eletromagnética, dado que  $d/\delta$  é próximo àquele do composto de Pd, que exibe  $A/B$  pouco maior que 2. Por outro lado, a distância de decoerência de spin é duas ordens de grandeza maior neste composto  $\delta_e \approx 1.4d$ , em comparação com o composto de Pd, o que sugere a seguinte hipótese: primeiro, a ação dos fônons engarrafados atenua a relaxação da magnetização inicial dos momentos localizados, que se torna aprisionada e difunde pela amostra. Esta difusão permite que a magnetização se acople com os estados de superfície altamente itinerantes e protegidos contra desordem pela topologia não trivial do YPtBi, que proveem o sistema com a relaxação necessária. A ausência dos estados de superfície topológicos no YPdBi é consistente com os dados observados, pois há baixa difusão, mesmo na presença do engarrafamento de fônons, indicando que não existe uma via rápida de relaxação da magnetização.

Em síntese, a modelagem teórica sugerida é adequada para descrever os espectros obtidos no experimento de EPR. O particulado YPdBi apresenta o espectro Dysoniano esperado para impurezas localizadas de  $\text{Nd}^{3+}$  e as medidas em amostras monocristalinas mostram o efeito da dispersão da radiação eletromagnética causado pelo aumento do tamanho da amostra no espectro de EPR. Eliminados os efeitos dispersivos, o espectro do YPtBi se mostra completamente difusivo, resultando em um parâmetro  $\delta_e$  muito acima do esperado quando comparado às medidas do particulado de YPdBi sob as mesmas circunstâncias. Essa difusão é associada à relaxação dos momentos magnéticos pelos estados topológicos de superfície condutores presentes no composto YPtBi, mediada pelos fônons engarrafados, reforçando a hipótese de que o experimento de EPR pode servir de sonda para a identificação de isolantes topológicos.

## Capítulo 9

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, estudamos a construção teórica dos isolantes topológicos a partir de modelos de Hamiltonianos simples, capazes de exibir as fases não triviais de Chern e os isolantes topológicos de classe  $\mathbb{Z}_2$ . Esses modelos nos permitem identificar as características que um sistema deve exibir para que a fase topologicamente não trivial se manifeste. O principal indicador de topologia é o fenômeno de inversão de bandas, no qual uma banda de caráter topológico deve se apresentar abaixo do nível de Fermi, separada por um “gap” finito das bandas de condução no espectro eletrônico. Esta análise auxiliou na construção do Hamiltoniano que descreve o espectro de bandas eletrônicas de interesse, o que foi visto claramente no caso dos HHs. Os cálculos computacionais mostraram que a principal diferença entre o YPtBi e YPdBi era o ordenamento dos estados no ponto  $\Gamma$  da BZ: no caso do primeiro, o estado  $\Gamma_8$  fica acima do  $\Gamma_6$ , levando a uma topologia não trivial, enquanto que o inverso se dá no caso do segundo composto, que leva a uma topologia trivial.

Motivados pelos experimentos de EPR de impurezas magnéticas nos compostos acima, buscamos compreender, a partir do modelo de Anderson de impureza única inserida numa matriz descrita pelo modelo de Kane e Mele, como se dá a interação entre impurezas de spin  $1/2$  e estados de superfície topológicos. Os resultados revelaram que as constantes de acoplamento do modelo herdaram a dependência espacial dos envelopes dos estados de superfície, com contribuições idênticas de spin perpendicular e transversal. A generalização deste modelo para o orbital de valência  $4f^3$  do  $\text{Nd}^{3+}$  foi obtida por um Hamiltoniano efetivo de acoplamento  $k - f$  escrito em termos de processos envolvendo o orbital da impureza hibridizados com elétrons na aproximação de ondas planas. Essa descrição não descreve fielmente a simetria cúbica dos estados de rede obtidos através do modelo “tight-binding” obtido para os HHs, nem o seu conteúdo orbital. Futuramente, pretendemos incorporar esses elementos à nossa descrição para construirmos uma hibridização mais realista e um Hamiltoniano efetivo capaz de descrever com rigor o acoplamento das impurezas diluídas de  $\text{Nd}^{3+}$  ao sistema cristalino dos compostos YPtBi e YPdBi. Assim, poderemos encontrar expressões microscópicas adequadas para os acoplamentos das impurezas com os estados de superfície dos HHs, suas anisotropias, dependências espaciais, etc.

