

Vitor Francisco Machado Martins

Modelos efetivos e fatores giromagnéticos via DFT2kp e funcionais híbridos

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

Vitor Francisco Machado Martins

Modelos efetivos e fatores giromagnéticos via DFT2kp e funcionais híbridos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais.

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Instituto de Física – INFIS

Bacharelado em Física de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Gerson Ferreira Junior

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

Vitor Francisco Machado Martins

Modelos efetivos e fatores giromagnéticos via DFT2kp e funcionais híbridos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais.

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 23 de setembro de 2025:

Prof. Dr. Gerson Ferreira Junior
Universidade Federal de Uberlândia - UFU
(Orientador)

Prof. Dr. José de los Santos Guerra
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Tome Mauro Schmidt
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais (Elis Cristina e Francisco) pela educação, incentivo, paciência e apoio emocional. Agradeço à minha irmã (Maria Clara) pelo companheirismo, convívio e incentivo na minha trajetória neste curso. Agradeço à colegas e professores de graduação que quando necessário me ajudaram no decorrer deste curso. Sou grato ao meu orientador (Gerson J. Ferreira), pela paciência e instrução neste projeto que me introduziu a esta área de pesquisa.

Resumo

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) e o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ são duas técnicas importantes para calcular as estruturas eletrônicas de bandas de materiais cristalinos o que é fundamental para estudar propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte. O pacote DFT2kp integra a DFT e o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ ao implementar rotinas computacionais para a construção automática de modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos a partir de dados *ab initio* de cálculos DFT. Neste trabalho foi investigado como o funcional híbrido *Heyd–Scuseria–Ernzerhof 2006* (HSE06) influencia os valores dos parâmetros (massa efetiva, fatores giromagnéticos e constante de Dresselhaus) extraídos de modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos para o GaAs. Para tanto, foram realizados cálculos DFT com o funcional semilocal do tipo Aproximação do Gradiente Generalizado de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA, do inglês *Perdew–Burke–Ernzerhof*) e o funcional híbrido HSE06 em diferentes configurações. Os resultados evidenciam que o funcional HSE06 entrega valores de gaps de bandas e parâmetros de modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ mais precisos que o funcional semilocal. Observou-se também que tais parâmetros são sensíveis a ajustes dos parâmetros ajustáveis do HSE06. Por fim, foi feita uma análise da variação dos parâmetros $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ em função do gap de bandas, mostrando que a aplicação de um *scissor-shift* em cálculos PBE-GGA pode produzir resultados semelhantes aos obtidos com HSE06, sugerindo que, em aplicações em que se toleram algum grau de imprecisão, o uso do HSE06 pode não compensar o seu elevado custo computacional.

Palavras-chave: DFT, método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, estrutura de bandas.

Abstract

The Density Functional Theory (DFT) and the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method are two important techniques for calculating the electronic band structures of crystalline materials, which is fundamental for studying their electronic, optical, and transport properties. The DFT2kp package integrates DFT and the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method by implementing computational routines for the automatic construction of effective $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ models from *ab initio* data generated by DFT calculations. In this work, we investigated how the hybrid functional Heyd–Scuseria–Ernzerhof 2006 (HSE06) influences the values of the parameters (effective mass, g-factors, and Dresselhaus constant) extracted from effective $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ models for GaAs. To this end, DFT calculations were performed using both the semilocal Perdew–Burke–Ernzerhof Generalized Gradient Approximation (PBE-GGA) functional and the hybrid HSE06 functional in various configurations. The results show that the HSE06 functional yields band gaps and $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ model parameters that are more accurate than those obtained with the semilocal functional. It was also observed that these parameters are sensitive to adjustments of the tunable HSE06 parameters. Finally, an analysis of the variation of the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ parameters as a function of the band gap was carried out, demonstrating that applying a scissor-shift to PBE-GGA calculations can produce results similar to those obtained with HSE06, suggesting that in applications tolerating some inaccuracy, the high computational cost of HSE06 may not be justified.

Keywords: DFT, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method, bands structure

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Teoria do Funcional da Densidade	13
1.2	Construção automática de modelos $k \cdot p$ efetivos	15
1.3	Objetivos	15
2	METODOLOGIA	17
2.1	Hamiltoniano de um sistema de N elétrons interagentes	17
2.2	Teoria do funcional da densidade	17
2.2.1	Densidade eletrônica como variável básica	17
2.2.2	O funcional de energia de Hohenberg & Kohn	18
2.2.3	Princípio variacional para o funcional de energia	19
2.2.4	Formulação de Kohn & Sham	19
2.2.5	Funcionais de Troca e Correlação	21
2.3	Quantum ESPRESSO	21
2.3.1	Pseudopotenciais	22
2.3.2	Método PAW	22
2.4	O método $k \cdot p$	25
2.5	O pacote DFT2kp	27
2.5.1	Método dos Invariantes	27
3	RESULTADOS	29
3.1	Arseneto de Gálio	29
3.2	Cálculos DFT e Modelos $k \cdot p$ Efetivos	30
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	37
	REFERÊNCIAS	39
	APÊNDICES	43
	APÊNDICE A – OUTRAS CONTRIBUIÇÕES	45

1 Introdução

A estrutura eletrônica de bandas determina a maioria das propriedades eletrônicas dos materiais cristalinos e realizar cálculos precisos dessas estruturas é um passo crucial no desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais cristalinos como, por exemplo, os eletrônicos, spintrônicos e optoeletrônicos. A formulação de Kohn & Sham da Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) junto à boas aproximações do funcional de troca e correlação fez com que o DFT se tornasse um dos métodos *ab initio* mais utilizado para o cálculo preciso de estruturas de bandas de materiais cristalinos e, portanto, do estudo de propriedades eletrônicas desses materiais (MARTIN, 2020). Nesse sentido, códigos que implementam a DFT, tais como o Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017) e o VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) são amplamente usados no desenvolvimento de tecnologias como dispositivos eletrônicos, ópticos e spintrônicos.

Apesar da boa precisão na simulação de estrutura de bandas, os cálculos DFT podem ter um custo computacional alto, e os resultados, como as funções de onda, são fornecidos em arquivos de dados grandes (GAWARECKI et al., 2022), o que gera a necessidade de modelos efetivos que permitem descrever apenas as bandas eletrônicas necessárias para o estudo de propriedades magnéticas, ópticas e de transporte. O método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (WINKLER, 2003; WILLATZEN; VOON, 2009) é uma técnica perturbativa que permite calcular a estrutura de bandas de materiais cristalinos nas proximidades de um ponto \mathbf{k}_0 da zona de Brillouin a partir das energias e funções de bandas conhecidas nesse ponto. Quando aliado com a partição de Löwdin (LÖWDIN, 1951), é possível construir modelos efetivos ao projetar o Hamiltoniano total em subespaços de interesse. Os modelos efetivos gerados pelo método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ são aplicados no estudo de diversos fenômenos físicos em sistemas cristalinos como efeitos de acoplamento spin-órbita (GOSTEAU et al., 2021; FU et al., 2020) e propriedades elétricas e óticas (MITTELSTÄDT; SCHLIWA; KLENOVSKÝ, 2022; VOLOSNEV et al., 2023). Em anos recentes, o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ combinado com dados de cálculos DFT vem sendo empregado na investigação de diferentes materiais de interesse tais como os isolantes topológicos (ARAÚJO; LIMA; FAZZIO, 2024; YUAN et al., 2023), materiais 2D (WU; MENG, 2024; JUNIOR et al., 2019) e perovskitas (SAÏDI et al., 2025; OMPONG; INKOO; SINGH, 2020).