Analizados sob a perspectiva teórica apresentada na dissertação, os dados de EPR dos dois compostos HHs foram adequadamente ajustados. A hipótese de que o experimento de EPR é capaz de sondar a existência de topologia não trivial é reforçada pelo fato de que os efeitos difusivos só estão presentes no candidato à isolante topológico YPtBi. Essa difusividade é causada pela existência dos fônons engarrafados, que levam à difusão da magnetização adquirida pelos momentos localizados no “bulk” até os estados de superfície condutores, que finalmente a relaxam. Os ajustes feitos no caso do composto YPdBi evidenciam a característica Dysoniana dos espectros de EPR de impurezas magnéticas em isolantes convencionais mesmo na presença do engarrafamento de fônons e, portanto, a falta de difusão observada é interpretada como sendo devido à ausência do principal mecanismo de relaxação do composto YPtBi, os estados de superfície. Além disso a análise dos dados do monocristal de YPdBi mostra os efeitos dispersivos da radiação conforme a espessura da amostra cresce em relação ao “skin-depth”, eliminando a possibilidade desse efeito dominar os espectros do YPtBi.

Outra perspectiva de trabalhos futuro é adotarmos os métodos desenvolvidos neste projeto de mestrado para modelar o composto  $\text{SmB}_6$ , outro candidato a isolante topológico cujos dados de EPR já estão disponíveis [65]. Os resultados experimentais do  $\text{SmB}_6$  apresentam, pelo menos superficialmente, um comportamento semelhante ao YPtBi, sugerindo que a fenomenologia deste último é também aplicável ao primeiro. Uma diferença importante entre os dois compostos é o fato de que o  $\text{SmB}_6$  é melhor descrito como uma rede Kondo, na qual os íons de Sm formam uma rede cristalina de momentos localizados, enquanto que tanto o YPtBi quanto o YPdBi são fracamente interagentes e não magnéticos. Trata-se, portanto, no caso do  $\text{SmB}_6$ , de um sistema fortemente correlacionado, que desafia nossa capacidade de descrição microscópica, embora existam abordagens aproximadas válidas em alguns limites [66]. Se a interpretação que sugerimos para o YPtBi irá sobreviver ao escrutínio no caso do  $\text{SmB}_6$  ou se outras considerações se farão necessárias será interessante descobrir.

Deixamos como mensagem final do nosso trabalho a sugestão de que a conjunção de comportamento topológico não trivial com magnetismo e técnicas como o EPR podem ainda guardar uma grande promessa de desvendarem uma física bastante desafiadora e interessante.

# Capítulo 10

## Apêndice

### 10.1 Relação de Ortogonalidade para as Funções de Bloch

A demonstração da Eq. 2.1.16 é feita nessa seção. O produto escalar entre dois estados de Bloch  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  e  $|\phi_{m\mathbf{k}'}\rangle = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}|v_{m\mathbf{k}'}\rangle$  é dado pela convenção

$$\langle\psi_{n\mathbf{k}}|\phi_{m\mathbf{k}'}\rangle \equiv \int_{\text{All space}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) v_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3r,$$

onde  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ,  $v_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$  são as representações espaciais dos kets  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  e  $|v_{m\mathbf{k}'}\rangle$ . O fato de que o espaço real é uma rede de Bravais, junto com a propriedade  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , nos permite escrever a integral sob todo o espaço, como a integral de uma célula unitária somada sobre todas as posições da rede  $\mathbf{R}$ ,

$$\langle\psi_{n\mathbf{k}}|\phi_{m\mathbf{k}'}\rangle = \int_{\text{All space}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) v_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3r \quad (10.1.1)$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} \int_{\text{cell}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r})} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) v_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d^3r \quad (10.1.2)$$

$$= \left( \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \right) \int_{\text{cell}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) v_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3r \quad (10.1.3)$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{cell}}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \int_{\text{cell}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) v_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3r \quad (10.1.4)$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{cell}}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \int_{\text{cell}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) v_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3r \quad (10.1.5)$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{cell}}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle u_{n\mathbf{k}} | v_{m\mathbf{k}'} \rangle, \quad (10.1.6)$$

onde

$$\langle u_{n\mathbf{k}} | v_{m\mathbf{k}'} \rangle \equiv \int_{\text{cell}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) v_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (10.1.7)$$

Se os kets  $\langle u_{n\mathbf{k}} | v_{m\mathbf{k}'} \rangle$  forem ortonormais

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \phi_{m\mathbf{k}'} \rangle = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{cell}}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{mn}. \quad (10.1.8)$$

## 10.2 Funções de Wannier e a Conexão de Berry

Para derivar a Eq. 2.2.8, calculamos a ação do operador posição  $\mathbf{r} - \mathbf{R}$  em  $|w_{n\mathbf{R}}\rangle$

$$(\mathbf{r} - \mathbf{R})|w_{n\mathbf{R}}\rangle = (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle d^3k \quad (10.2.1)$$

$$= \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} (\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} |u_{n\mathbf{k}}\rangle d^3k \quad (10.2.2)$$

$$= \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} [-i\mathbf{\nabla}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})}] |u_{n\mathbf{k}}\rangle d^3k \quad (10.2.3)$$

$$= \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} i\mathbf{\nabla}_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle d^3k. \quad (10.2.4)$$

onde utilizamos integração por partes na última igualdade, junto com o fato de que  $e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  assume valores idênticos nos extremos do contorno da BZ. Transferindo  $\mathbf{R}$  para o lado direito da Eq. 10.2.4

$$\mathbf{r}|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (\mathbf{R} + i\mathbf{\nabla}_{\mathbf{k}})] |u_{n\mathbf{k}}\rangle d^3k, \quad (10.2.5)$$

e definindo

$$|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (\mathbf{R} + i\mathbf{\nabla}_{\mathbf{k}}) |u_{n\mathbf{k}}\rangle, \quad (10.2.6)$$

nota-se que este objeto assume a forma de uma função de Bloch com vetor de onda  $\mathbf{k}$ , já que

$$|\phi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} (\mathbf{R} + i\mathbf{\nabla}_{\mathbf{k}}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle = |\phi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (10.2.7)$$

e

$$T_{\mathbf{R}}|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} (\mathbf{R} + i\mathbf{\nabla}_{\mathbf{k}}) |u_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\phi_{n\mathbf{k}}\rangle. \quad (10.2.8)$$



Portanto, pode-se multiplicar a Eq. 10.2.5 por  $\langle w_{n\mathbf{0}} |$  e usar a relação de ortogonalidade da Eq. 10.1.6 para escrever

$$\langle w_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{R}} \rangle = \left( \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \right)^2 \int_{\text{BZ}} \langle \psi_{n\mathbf{k}'} | d^3k' \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} (\mathbf{R} + i\nabla_{\mathbf{k}})] | u_{n\mathbf{k}} \rangle d^3k \quad (10.2.9)$$

$$= \left( \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \right)^2 \int_{\text{BZ}} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \psi_{n\mathbf{k}'} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle d^3k d^3k' \quad (10.2.10)$$

$$= \left( \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \right)^2 \int_{\text{BZ}} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{cell}}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \times \langle u_{n\mathbf{k}'} | e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} [(\mathbf{R} + i\nabla_{\mathbf{k}}) | u_{n\mathbf{k}} \rangle] d^3k d^3k' \quad (10.2.11)$$

$$= \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle u_{n\mathbf{k}} | \mathbf{R} + i\nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle d^3k \quad (10.2.12)$$

$$= \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle u_{n\mathbf{k}} | i\nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle d^3k + \mathbf{R} \left[ \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d^3k \right] \quad (10.2.13)$$

$$= \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) d^3k + \mathbf{R} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{0}}. \quad (10.2.14)$$

Como o segundo termo é nulo, retorna-se à Eq. 2.2.8.