1.1 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT é uma reformulação exata do problema quântico de um sistema de partículas interagentes em um potencial externo que substitui a formulação dada pela função de

onda do sistema de muitos corpos por uma descrição usando a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema. A DFT foi formalmente proposta por Hohenberg & Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) em 1964 ao demonstrarem que (i) o potencial externo $V(\mathbf{r})$ que define o Hamiltoniano do sistema quântico de muitos corpos é definido univocamente pela densidade do estado fundamental do sistema $n_0(\mathbf{r})$ e, portanto, $V(\mathbf{r})$ é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental; e (ii) na sua forma funcional, a energia total segue um princípio variacional, de forma que a densidade do estado fundamental retorna o mínimo global do funcional da energia. Como $V(\mathbf{r})$ define o Hamiltoniano, segue que este e seus autoestados são também funcionais da densidade do estado fundamental e, conseqüentemente, todo observável pode ser escrito *a priori* como um funcional da densidade do estado fundamental. O funcional da energia total do sistema obtido por Hohenberg & Kohn possui a forma

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] \quad (1.1)$$

na qual $T[n(\mathbf{r})]$ é o funcional do operador de energia cinética, $U[n(\mathbf{r})]$ é o funcional do potencial elétrico entre elétrons e $V[n(\mathbf{r})]$ é o funcional do potencial externo. O termo $F[n(\mathbf{r})]$ possui a mesma forma para todos os sistemas sendo, por isso, denominado funcional universal. Porém, sua forma explícita é desconhecida, o que a priori parece impossibilitar a implementação computacional do método DFT. Recentemente, redes neurais têm sido estudadas para superar esta limitação e "aprender" a forma funcional de $F[n(\mathbf{r})]$ (KELLEY et al., 2024; PEDERSON; KALITA; BURKE, 2022). Atualmente estas redes neurais ainda não estão maduras para serem usadas em trabalhos finais, portanto, aproximações para $F[n(\mathbf{r})]$ são feitas a partir das equações de Kohn & Sham.

Em 1965, para lidar com o desconhecimento da forma explícita do funcional universal, Kohn & Sham (KOHN; SHAM, 1965) propuseram como aproximação separar o funcional universal em termos de funcionais da energia cinética e potencial elétrico de Coulomb de um sistema de partículas não interagentes mais um funcional, denominado funcional de troca e correlação, que concentra todos os efeitos da interação elétron-elétron. Kohn & Sham propuseram que a densidade do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes é igual à densidade de algum sistema de partículas não-interagente em um certo potencial efetivo e, a partir dessa ideia, formularam um procedimento que utiliza um sistema auxiliar não-interagente no processo da minimização funcional de energia do sistema interagente original. Esse procedimento fornece um sistema de equações, cuja solução autoconsistente retorna a densidade que minimiza o funcional da energia do sistema interagente. Na formulação de Kohn & Sham, o único funcional com forma desconhecida é o de troca e correlação, e aproximações são necessárias para a implementação da DFT.

1.2 Construção automática de modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos

Os modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ são determinados por coeficientes dados pelos elementos de matriz do operador momento \mathbf{p} que devem ser obtidos por meios externos ao método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, tais como experimentos e simulações DFT. Por exemplo, a primeira banda de condução e as três bandas de valência para o Arseneto de Gálio (GaAs, do inglês *Gallium arsenide*) sem acoplamento spin-órbita podem ser representadas por um modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ que é uma matriz 4x4

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \epsilon(\mathbf{k}) + E_g & k_x P & k_y P & k_z P \\ k_x P^* & \epsilon(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ k_y P^* & 0 & \epsilon(\mathbf{k}) & 0 \\ k_z P^* & 0 & 0 & \epsilon(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$$

na base ordenada $\{|S\rangle, |X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle\}$ na qual a primeira banda de condução se transforma igual a um orbital S ($|S\rangle$) e as bandas de valência se transformam como orbitais $P = (|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle)$. O modelo depende apenas do parâmetro P dado por

$$P = \frac{\hbar}{m_0} \langle S | \mathbf{p} | X \rangle = \frac{\hbar}{m_0} \langle S | \mathbf{p} | Y \rangle = \frac{\hbar}{m_0} \langle S | \mathbf{p} | Z \rangle.$$

Os algoritmos que implementam a DFT retornam a densidade eletrônica do estado fundamental, assim como as energias e funções de ondas. As funções de ondas retornadas pela DFT podem então ser usadas para calcular os elementos de matriz do operador momento \mathbf{p} , viabilizando, portanto, o desenvolvimento de métodos computacionais para obter modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos a partir de dados *ab initio*.

O pacote DFT2kp (CASSIANO et al., 2024) é um código computacional aberto desenvolvido para calcular modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos a partir de dados *ab initio* de cálculos DFT. O DFT2kp utiliza as energias e funções de ondas obtidas via DFT pelo código Quantum ESPRESSO para calcular os valores numéricos dos coeficientes de modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ em torno de pontos de alta simetria na zona de Brillouin e com esses dados automaticamente construir o modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Adicionalmente, este código também implementa rotinas para construir a forma simetricamente otimizada do modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ utilizando os elementos de matriz dos operadores de simetria extraídos dos resultados do Quantum ESPRESSO.

1.3 Objetivos

Os modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos obtidos por meio do pacote DFT2kp geram bandas que reproduzem muito bem os dados do DFT (Quantum ESPRESSO) na proximidade dos pontos \mathbf{k}_0 relevantes da zona de Brillouin. Entretanto, a precisão dos modelos gerados depende da qualidade das bandas calculadas pelo código DFT. No caso do trabalho original do DFT2kp (CASSIANO et al., 2024), uma limitação na precisão dos modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ é

devido ao funcional de troca e correlação do tipo Aproximação do Gradiente Generalizado de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA, do inglês *Perdew–Burke–Ernzerhof*) usado nos cálculos realizados pelo Quantum ESPRESSO que, frequentemente, subestima o gap de energia.

A obtenção de valores corretos do gap de energia é um passo importante para o cálculo de parâmetros de propriedades eletrônicas tais como as massas efetivas e os fatores giromagnéticos. A correção do gap de energia pode ser alcançada pelo uso de outros funcionais de troca e correlação, tais como os funcionais híbridos *Heyd–Scuseria–Ernzerhof 2006* (HSE06) (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) que têm entregado valores do gap de energia próximos aos valores experimentais.

Portanto, nesse trabalho objetivou-se investigar como o uso do funcional híbrido HSE06 influencia os valores dos parâmetros calculados com modelos efetivos $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ construídos com o pacote DFT2kp. Além disso, objetivou-se também comparar os resultados obtidos com o HSE06 com os obtidos com a aplicação de um *scissor-shift* aos valores de gaps de energias do PBE-GGA

2 Metodologia

2.1 Hamiltoniano de um sistema de N elétrons interagentes

O Hamiltoniano de um sistema de N elétrons interagentes em um potencial externo possui, na aproximação de Born-Oppenheimer, a forma (MARTIN, 2020)

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{ik} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \right] = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (2.1)$$

na qual \hat{T} é o operador da energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{ee} é o operador da energia de interação elétron-elétron e \hat{V}_{ext} é o operador do potencial externo agindo nos elétrons. Observa-se que as formas dos operadores de energia cinética e interação elétron-elétron são universais, uma vez que não dependem do sistema de interesse. O único termo do Hamiltoniano que depende do sistema é o operador do potencial externo, que depende das variáveis \mathbf{R}_k que definem a rede cristalina e o grupo espacial no cristal.

2.2 Teoria do funcional da densidade

2.2.1 Densidade eletrônica como variável básica

O princípio fundamental da DFT é usar a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ de um sistema de N elétrons interagentes como uma variável básica no lugar da função de onda. Para isso, Hohenberg & Kohn demonstraram que a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ de um sistema de N elétrons interagentes em um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ determina univocamente, a menos de uma constante, esse potencial. A demonstração, para um estado não degenerado, é realizada por um argumento de redução ao absurdo. Sejam dois sistemas de N elétrons interagentes com os Hamiltonianos

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(1)} \quad (2.2)$$

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(2)} \quad (2.3)$$

de forma que os potenciais externos $\hat{V}_{ext}^{(1)}$ e $\hat{V}_{ext}^{(2)}$ diferem por mais que uma constante e que as densidades eletrônicas $n_0^{(1)}(\mathbf{r})$ e $n_0^{(2)}(\mathbf{r})$ do estado fundamental de cada sistema são iguais. Considerando-se que cada sistema possui uma função de onda do estado fundamental $|\Psi_0^{(1)}\rangle$ e $|\Psi_0^{(2)}\rangle$, as energias $E_0^{(1)}$ e $E_0^{(2)}$ dos estados fundamentais são dados por

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle \quad (2.4)$$

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_0^{(2)} \rangle. \quad (2.5)$$

O método variacional aplicado ao sistema $\hat{H}^{(1)}$ leva à desigualdade

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle < \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle \quad (2.6)$$

uma vez que o princípio variacional afirma que $\langle \Psi | \hat{H}^{(1)} | \Psi \rangle > E_0^{(1)}$ para qualquer função de onda $|\Psi\rangle$ que não seja a função de onda $|\Psi_0^{(1)}\rangle$ do estado fundamental do sistema. Mas, de acordo com as Equações (2.2) e (2.3) pode-se reescrever $\hat{H}^{(1)}$ como

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H}^{(2)} + \hat{V}_{ext}^{(1)} - \hat{V}_{ext}^{(2)} \quad (2.7)$$

e substituindo-se na Equação (2.6) obtem-se a desigualdade

$$E_0^{(1)} < \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_0^{(2)} \rangle + \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{V}_{ext}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle - \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{V}_{ext}^{(2)} | \Psi_0^{(2)} \rangle \quad (2.8)$$

$$\Rightarrow E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \int [v_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - v_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

Aplicando-se o mesmo procedimento ao sistema $H^{(2)}$ obtém-se a desigualdade

$$E_0^{(2)} < E_0^{(1)} - \int [v_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - v_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

A soma das desigualdades (2.9) e (2.10) resulta na contradição

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + E_0^{(2)}. \quad (2.11)$$

Portanto, fica demonstrado por redução ao absurdo que dois sistemas de N elétrons interagentes em potenciais externos que diferem por mais que uma constante não possuem a mesma densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, a densidade do estado fundamental determina o potencial externo. Por consequência, já que o potencial externo determina o Hamiltoniano, a densidade também determina as funções de onda, e os observáveis do sistema.