### 10.3 Curvatura e Conexão de Berry não Abelianas

Considerando a transformação da Eq. 2.4.4 (os índices  $\mathbf{k}$  serão suprimidos por brevidade da notação)

$$|\tilde{u}_n\rangle = \sum_m U_{nm} |u_m\rangle \quad (10.3.1)$$

demonstramos que a conexão de Berry não Abeliana não é covariante de “gauge”, utilizando a definição da Eq. 2.4.11

$$\tilde{A}_{mn}^\mu = \langle \tilde{u}_m | i\partial_\mu | \tilde{u}_n \rangle = \left( \sum_{m'} \langle u_{m'} | U_{m'm}^* \right) i\partial_\mu \left( \sum_{n'} U_{nn'} | u_{n'} \rangle \right) \quad (10.3.2)$$

$$= \sum_{m'n'} U_{m'm}^* \langle u_{m'} | i\partial_\mu | u_{n'} \rangle U_{nn'} + \sum_{m'n'} U_{m'm}^* \langle u_{m'} | u_{n'} \rangle (i\partial_\mu U_{nn'}) \quad (10.3.3)$$

$$= (U^\dagger A^\mu U)_{mn} + \sum_{m'n'} U_{m'm}^* \delta_{m'n'} (i\partial_\mu U_{nn'}) \quad (10.3.4)$$

$$= (U^\dagger A^\mu U)_{mn} + \sum_{n'} U_{n'm}^* (i\partial_\mu U_{nn'}) \quad (10.3.5)$$

$$= (U^\dagger A^\mu U)_{mn} + (U^\dagger i\partial_\mu U)_{mn}. \quad (10.3.6)$$

Ao comparar com a Eq. 2.4.14, é evidente que a conexão não é covariante de “gauge”.

O mesmo vale para a curvatura de Berry

$$\tilde{F}_{mn}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \partial_\mu \tilde{A}_{mn}^\nu(\mathbf{k}) - \partial_\nu \tilde{A}_{mn}^\mu(\mathbf{k}). \quad (10.3.7)$$

Calculando os termos

$$\begin{aligned} \partial_\mu \tilde{A}_{mn}^\nu &= \partial_\mu \left[ (U^\dagger A^\nu U)_{mn} + (U^\dagger i \partial_\mu U)_{mn} \right] \\ &= \left[ (\partial_\mu U^\dagger) A^\nu U + U^\dagger (\partial_\mu A^\nu) U + U^\dagger A^\nu (\partial_\mu U) \right]_{mn} \end{aligned} \quad (10.3.8)$$

$$+ \left[ (\partial_\mu U^\dagger) i \partial_\nu U + U^\dagger \partial_\mu i \partial_\nu U \right]_{mn} \quad (10.3.9)$$

$$= \left[ U^\dagger (\partial_\mu A^\nu) U \right]_{mn} \left[ \partial_\mu U^\dagger (A^\nu + i \partial_\nu) U + U^\dagger A^\nu \partial_\mu U \right]_{mn} + \left[ U^\dagger \partial_\mu i \partial_\nu U \right]_{mn}. \quad (10.3.10)$$

A álgebra é idêntica para o segundo, apenas trocando  $\mu$  por  $\nu$  e vice-versa

$$\partial_\nu \tilde{A}_{mn}^\mu = \left[ U^\dagger (\partial_\nu A^\mu) U \right]_{mn} + \left[ \partial_\nu U^\dagger (A^\mu + i \partial_\mu) U + U^\dagger A^\mu \partial_\nu U \right]_{mn} + \left[ U^\dagger \partial_\nu i \partial_\mu U \right]_{mn}. \quad (10.3.11)$$

Subtraindo os dois termos, a combinação  $U^\dagger \partial_\mu i \partial_\nu U$  se cancela por comutatividade das derivadas, portanto

$$\tilde{F}_{mn}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \left[ U^\dagger (\partial_\mu A^\nu - \partial_\nu A^\mu) U \right]_{mn} + \left[ \partial_\mu U^\dagger (A^\nu + i \partial_\nu) U + U^\dagger A^\nu \partial_\mu U \right]_{mn} \quad (10.3.12)$$

$$- \left[ \partial_\nu U^\dagger (A^\mu + i \partial_\mu) U + U^\dagger A^\mu \partial_\nu U \right]_{mn} \quad (10.3.13)$$

$$= \left( U^\dagger F^{\mu\nu} U \right)_{mn} + \left[ \left( \partial_\mu U^\dagger (A_\nu + i \partial_\nu) U \right) + \left( U^\dagger A_\nu \partial_\mu U \right) - (\mu \leftrightarrow \nu) \right]_{mn}, \quad (10.3.14)$$

como escrito na Eq. 2.4.18

## 10.4 Hamiltoniano Efetivo do Acoplamento $k-f$

Para obter o Hamiltoniano do acoplamento  $k-f$ , substituímos o termo de hibridização de Anderson

$$H_{\text{mix}} = V_{\text{mix}}^{kF} \sum_m f_{i;jm}^\dagger c_{k;jm} + \text{h.c.} \quad (10.4.1)$$

no termo de segunda ordem em teoria de perturbação do acoplamento  $k-f$ . Consideramos os estados  $|0; JM'\rangle$ , da base  $|kjm\rangle \otimes |JM\rangle$  dos elétrons de condução e orbital da impureza,

respectivamente, e utilizamos o teorema de Wigner-Eckart para escrever

$$\begin{aligned} \langle kjm; JM | H_{kf} | kjm'; JM' \rangle &= \frac{1}{E_{JJ''}} \sum_{M''} \langle kjm; JM | H_{\text{mix}} | 0; J'' M'' \rangle \\ &\times \langle 0; J'' M'' | H_{\text{mix}} | kjm'; JM' \rangle \end{aligned} \quad (10.4.2)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{|V_{\text{mix}}^{k_F}|^2}{E_{JJ''}} \sum_{m''m'''} \sum_{M''} \langle kjm; JM | f_{i;jm''}^\dagger c_{k;jm''} | 0; J'' M'' \rangle \\ &\times \langle 0; J'' M'' | f_{i;jm'''} c_{k;jm'''}^\dagger | kjm'; JM' \rangle \end{aligned} \quad (10.4.3)$$

$$= \frac{|V_{\text{mix}}^{k_F}|^2}{E_{JJ''}} |\langle J || f_j^\dagger || J'' \rangle|^2 \left[ \sum_{M''} C_{M,m,M''}^{J,j,J''} C_{M',m',M''}^{J,j,J''} \right]. \quad (10.4.4)$$

Agora, utilizamos a permutação dos índices dos símbolos  $3j$

$$C_{M,m,M''}^{J,j,J''} = (-1)^{J+J''+j} C_{M,M'',m}^{J,J'',j},$$

junto com o fato de que a soma  $J + J'' + j$  é um inteiro pela regra de seleção e a propriedade de reacoplamento do símbolo  $6j$  da Eq. 6.1.9 no termo entre colchetes da Eq. 10.4.4, para escrever

$$\langle kjm; JM | H_{kf} | kjm'; JM' \rangle = \frac{|V_{\text{mix}}^{k_F}|^2}{E_{JJ''}} |\langle J || f_j^\dagger || J'' \rangle|^2 \sum_{Qq} [Q] W_{j,J'',j}^{J,Q,J} C_{M',q,M}^{J,Q,J} C_{m',q,m}^{j,Q,j} \quad (10.4.5)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{Qq} \frac{|V_{\text{mix}}^{k_F}|^2}{E_{JJ''}} |\langle J || f_j^\dagger || J'' \rangle|^2 W_{j,J'',j}^{J,Q,J} [Q] C_{M',q,M}^{J,Q,J} C_{m',q,m}^{j,Q,j} \\ &\quad (10.4.6) \end{aligned}$$

$$= \sum_{Qq} I_{J,J'',j}^{k_F;Q} [Q] C_{M',q,M}^{J,Q,J} C_{m',q,m}^{j,Q,j}, \quad (10.4.7)$$

com

$$I_{J,J'',j}^{k_F;Q} = \frac{|V_{\text{mix}}^{k_F}|^2}{E_{JJ''}} |\langle J || f_j^\dagger || J'' \rangle|^2 W_{j,J'',j}^{J,Q,J}. \quad (10.4.8)$$