2.2.2 O funcional de energia de Hohenberg & Kohn

Para um sistema de N elétrons interagentes, com uma densidade $n(\mathbf{r})$ associada a um potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$, a função de onda é dada por um funcional com a forma

$$|\Psi\rangle = |\Psi[n]\rangle \quad (2.12)$$

e os valores esperados dos observáveis serão dados por funcionais com a forma

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle = O[n]. \quad (2.13)$$

Aplicando-se a Equação (2.13) no Hamiltoniano do sistema de N elétrons (Equação (2.1)) obtém-se o funcional da energia total do sistema

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= \langle \Psi[n(\mathbf{r})] | \hat{H} | \Psi[n(\mathbf{r})] \rangle = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] = \\ &= F[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.14)$$

no qual o funcional $F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ é denominado funcional universal pois possui a mesma forma para todo sistema de N elétrons interagentes, isto é, ele não depende do potencial externo.

A função de onda do estado fundamental é dada pelo funcional da Equação (2.12) quando a densidade é a densidade do estado fundamental, $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$. Isso implica que o funcional da energia do estado fundamental será, de acordo com a Equação (2.14),

$$\begin{aligned} E_0[n_0(\mathbf{r})] &= \langle \Psi[n_0(\mathbf{r})] | \hat{H} | \Psi[n_0(\mathbf{r})] \rangle = T[n_0(\mathbf{r})] + V_{ee}[n_0(\mathbf{r})] + V_{ext}[n_0(\mathbf{r})] = \\ &= F[n_0(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.15)$$

2.2.3 Princípio variacional para o funcional de energia

Hohenberg & Kohn estabeleceram para o funcional de energia $E[n(\mathbf{r})]$ um princípio variacional em função da densidade $n(\mathbf{r})$ na forma

$$E_0 = E_0[n_0(\mathbf{r})] \leq E[n(\mathbf{r})], \quad (2.16)$$

isto é, a energia total segue um princípio variacional, de forma que de todas as densidades $n(\mathbf{r})$ que um sistema de N elétrons em um potencial externo pode ter, apenas a densidade do estado fundamental retorna o mínimo global do funcional da energia.

2.2.4 Formulação de Kohn & Sham

O funcional da energia na formulação de Hohenberg & Kohn (Equação (2.14)) possui um termo com a forma funcional desconhecida, o funcional universal $F[n(\mathbf{r})]$, assim como, o funcional da função de onda (Equação (2.12)). O desconhecimento da forma desses dois funcionais, a priori, parece impossibilitar a implementação da DFT. Para lidar com esse desconhecimento, Kohn & Sham propuseram usar um sistema auxiliar de N partículas não interagentes e reformulam o funcional universal na forma

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

na qual $T_s[n(\mathbf{r})] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle$ é o funcional da energia cinética de um sistema não interagente, $E_{xc}[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] - V_H[n(\mathbf{r})]$ é o funcional de troca e correlação e $V_H[n(\mathbf{r})]$ é o termo de Hartree,

$$V_H[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.18)$$

Aplicando-se a forma do funcional universal de Kohn & Sham no funcional de energia da Equação (2.14) obtém-se a forma funcional

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.19)$$

enquanto que para um sistema de N partículas não interagentes o funcional de energia é dado por

$$E_s[n_s(\mathbf{r})] = T_s[n_s(\mathbf{r})] + V_s[n_s(\mathbf{r})]. \quad (2.20)$$

A minimização do funcional $E[n(\mathbf{r})]$ (Equação (2.19)) em relação a densidade $n(\mathbf{r})$ resulta em

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n} &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n} + \frac{\delta V_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \\ &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) = 0, \end{aligned} \quad (2.21)$$

e a minimização do funcional $E_s[n_s(\mathbf{r})]$ em relação a densidade $n_s(\mathbf{r})$ resulta em

$$\frac{\delta E_s[n_s]}{\delta n_s} = \frac{\delta T_s[n_s]}{\delta n_s} + v_s(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.22)$$

As densidades $n(\mathbf{r})$ e $n_s(\mathbf{r})$ serão iguais se o potencial $v_s(\mathbf{r})$ for igual a $v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$. Nesse sentido, o procedimento proposto por Kohn & Sham é usar um sistema auxiliar de N partículas não interagentes em um potencial efetivo $v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$ e então minimizar o funcional de energia do sistema não interagente em relação aos orbitais. Esse procedimento resulta nas equações

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \psi_{KS}^j(\mathbf{r}) + v_{ef}(\mathbf{r}) \psi_{KS}^j(\mathbf{r}) = \epsilon_{KS}^j \psi_{KS}^j(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

e a energia total do estado fundamental do sistema não interagente será $E_{KS}^0 = \sum_i^N \epsilon_i$. Então, a partir da Equação (2.20) obtém-se, para a densidade do estado fundamental

$$T_s[n_0(\mathbf{r})] = \sum_i^N \epsilon_i - V_{ef}[n(\mathbf{r})] = \sum_i^N \epsilon_i - \int n_0(\mathbf{r}) v_{ef}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.24)$$

O *ansatz* proposto por Kohn & Sham é usar a Equação (2.24) para resolver o funcional de energia do sistema interagente (Equação (2.19)), isto é, considerar que o funcional do operador de energia cinética $T_s[n_0(\mathbf{r})]$ do funcional de energia do sistema interagente é dado pela Equação (2.24). Com esse *ansatz*, e lembrando-se que $v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$, o funcional de energia do sistema interagente, no estado fundamental, fica

$$E_{KS}[n_0(\mathbf{r})] = \sum_{\{j|\epsilon_{KS}^j \leq \mu\}} \epsilon_{KS}^j + E_{XC}[n_0(\mathbf{r})] - V_H[n_0(\mathbf{r})] - \int v_{XC}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Os termos ϵ_{KS}^j são os autovalores das equações autoconsistentes de Kohn & Sham (Equação (2.23)). O funcional de troca e correlação $E_{XC}[n_0(\mathbf{r})]$ concentra os efeitos das interações de muito corpos e sua forma implícita é desconhecida. O sucesso das aplicações da DFT depende, portanto, de aproximações para $E_{XC}[n_0(\mathbf{r})]$.

2.2.5 Funcionais de Troca e Correlação

Na Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) para o funcional de troca e correlação $E_{XC}[n]$ a densidade de energia de troca e correlação em cada elemento infinitesimal de densidade $n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ é substituída pela de um gás de elétrons uniforme. Nessa aproximação, o funcional de troca e correlação tem a forma,

$$E^{\text{LDA}_{XC}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) \quad (2.26)$$

na qual $\epsilon_{XC}(n)$ é a densidade de energia de troca e correlação do gás de elétrons uniforme.

Na Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*) considera-se as variações espaciais da densidade eletrônica ao incluir o gradiente da densidade eletrônica $|\nabla n(\mathbf{r})|$ no funcional que possui a forma geral

$$E^{\text{GGA}_{XC}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \quad (2.27)$$

O band gap é subestimado tanto pelos funcionais LDA quanto pelos funcionais GGA (PBE) e é necessário recorrer a funcionais mais avançados tais como os funcionais híbridos. O funcional híbrido HSE06 é uma abordagem que mistura funcionais semilocais GGA com funcionais de troca exata não locais de Hartree-Fock. A ideia é dividir a interação coulombiana entre elétrons em uma parte de curto alcance e outra parte de longo alcance, e substituir a parte de curto alcance do funcional de troca do GGA PBE por uma mistura de funcionais de troca Hartree-fock e PBE. O funcional de correlação continua sendo completamente igual ao do funcional GGA (PBE). A forma do funcional HSE06 é

$$E_{XC}^{\text{HSE06}} = \alpha E_X^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1 - \alpha) E_X^{\text{PBE,SR}}(\omega) + E_X^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_C^{\text{PBE}} \quad (2.28)$$

na qual $E_X^{\text{HF,SR}}(\omega)$ é o funcional de troca de Hartree-Fock de curto alcance, $E_X^{\text{PBE,SR}}(\omega)$ e $E_X^{\text{PBE,LR}}(\omega)$ são, respectivamente, os funcionais de troca PBE de curto e longo alcance e E_C^{PBE} é o funcional de correlação PBE. O parâmetro α determina a fração de mistura e o parâmetro ω determina o alcance no qual o funcional de Hartree-Fock atua.

2.3 Quantum ESPRESSO

O Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017) é um conjunto integrado de códigos abertos para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais com base na DFT que utiliza bases de ondas planas e pseudopotenciais para representar a interação entre elétrons e íons.

Representar as funções de onda das Equações de Kohn & Sham como uma expansão linear de uma base conveniente para cálculos numéricos é uma das primeiras etapas para a implementação computacional da DFT. A escolha por uma base de ondas planas impõe

dificuldades computacionais devido ao potencial coulombiano que representa as interações entre núcleo e elétrons. Esse potencial possui um decaimento lento que requer uma quantidade elevada de bases de ondas planas para o representar adequadamente. Além disso, as funções de onda possuem muitos nós e oscilações intensas nas proximidades do núcleo atômico devido tanto pela influência do potencial nuclear quanto pela condição de ortogonalidade entre as funções de onda para satisfazer o princípio de Pauli nessa região. Uma quantidade elevada de bases de ondas planas resulta em um custo computacional alto para implementar computacionalmente a DFT. Dessa forma, é preciso de aproximações para reduzir número de bases de ondas planas necessária.

2.3.1 Pseudopotenciais

Na abordagem dos pseudopotenciais uma das aproximações é considerar apenas os elétrons de valência nos cálculos de DFT ao "congelar" os efeitos dos elétrons internos e do núcleo atômico em um íon inerte e substituir o potencial verdadeiro por um potencial efetivo (um pseudopotencial) que age apenas nos elétrons de valência. Essa aproximação parte do princípio da Química de que, em sólidos, são os elétrons de valência que predominam nas ligações químicas entre os átomos enquanto os elétrons internos não são tão afetados pelo ambiente químico. Considerando-se apenas os elétrons de valência e ao utilizar um pseudopotencial mais suave, o número de bases de ondas planas necessárias para a implementação computacional diminui significativamente.

Para uma maior redução da quantidade de bases de ondas planas, o método dos potenciais emprega mais uma aproximação para tratar a influência dos elétrons internos nas funções de onda de valência. Como dito anteriormente, as funções de onda de valência possuem oscilações intensas nas proximidades do núcleo atômico para satisfazer condições de ortogonalidade com os elétrons internos. Para remover essa influência, o método dos pseudopotenciais utiliza as denominadas pseudo-funções de onda. Na Figura 1 pode-se observar que há duas regiões separadas por um raio de corte r_c que divide a função de onda de valência em duas partes, uma oscilatória para regiões $0 < r < r_c$ e outra parte suave para regiões $r > r_c$. As pseudo-funções de onda são construídas de forma que sejam iguais a função de onda de valência original para regiões $r > r_c$, enquanto nas regiões $0 < r < r_c$ a parte oscilatória é substituída por uma função mais suave e sem nós. O pseudopotencial é construído de forma que as soluções da Equação de Kohn & Sham resulte nas pseudo-funções de onda.

2.3.2 Método PAW

No método dos pseudopotenciais o custo computacional é reduzido ao considerar apenas os elétrons de valência e substituir o potencial completo da Equação de Kohn & Sham por um pseudopotencial. Entretanto, essa abordagem apresenta desvantagens pois ao

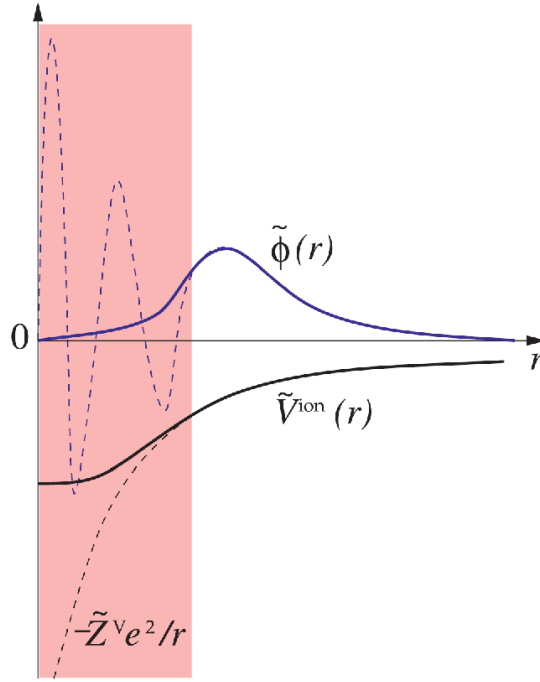


Figura 1 – Representação de uma função de onda (curva tracejada azul) e a pseudo-função de onda (linha contínua azul). A região $0 < r < r_c$ se encontra na área colorida de rosa. Adaptada de (KAXIRAS; JOANNOPOULOS, 2019).

eliminar os elétrons internos as informações das funções de ondas reais nas proximidades da região do íon inerte são perdidas, o que pode influenciar nos cálculos de certas propriedades, como os parâmetros hiperfinos.

O método *Projector Augmented-Wave* (PAW) é uma generalização dos pseudopotenciais e do método *Augmented Plane Wave* (APW), que permite reconstruir a função de onda completa. O método APW é uma abordagem que separa o espaço em duas partes: esferas centradas nos átomos com um raio de corte r_c^a , e o espaço interatômico entre cada esfera.

No método PAW utiliza-se funções suaves auxiliares $|\tilde{\psi}_n\rangle$ de forma que sejam iguais as funções de onda de valência verdadeiras $|\psi_n\rangle$ fora das esferas e define-se um operador linear \hat{T} que transforma as funções suaves nas funções de onda verdadeiras:

$$|\psi_n\rangle = \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle. \quad (2.29)$$

Uma vez que as funções $|\tilde{\psi}_n\rangle$ são iguais às funções verdadeiras para regiões $r > r_c^a$, o operador T deve ser igual a unidade, exceto nas regiões $0 < r < r_c^a$ tendo a forma

$$\hat{T} = \mathbb{I} + \sum_a \hat{T}^a \quad (2.30)$$

na qual \hat{T}^a são operadores que agem apenas nas esferas centradas nas posições atômicas \mathbf{R}^a . No interior dessas esferas ($r < r_c^a$) as funções verdadeiras $|\psi_n\rangle$ podem ser expandidas

em funções de ondas parciais $|\phi_i^a\rangle$

$$|\psi_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\phi_i^a\rangle \quad (2.31)$$

onde P_{ni}^a são coeficientes de expansão que são funcionais lineares de $|\tilde{\psi}_n\rangle$, isto é,

$$P_{ni}^a = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.32)$$

onde $|\tilde{p}_i^a\rangle$ são denominados projetores de funções suaves.

As funções de onda parciais $|\phi_i^a\rangle$ também estão relacionadas com funções de ondas parciais auxiliares $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ por uma transformação linear

$$|\phi_i^a\rangle = \mathbb{I} + \sum_a \hat{T}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.33)$$

de forma que as funções auxiliares $|\tilde{\psi}_n\rangle$ também possuem uma expansão em ondas parciais no interior da esfera:

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.34)$$

na qual P_{ni}^a é igual em cada expansão no interior da esfera.