Ao comparar a Eq. 10.4.7 com o mesmo elemento de matriz da Eq. 6.1.20

$$\begin{aligned} \langle kjm; JM | H_{kf} | kjm'; JM' \rangle &= \sum_{kk';Qq} I_{J,J',j}^{kk';Q} \sum_{MM';mm'} [Q] C_{M',q,M}^{J',Q,J} C_{m',q,m}^{j',Q,j} \\ &\times \langle JM | b_{JM}^\dagger b_{J'M'} | JM' \rangle \langle kjm | c_{k';j'm'}^\dagger c_{k;jm} | kjm' \rangle \end{aligned} \quad (10.4.9)$$

$$= \sum_{kk';Qq} I_{J,J',j}^{kk';Q} [Q] C_{M',q,M}^{J,Q,J} C_{m',q,m}^{j,Q,j}, \quad (10.4.10)$$

identificamos

$$I_{J,J''j}^Q = I_{J,J',j,j'}^{kk';Q} \delta_{kk'} \delta_{jj'} \delta_{JJ'}, \quad (10.4.11)$$

concluindo que os elementos de matriz do acoplamento  $k - f$  correspondem à Eq. [6.2.4](#).



# Bibliografia

1. Kosterlitz, J. M. & Thouless, D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 1181–1203. ISSN: 0022-3719 (abr. de 1973).
2. Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P. & den Nijs, M. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405–408 (ago. de 1982).
3. Kane, C. L. & Mele, E. J.  $Z_2$  Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (set. de 2005).
4. Fu, L. & Kane, C. L. Time reversal polarization and a  $Z_2$  adiabatic spin pump. *Phys. Rev. B* **74**, 195312 (nov. de 2006).
5. König, M. *et al.* Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells. *Science* **318**, 766–770. ISSN: 1095-9203 (nov. de 2007).
6. Hsieh, D. *et al.* A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature* **452**, 970–974. ISSN: 1476-4687 (abr. de 2008).
7. Xia, Y. *et al.* Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics* **5**, 398–402. ISSN: 1745-2481 (mai. de 2009).
8. Lesseux, G. G. *et al.* Unusual diffusive effects on the ESR of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in the tunable topologically nontrivial semimetal YBiPt. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 125601 (fev. de 2016).
9. Vanderbilt, D. *Berry Phases in Electronic Structure Theory* (Cambridge University Press, out. de 2018).
10. Yuan, Q. & Wang, G. Topological properties of half Heusler compounds: Tuned by the spin-orbit coupling and p-d hybridization. *Phys Lett A* **460**, 128612 (fev. de 2023).
11. Slater, J. C. & Koster, G. F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Phys. Rev.* **94**, 1498–1524 (jun. de 1954).

12. Sharma, R. R. General expressions for reducing the Slater-Koster linear combination of atomic orbitals integrals to the two-center approximation. *Phys. Rev. B* **19**, 2813–2823 (mar. de 1979).
13. Anderson, P. W. Localized Magnetic States in Metals. *Phys. Rev.* **124**, 41–53 (out. de 1961).
14. Hirst, L. Theory of the coupling between conduction electrons and moments of 3d and 4f ions in metals. *Advances in Physics* **27**, 231–285. ISSN: 1460-6976 (mar. de 1978).
15. Pifer, J. H. & Magno, R. Conduction-Electron Spin Resonance in a Lithium Film. *Physical Review B* **3**, 663–673. ISSN: 0556-2805 (fev. de 1971).
16. Van Vleck, J. H. Paramagnetic Relaxation and the Equilibrium of Lattice Oscillators. *Physical Review* **59**, 724–729. ISSN: 0031-899X (mai. de 1941).
17. Haldane, F. D. M. Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly". *Physical Review Letters* **61**, 2015–2018 (out. de 1988).
18. Chang, C.-Z. *et al.* Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator. *Science* **340**, 167–170. ISSN: 1095-9203 (abr. de 2013).
19. McIver, J. W. *et al.* Light-induced anomalous Hall effect in graphene. *Nature Physics* **16**, 38–41. ISSN: 1745-2481 (nov. de 2019).
20. Bernevig, B. A., Hughes, T. L. & Zhang, S.-C. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. *Science* **314**, 1757–1761. ISSN: 1095-9203 (dez. de 2006).
21. Chadov, S. *et al.* Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nat. Mater.* **9**, 541–545 (mai. de 2010).
22. Lin, H. *et al.* Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena. *Nature Materials* **9**, 546–549. ISSN: 1476-4660 (mai. de 2010).
23. Yan, B. & de Visser, A. Half-Heusler topological insulators. *MRS Bulletin* **39**, 859–866. ISSN: 1938-1425 (out. de 2014).
24. Souza, J. C., Lesseux, G. G., Urbano, R. R., Rettori, C. & Pagliuso, P. G. Diffusive-like effects and possible non trivial local topology on the half-Heusler YPdBi compound. *AIP Adv.* **8**, 055713 (mai. de 2018).
25. Kaplan, J. I. Application of the Diffusion-Modified Bloch Equation to Electron Spin Resonance in Ordinary and Ferromagnetic Metals. *Phys. Rev.* **115**, 575–577. ISSN: 0031-899X (ago. de 1959).