Os projetores de funções suaves $|\tilde{p}_i^a\rangle$ devem satisfazer relação de completeza

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| = 1 \quad (2.35)$$

no interior de cada esfera. Além disso, esses projetores devem ser ortogonais às funções de ondas auxiliares no interior de cada esfera

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.36)$$

Aplicando-se a relação de completeza (Equação (2.35)) na Equação (2.30) e usando-se a Equação (2.33), pode-se obter para o operador \hat{T} a forma

$$\hat{T} = \mathbb{I} + \sum_a \hat{T}^a = \mathbb{I} + \sum_{a,i} (|\phi\rangle_i^a - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a|. \quad (2.37)$$

Aplicando-se essa forma do operador \hat{T} na Equação (2.29), obtém-se para a função de onda verdadeira a forma

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) + \sum_{a,i} (\phi_i^a(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (2.38)$$

na qual foi usado a representação $\psi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_n \rangle$.

2.4 O método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$

Em muitos semicondutores é suficiente que se saiba a dispersão de energia $E_n(\mathbf{k})$ próximo aos pontos de extremo das bandas. Isso se deve, pois, nos semicondutores os elétrons estão concentrados em torno de um mínimo da banda de condução e os buracos estão concentrados em torno de um máximo da banda de valência.

O método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ é um procedimento para calcular a dispersão energia-momento $E_n(\mathbf{k})$ em torno de pontos \mathbf{k} de alta simetria sem que seja necessário calcular a estrutura de bandas completamente. É desenvolvido em torno de algum ponto \mathbf{k}_0 da zona de Brillouin para o qual se conhecem os valores das energias $E_n(\mathbf{k}_0)$ e as funções de banda $\Psi_{n\mathbf{k}_0}$, sendo, portanto, um método no qual se utilizam estados de banda como funções de base.

A base para o desenvolvimento do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ é a equação de Schrödinger de um elétron em um potencial periódico

$$\hat{H}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

na qual o Hamiltoniano \hat{H} é dado por

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2}(\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) \cdot \mathbf{p} \quad (2.40)$$

e as funções de onda $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ são funções de Bloch

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.41)$$

O terceiro termo do Hamiltoniano \hat{H} (Equação (2.40)) é termo de acoplamento de spin-órbita, no qual $\boldsymbol{\sigma}$ é vetor de Pauli formado pelas matrizes de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

Aplicando as Equações (2.40) e (2.41) na Equação (2.39) e tendo-se em vista que $\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$ e $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ obtém-se a equação de Schrödinger para as funções $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$\left(\hat{H} + \hat{H}_{kp} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \quad (2.43)$$

na qual \hat{H}_{kp} é dado por

$$\hat{H}_{kp} = \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi} = \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{\hbar}{4m_0c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V \right). \quad (2.44)$$

Para pontos $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}$ nas proximidades de \mathbf{k}_0 a Equação (2.43) se torna

$$\left(\hat{H}^0 + \hat{H}'(\mathbf{k}) \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(E_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.45)$$

na qual

$$\hat{H}^0 = \hat{H} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k}_0 \cdot \boldsymbol{\pi}, \quad (2.46)$$

$$\hat{H}'(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}. \quad (2.47)$$

A aplicação do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para o cálculo da estrutura de bandas em um ponto $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}$ nas proximidades de \mathbf{k}_0 parte do pressuposto de que as energias $E_n(\mathbf{k}_0)$ e as funções $u_{n\mathbf{k}_0}$ são conhecidas. O conjunto das funções $u_{n\mathbf{k}_0}$ formam uma base completa e ortonormal para o Hamiltoniano \hat{H}^0 , permitindo desenvolver o Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ $\hat{H}_{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}(\mathbf{k}) = \hat{H}^0 + \hat{H}'(\mathbf{k})$ de forma que

$$\left[\hat{H}_{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}(\mathbf{k}) \right]_{m,n} = E_n^0 \delta_{m,n} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{P}_{m,n} \quad (2.48)$$

onde $\mathbf{P}_{m,n} = \langle u_{m\mathbf{k}_0} | \boldsymbol{\pi} | u_{n\mathbf{k}_0} \rangle$ é um elemento de matriz do operador de momento generalizado. Assim, fica evidente que o modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ depende apenas dos elementos de matriz do operador de momento generalizado.

O modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivo para um conjunto A de bandas de interesse é obtido aplicando-se a partição de Löwdin na Equação (2.45) que até a segunda ordem de \mathbf{k} possui a forma

$$H_{m,n}^{eff} = \epsilon_n^0 \delta_{m,n} + H'_{m,n} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \in B} H'_{m,\beta} H'_{\beta,n} \left[\frac{1}{\epsilon_m^0 - \epsilon_\beta^0} + \frac{1}{\epsilon_n^0 - \epsilon_\beta^0} \right] + \dots \quad (2.49)$$

na qual os índices (m, n) representam bandas no conjunto A e os índices $\beta \in B$ representam as bandas que não estão inclusas no conjunto A .

Como exemplo, o modelo efetivo para a primeira banda de condução do GaAs sem acoplamento spin-órbita na base $\{|S\rangle, |X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle\}$, considerando-se como conjunto A a banda de condução e como conjunto B as bandas de valência, tem a forma

$$\begin{aligned} H_{6c,6c}^{eff} = & \epsilon_{6c}^0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2}{2m_0^2} \mathbf{k} \cdot \langle S | \mathbf{p} | S \rangle + \\ & + \frac{\hbar^2}{2m_0^2} \sum_{i,j \in (x,y,z)} \sum_{\beta \in B} k_i k_j \langle S | p_i | \beta \rangle \langle \beta | p_j | S \rangle \left[\frac{1}{\epsilon_{6c}^0 - \epsilon_\beta^0} + \frac{1}{\epsilon_{6c}^0 - \epsilon_\beta^0} \right] \end{aligned} \quad (2.50)$$

Os únicos elementos de matriz do operador momento não nulos são

$$\langle S | \mathbf{p} | X \rangle = \langle S | \mathbf{p} | Y \rangle = \langle S | \mathbf{p} | Z \rangle = \frac{m_0}{\hbar} P.$$

e considerando que os termos $\epsilon_{6c}^0 - \epsilon_\beta^0 = E_g$ são os band gaps, o modelo efetivo resulta em

$$\begin{aligned} H_{6c,6c}^{ef} = & \epsilon_{6c}^0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \sum_{i \in (x,y,z)} \sum_{\beta \in B} \frac{k_i^2 P P^*}{E_g} = \epsilon_{6c}^0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{P^2 k^2}{E_g} = \epsilon_{6c}^0 + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{P^2}{E_g} \right) k^2 = \\ = & \epsilon_{6c}^0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{ef}} \end{aligned} \quad (2.51)$$

onde a massa efetiva é dada por

$$\frac{1}{m_{ef}} = \frac{1}{m_0} + \frac{2P^2}{\hbar^2 E_g} \quad (2.52)$$

2.5 O pacote DFT2kp

O pacote DFT2kp é capaz de ler e extrair dos dados DFT do Quantum ESPRESSO, as energias ϵ_n^0 e os autoestados $|n\mathbf{k}_0\rangle^{DFT}$ de um dado ponto \mathbf{k}_0 . Além disso, o código extrai ou calcula os elementos de matriz $\mathbf{P}_{m,n}$ do operador momento. A partir desses dados, o código é capaz de construir modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para todas as bandas, ou para um conjunto de bandas de interesse.

Para um conjunto A de bandas de interesse, o código identifica e retorna a representação irredutível de cada banda no conjunto A e, adicionalmente, o modelo efetivo no domínio das bandas do conjunto A é construído a partir de "folding down" via partição de Löwdin. Para uma expansão até a segunda ordem de \mathbf{k} , o modelo efetivo $H_{NxN}^{DFT}(\mathbf{k})$ na base DFT $\{|n\mathbf{k}_0\rangle^{DFT}\}$ possui a forma

$$\begin{aligned} H_{m,n}^{DFT}(\mathbf{k}) = & \left(\epsilon_n^0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) \delta_{m,n} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \langle m\mathbf{k}_0 | \boldsymbol{\pi} | n\mathbf{k}_0 \rangle + \\ & + \frac{\hbar^2}{2m_0^2} \sum_{\alpha \in B} (\mathbf{k} \cdot \langle m\mathbf{k}_0 | \boldsymbol{\pi} | \alpha\mathbf{k}_0 \rangle) (\langle \alpha\mathbf{k}_0 | \boldsymbol{\pi} | n\mathbf{k}_0 \rangle \cdot \mathbf{k}) \left[\frac{1}{\epsilon_m^0 - \epsilon_\alpha^0} + \frac{1}{\epsilon_n^0 - \epsilon_\alpha^0} \right] + \dots \end{aligned} \quad (2.53)$$

O modelo efetivo $H_{NxN}^{DFT}(\mathbf{k})$ obtido na base DFT $\{|n\mathbf{k}_0\rangle^{DFT}\}$ reproduz corretamente a dispersão $E_n(k)$ em torno do ponto de expansão \mathbf{k}_0 , porém sua forma pode não ser a ideal para a fácil identificação dos parâmetros de Kane (lineares em k) e Luttinger (quadráticos em k). Tendo isso em vista, o DFT2kp implementa rotinas que permitem, por meio dos métodos dos invariantes, a construção de modelos efetivos simetricamente otimizados a partir de uma base informada pelo usuário.

2.5.1 Método dos Invariantes

Um cristal é representado por um grupo espacial G que contém todas as operações de simetria que mantêm a rede cristalina invariante. Por outro lado, o Hamiltoniano $H(\mathbf{k})$ se transforma de acordo com o grupo $G_{\mathbf{k}_0} \in G$ composto pelo conjunto de operações de simetria que mantêm o ponto de expansão \mathbf{k}_0 invariante. Essas condições de invariância são dadas pelas relações de comutação do hamiltoniano $H(\mathbf{k})$ com cada operador g de simetria do grupo $G_{\mathbf{k}_0}$:

$$[H(\mathbf{k}), g] = 0 \quad (2.54)$$

A ideia do método dos invariantes é usar as relações de comutatividade (Equação (2.54)) para gerar restrições de simetria para obter a forma mais geral de $H(\mathbf{k})$ permitida

pela simetria do sistema. Para tanto, representa-se o hamiltoniano $H(\mathbf{k})$ em uma base $\psi_i(\mathbf{r})$ que se transforma de acordo com uma representação do grupo $G_{\mathbf{k}_0}$, de forma que a ação de um operador g de simetria em uma dessas funções de base seja

$$\psi_i(g^{-1}\mathbf{r}) = \sum_j D_{ij}^\psi(g) \psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

onde D_{ij}^ψ são elementos das matrizes de representação $D^\psi(g)$ dos operadores g na base $\{\psi_i\}$. Nessa base, a condição de invariância (Equação (2.54)) pode ser escrita como

$$H_{N \times N}^\psi(D^k(g)\mathbf{k}) = D^\psi(g)H_{N \times N}^\psi(\mathbf{k})D^\psi(g^{-1}) \quad (2.56)$$

onde $D^k(g)$ são matrizes de representação que agem no espaço do vetor \mathbf{k} . No método dos invariantes o Hamiltoniano $H_{N \times N}^\psi(\mathbf{k})$ é rescrito em uma expansão de Taylor

$$H_{N \times N}^\psi(\mathbf{k}) = \sum_{i,j,l} h_{i,j,l} k_x^i k_y^j k_z^l \quad (2.57)$$

na qual os termos $h_{i,j,l}$ são matrizes constantes que multiplicam as potências de $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ indicadas pelos índices $i, j, l = \{0, 1, 2, \dots\}$. A aplicação da Equação (2.56) na expansão dada pela Equação (2.57) define um conjunto de equações que formam um sistema linear de equações que restringe a forma de $H_{N \times N}^\psi(\mathbf{k})$ permitida por simetria ao definir quais matrizes constantes $h_{i,j,l}$ são finitas. Essas matrizes são multiplicadas por fatores, que são os parâmetros de Kane e Luttinger.

3 Resultados

3.1 Arseneto de Gálio

O semiconductor GaAs se cristaliza na estrutura blenda de zinco, que se transforma de acordo com o grupo espacial F-43m. As bandas de baixa energia do GaAs se concentram próximo ao ponto $\Gamma \equiv \mathbf{k} = (0, 0, 0)$ que, após a fatoração do subgrupo invariante das translações de Bloch, é representado pelo grupo pontual T_d .

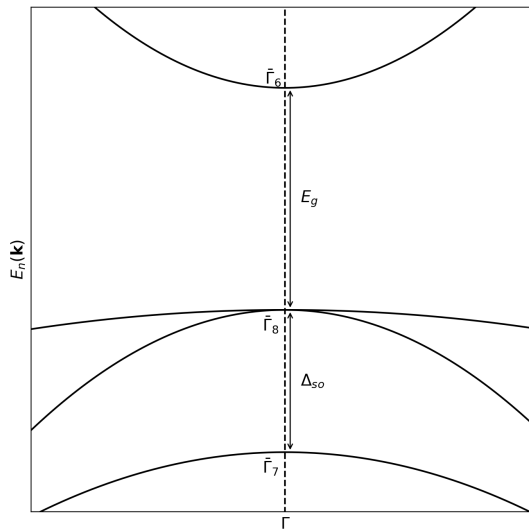


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de bandas do GaAs próximo ao ponto Γ e ao nível de Fermi. A banda de condução (*irrep* $\bar{\Gamma}_6$), as bandas *heavy hole* e *light hole* (*irrep* $\bar{\Gamma}_8$) e a banda *split off* (*irrep* $\bar{\Gamma}_7$) estão representadas. O gap de energia E_g e o termo *split off* Δ_{so} não representam valores reais. Fonte: Autoria própria.

Na estrutura de bandas do GaAs próxima ao ponto Γ e ao nível de energia de Fermi, quando não se considera acoplamento spin-órbita e spin, a banda de condução no ponto $\bar{\Gamma}$ se transforma como o orbital $|S\rangle$ que é uma função de base da representação irreduzível (*irrep*) A_1 do grupo pontual T_d . As bandas do topo de valência, são triplamente degeneradas e se transformam como os orbitais $P = (|X\rangle, |Y\rangle \text{ e } |Z\rangle)$ que são funções de base da *irrep* T_2 . Quando se considera spin e acoplamento spin-órbita, a estrutura de bandas do GaAs (Figura 2) próxima ao ponto Γ e ao nível de energia de Fermi possui a banda de condução caracterizada pela *irrep* $\bar{\Gamma}_6$ do grupo pontual duplo T_d . O topo das bandas de valência é composto por duas bandas com degenerescência de ordem quatro, a banda denominada *heavy hole* e a banda denominada *light hole*, que são caracterizadas pela *irrep* $\bar{\Gamma}_8$. Há ainda a banda *split off*, caracterizada pela *irrep* $\bar{\Gamma}_7$. As bandas do topo e a banda *split off* são separadas por uma energia que se origina do acoplamento spin-órbita,

sendo por isso, denominada constante de *split off* Δ_{so} . A base simetricamente otimizada que bloco diagonaliza o modelo efetivo pode ser encontrada na literatura (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2007) e está esquematizada na Tabela 1.

Tabela 1 – Funções de base simetricamente otimizada. Na primeira coluna estão as *irreps.* do grupo duplo T_d , na segunda coluna estão representadas as funções de base do momento angular total cujas expressões na base dos orbitais $|S\rangle, |X\rangle, |Y\rangle$ e $|Z\rangle$ e spin (\uparrow, \downarrow).

<i>irrep</i> T_d	$ J, m_j\rangle$	$ \text{orb}, \text{spin}\rangle$
$\bar{\Gamma}_6(A_1)$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ S, \uparrow\rangle$
	$ \frac{1}{2}, \frac{-1}{2}\rangle$	$ S, \downarrow\rangle$
$\bar{\Gamma}_8(T_2)$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} X + iY, \uparrow\rangle$
	$ \frac{3}{2}, \frac{-3}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} X - iY, \downarrow\rangle$
	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [2 Z, \downarrow\rangle + X - iY, \uparrow\rangle]$
	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [2 Z, \uparrow\rangle - X + iY, \downarrow\rangle]$
$\bar{\Gamma}_7(A_2)$	$ \frac{1}{2}, \frac{-1}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}} [Z, \downarrow\rangle - X - iY, \uparrow\rangle]$
	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} [Z, \uparrow\rangle + X + iY, \downarrow\rangle]$

3.2 Cálculos DFT e Modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Efetivos

A estrutura de bandas do GaAs foi calculada com o Quantum ESPRESSO utilizando diferentes combinações de funcionais e pseudopotenciais: pseudopotenciais PAW da biblioteca *Pslibrary* (Dal Corso, 2014) e pseudopotenciais de norma conservante otimizados de Vanderbilt (ONCVSP, do inglês *Optimized Norm-conserving Vanderbilt Pseudopotentials*) (HAMANN, 2013) para o funcional PBE-GGA e o pseudopotencial ONCVSP para o funcional híbrido HSE06. Para incluir os efeitos do acoplamento spin-órbita na estrutura de bandas do GaAs, foram implementados cálculos DFT não-colineares com pseudopotenciais totalmente relativísticos.