26. Dyson, F. J. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect. *Phys. Rev.* **98**, 349–359. ISSN: 0031-899X (abr. de 1955).
27. Ashcroft, N. W. *Solid state physics* 826. ISBN: 0030839939 (Holt, Rinehart e Winston, 1976).
28. Wannier, G. H. Dynamics of Band Electrons in Electric and Magnetic Fields. *Reviews of Modern Physics* **34**, 645–655. ISSN: 0034-6861 (out. de 1962).
29. Sakurai, J. J. & Napolitano, J. *Modern quantum mechanics - 2. edicion* 568. ISBN: 9781108422413 (Cambridge University Press, 2017).
30. Bernevig, B. A. & Hughes, T. L. *Topological insulators and topological superconductors* 247. ISBN: 9780691151755 (Princeton, 2013).
31. Berry, M. V. Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **392**, 45–57. ISSN: 0080-4630 (mar. de 1984).
32. Aharonov, Y. & Bohm, D. Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory. *Physical Review* **115**, 485–491. ISSN: 0031-899X (ago. de 1959).
33. Sticlet, D., Piéchon, F., Fuchs, J.-N., Kalugin, P. & Simon, P. Geometrical engineering of a two-band Chern insulator in two dimensions with arbitrary topological index. *Physical Review B* **85**, 165456. ISSN: 1550-235X (abr. de 2012).
34. Fukui, T. & Hatsugai, Y. Quantum Spin Hall Effect in Three Dimensional Materials: Lattice Computation of  $Z_2$  Topological Invariants and Its Application to Bi and Sb. *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 053702 (mai. de 2007).
35. Fukui, T., Hatsugai, Y. & Suzuki, H. Chern Numbers in Discretized Brillouin Zone: Efficient Method of Computing (Spin) Hall Conductances. *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 1674–1677. ISSN: 1347-4073 (jun. de 2005).
36. Xiao, D., Chang, M.-C. & Niu, Q. Berry phase effects on electronic properties. *Reviews of Modern Physics* **82**, 1959–2007. ISSN: 1539-0756 (jul. de 2010).
37. Doh, H., Jeon, G. S. & Choi, H. J. Analytic approach to the edge state of the Kane-Mele Model. *arXiv*. arXiv: [1408.4507](https://arxiv.org/abs/1408.4507) [[cond-mat.mes-hall](#)] (ago. de 2014).
38. Prodan, E. Robustness of the spin-Chern number. *Physical Review B* **80**, 125327. ISSN: 1550-235X (set. de 2009).
39. Favata, R. & Marrazzo, A. Single-point spin Chern number in a supercell framework. *Electronic Structure* **5**, 014005. ISSN: 2516-1075 (fev. de 2023).
40. Liu, Z. K. *et al.* Observation of unusual topological surface states in half-Heusler compounds  $\text{LnPtBi}$  ( $\text{Ln}=\text{Lu}, \text{Y}$ ). *Nat. Commun.* **7** (set. de 2016).