O pacote DFT2kp foi aplicado para extrair as estruturas de bandas do GaAs calculadas pelo Quantum ESPRESSO para as combinações PAW-PBE e ONCVSP-PBE. As estruturas de bandas (Figura 3) para esses dois pseudopotenciais são praticamente iguais. A estrutura de bandas para o HSE06 não foi obtida, pois as rotinas para calculá-las são muito pesadas computacionalmente.

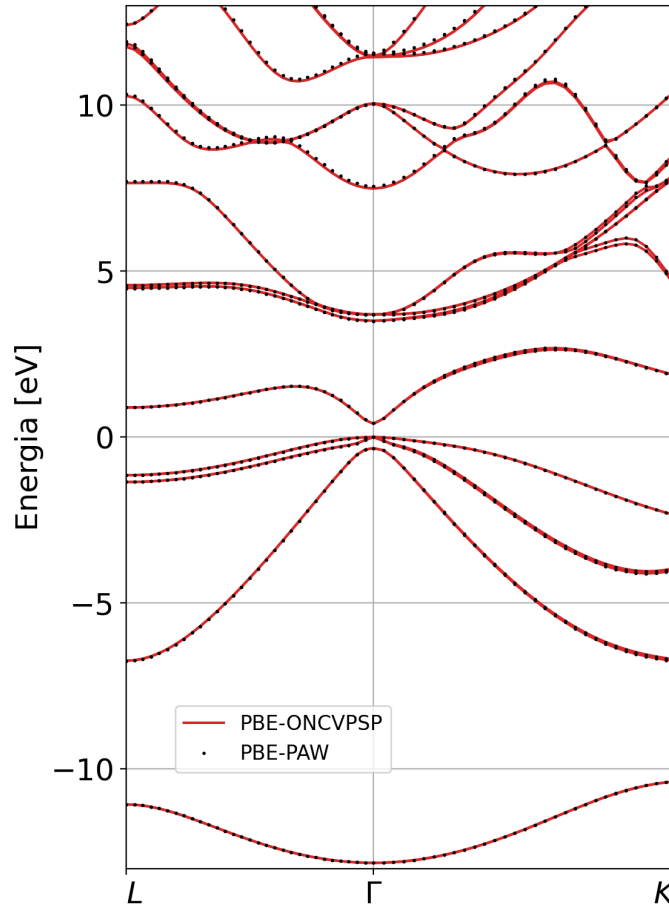


Figura 3 – Comparação entre as estrutura de bandas do GaAs para ONCVSP-PBE (linha vermelha) e PAW-PBE (pontos pretos) calculados com o Quantum ESPRESSO.

Os modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos foram calculados na base numérica do Quantum ESPRESSO para todas as bandas e na base simetricamente otimizada (Tabela 1) para a primeira banda de condução. As estruturas de bandas para os modelos efetivos construídos com os pseudopotenciais ONCVSP e PAW foram calculadas para comparação com a estrutura de bandas do Quantum ESPRESSO (Figura 4).

Observa-se que os modelos efetivos para todas as bandas na base numérica do Quantum ESPRESSO reproduzem bem a estrutura de bandas do cálculo DFT no caminho $L - \Gamma - K$, enquanto o modelo efetivo para a primeira banda de condução reproduz bem nas proximidades do ponto Γ .

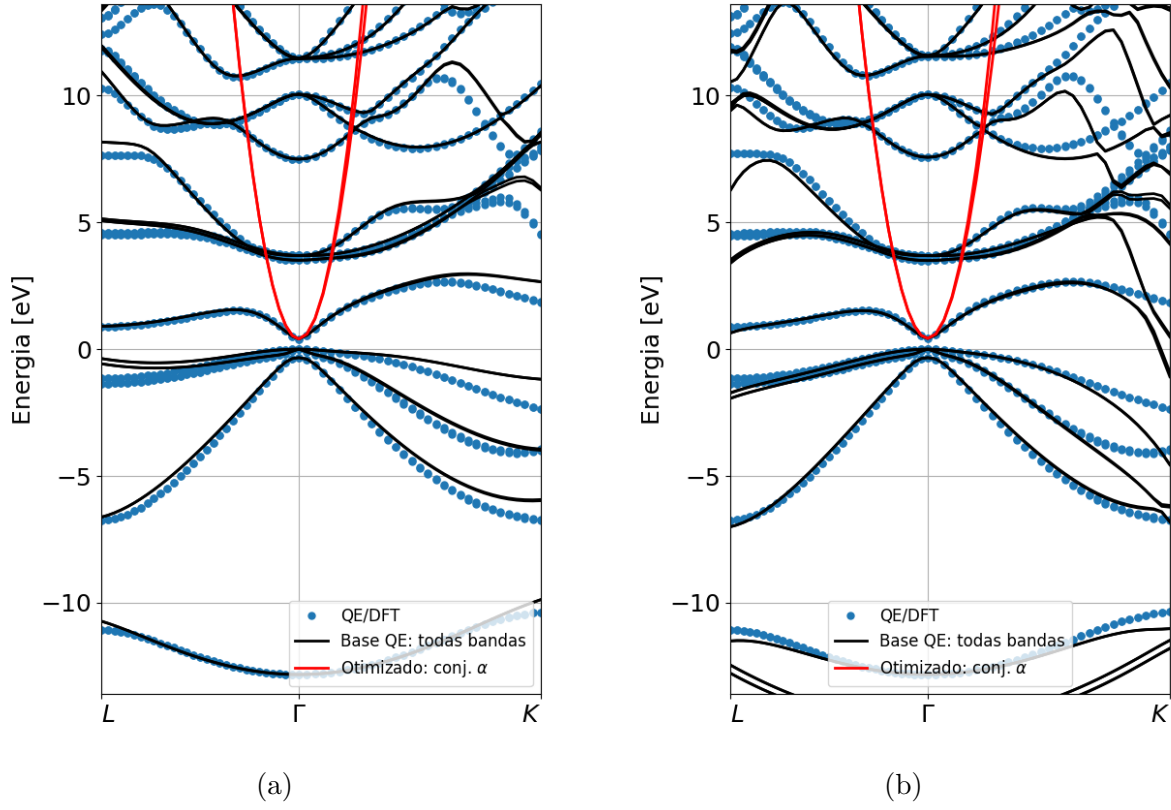


Figura 4 – Estruturas de bandas para o GaAs para (a) pseudopotencial ONCVSP e (b) pseudopotencial PAW. Os pontos azuis representam as bandas calculadas com o Quantum ESPRESSO, as linhas pretas representam as bandas calculadas com o modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para todas as bandas (sem "folding down") e a linha vermelha representa as bandas calculadas com o modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivo para a banda de condução.

Os modelos efetivos para a primeira banda de condução na base simetricamente otimizada (Tabela 1, *irrep* $\tilde{\Gamma}_6$) possuem, para todas combinações de funcionais e pseudopotenciais, a forma

$$H(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} c_0 + c_1 k^2 + c_2 k_x^2 k_z - c_2 k_y^2 k_z & i c_2 k_x^2 k_y + c_2 k_x k_y^2 - c_2 k_x k_z^2 - i c_2 k_y k_z^2 \\ -i c_2 k_x^2 k_y + c_2 k_x k_y^2 - c_2 k_x k_z^2 + i c_2 k_y k_z^2 & c_0 + c_1 k^2 - c_2 k_x^2 k_z + c_2 k_y^2 k_z \end{bmatrix}$$

Os coeficientes c_0 , c_1 e c_2 foram calculados para cada combinação de pseudopotencial e funcional e estão apresentados na Tabela (2). Adicionalmente, para os modelos efetivos construídos com os pseudopotenciais ONCVSP e PAW, foram calculados os coeficientes aplicando-se um *scissors-shift* nos valores do band gap E_g e da constante de *split-off* Δ_{so} .

Tabela 2 – Coeficientes dos modelos efetivos para a banda de condução para ONCVSP-PBE, PAW-PBE, e HSE06.

Pseudopotencial	\mathbf{c}_0 [eV]	\mathbf{c}_1 [eV.nm ²]	\mathbf{c}_2 [eV.nm ³]
ONCVSP-PBE	0.40	1.29	-0.0435
PAW-PBE	0.42	1.17	-0.0406
HSE06($\alpha = 0.35, \omega = 0.148$)	1.21	0.48	-0.0080
ONCVSP-PBE + SS	1.52	0.38	-0.0056
PAW-PBE + SS	1.52	0.38	-0.0057

As massas efetivas m_{ef} , os fatores giromagnéticos efetivos g_{ef} e os termos cúbicos de Dresselhaus (γ) foram calculados para cada combinação de pseudopotencial e funcional e estão apresentados na Tabela (3).