41. Al-Sawai, W. *et al.* Topological electronic structure in half-Heusler topological insulators. *Phys. Rev. B* **82**, 125208 (set. de 2010).
42. Goyal, M. & Sinha, M. Effect of spin-orbital coupling on the electronic, mechanical, thermoelectric, and vibrational properties of XPtBi (X = Sc and Y): A first-principles study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **153**, 110024. ISSN: 0022-3697 (jun. de 2021).
43. Cardona, M. A fine point on topological insulators. *Physics Today* **63**, 10–12. ISSN: 1945-0699 (ago. de 2010).
44. Zhu, Z., Cheng, Y. & Schwingenschlögl, U. Band inversion mechanism in topological insulators: A guideline for materials design. *Physical Review B* **85**, 235401. ISSN: 1550-235X (jun. de 2012).
45. Hosen, M. M. *et al.* Observation of Dirac state in half-Heusler material YPtBi. *Scientific Reports* **10**. ISSN: 2045-2322 (jul. de 2020).
46. Feng, W., Xiao, D., Zhang, Y. & Yao, Y. Half-Heusler topological insulators: A first-principles study with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional. *Physical Review B* **82**, 235121. ISSN: 1550-235X (dez. de 2010).
47. Sanjeev, Singh, M., Kumar, R., Srivastava, S. & Kumar, T. Ab-initio study of topological phase tuning in Half-Heusler YPdBi compound. *Physica B: Condensed Matter* **640**, 414056. ISSN: 0921-4526 (set. de 2022).
48. Zhang, X. *et al.* NMR Evidence for the Topologically Nontrivial Nature in a Family of Half-Heusler Compounds. *Sci. Rep.* **6**. ISSN: 2045-2322 (mar. de 2016).
49. Schrieffer, J. R. & Wolff, P. A. Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians. *Physical Review* **149**, 491–492. ISSN: 0031-899X (set. de 1966).
50. Edmonds, A. R. *Angular Momentum in Quantum Mechanics* ISBN: 9781400884186 (Princeton University Press, dez. de 1957).
51. Messiah, A. *Quantum Mechanics* 1152. ISBN: 9780486784557 (Dover Publications, Incorporated, 2014).
52. Kutzelnigg, W. & Morgan, J. D. Hund's rules. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **36**, 197–214 (set. de 1996).
53. Coqblin, B. & Schrieffer, J. R. Exchange Interaction in Alloys with Cerium Impurities. *Phys. Rev.* **185**, 847–853. ISSN: 0031-899X (set. de 1969).
54. Barnes, S. Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals. *Adv. Phys.* **30**, 801–938 (dez. de 1981).

55. Blundell, S. *Magnetism in condensed matter* Reprint. *Oxford master series in condensed matter physics* [4]. Hier auch später erschienene, unveränderte Nachdrucke. - Includes bibliographical references and index. 238 pp. ISBN: 9780198505914 (Oxford Univ. Press, Oxford [u.a.], 2014).
56. Gaspari, G. D. Bloch Equation for Conduction-Electron Spin Resonance. *Physical Review* **151**, 215–219. ISSN: 0031-899X (nov. de 1966).
57. Reuter, G. E. H. & Sondheimer, E. H. Theory of the Anomalous Skin Effect in Metals. *Nature* **161**, 394–395. ISSN: 1476-4687 (mar. de 1948).
58. Wilson, A. H. *The Theory of Metals* 354. ISBN: 9780521279000 (Cambridge University Press, 2011).
59. Lampe, M. & Platzman, P. M. Conduction-Electron Spin Resonance. *Physical Review* **150**, 340–345. ISSN: 0031-899X (out. de 1966).
60. Orbach, R. Spin-lattice relaxation in rare-earth salts. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **264**, 458–484. ISSN: 2053-9169 (dez. de 1961).
61. Strandberg, M. W. P. Spin-Lattice Relaxation. *Physical Review* **110**, 65–69. ISSN: 0031-899X (abr. de 1958).
62. Castle, J. G., Chester, P. F. & Wagner, P. E. Electron Spin-Lattice Relaxation in Dilute Potassium Chromicyanide at Helium Temperatures. *Physical Review* **119**, 953–961. ISSN: 0031-899X (ago. de 1960).
63. Butch, N. P., Syers, P., Kirshenbaum, K., Hope, A. P. & Paglione, J. Superconductivity in the topological semimetal YPtBi. *Physical Review B* **84**, 220504. ISSN: 1550-235X (dez. de 2011).
64. Pagliuso, P. G. *et al.* Crystal-field study in rare-earth-doped semiconducting YBiPt. *Physical Review B* **60**, 4176–4180. ISSN: 1095-3795 (ago. de 1999).
65. Souza, J. C. *et al.* Surface excitations relaxation in the Kondo insulator  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ . *Physical Review Research* **3**, 033016. ISSN: 2643-1564 (jul. de 2021).
66. Coleman, P. Mixed valence as an almost broken symmetry. *Phys. Rev. B* **35**, 5072 (1987).