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos efetivos para a banda de condução. Um *scissor-shift* foi aplicado nos modelos ONCVSP-PBE e PAW-PBE.

	E_g [eV]	$m_{ef}[m_0]$	g_{ef}	γ [eV.nm ³]
ONCVSP-PBE	0.40	0.030	-10.75	0.0435
PAW-PBE	0.42	0.033	-9.25	0.0406
PAW-PBE + SS	1.52	0.101	0.47	0.0057
ONCVSP-PBE + SS	1.52	0.096	0.40	0.0056
HSE06($\alpha = 0.350, \omega = 0.106$)	1.42	0.090	0.05	0.0062
HSE06($\alpha = 0.350, \omega = 0.120$)	1.35	0.086	-0.14	0.0068
HSE06($\alpha = 0.350, \omega = 0.148$)	1.21	0.079	-0.51	0.0080
HSE06($\alpha = 0.300, \omega = 0.120$)	1.20	0.078	-0.55	0.0082
HSE06($\alpha = 0.325, \omega = 0.120$)	1.35	0.082	-0.33	0.0074
Literatura	1.52	0.067	-0.44	0.011

Como era previsto, o funcional GGA-PBE com os pseudopotenciais ONCVSP e PAW subestimaram significadamente o band gap, enquanto o uso do funcional HSE06 com diferentes valores dos parâmetros (α e ω) resultou em valores de *band gaps* (1.20 – 1.42) mais próximos ao da literatura. As massas efetivas calculadas com os dados das combinações ONCVSP-PBE e PAW-PBE estão subestimadas enquanto há superestimação dos fatores giromagnéticos (em módulo) e das constantes de Dresselhaus. Por outro lado, a correção do band gap e do termo de *split-off* pelo *scissors-shift* resultou na superestimação das massas efetivas, subestimação das constantes de Dresselhaus e inversão do sinal dos fatores giromagnéticos.

O uso do funcional HSE06 resultou nos valores mais realísticos dos parâmetros m_{ef} , g_{ef} e γ e é evidente que os parâmetros α e ω do funcional desempenham papel importante na acurácia destes. Essa observação já foi constatada em outros estudos, como por exemplo (KIM et al., 2010) que ao ajustarem o parâmetro ω para cálculos DFT com HSE06 por meio do programa VASP conseguiram obter um band gap $E_g = 1.52$ [eV] e massa efetiva para primeira banda de condução igual a $m_{ef} = 0.0067[m_0]$. O estudo (BASTOS et al.,

2018) também aplicou um ajuste, mas para o parâmetro α , para cálculos HSE06 com o VASP, obtendo $E_g = 1.47[\text{eV}]$, $m_{ef} = 0.072[m_0]$ e $g_{ef} = -0.34$.

Para analisar como os parâmetros (m_{ef} , g_{ef} e γ) se modificam em relação ao band gap foi aplicado o *scissor-shift* aos dados dos cálculos PBE para levar o band gap para diferentes valores. Na Figura (5) observa-se que os resultados demonstram que o HSE06 resultam em valores dos parâmetros mais realísticos, mas ao custo de valores de bands gaps menores que o da Literatura e que esses resultados são bem semelhantes aos obtidos com o *scissors-shift*, indicando que o custo computacional do HSE06 pode não estar compensando.

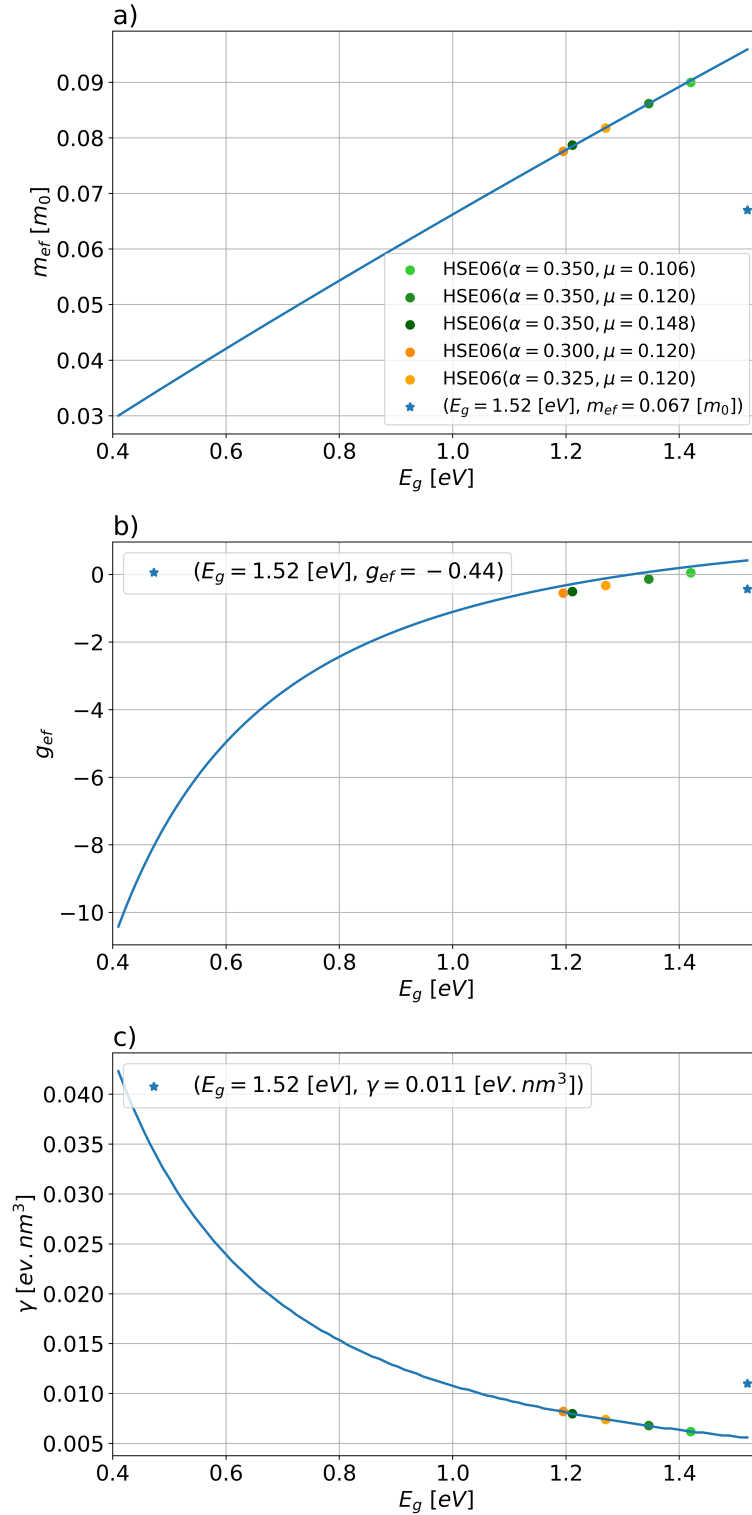


Figura 5 – Parâmetros (curva azul sólida) do modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ em função do *scissors-shift* no band gap (PBE-GGA). a) Massa efetiva, b) Fatores giromagnéticos efetivos e c) Constantes de Dresselhaus. Os pontos e quadrados são os parâmetros obtidos com diferentes valores para os parâmetros do HSE06.

4 Conclusões e Perspectivas

O objetivo desse trabalho foi o de investigar como o uso do funcional híbrido HSE06 influencia os valores do band gap e dos parâmetros (massa efetiva, fator giromagnético e constante de Dresselhaus) calculados com modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos construídos com o pacote DFT2kp a partir de cálculos DFT no Quantum ESPRESSO. Para o GaAs com acoplamento spin-órbita foram comparados os resultados obtidos com funcionais PBE-GGA (utilizando pseudopotenciais ONCVSP e PAW), com e sem correção do band gap via *scissor-shift*, e com o funcional HSE06 para diferentes valores dos parâmetros α e ω . Os cálculos PBE-GGA subestimaram significativamente o band gap ((0.40 – 0.42 eV) contra 1.52 eV da literatura), resultando em uma significativa subestimação ou superestimação do parâmetros do modelo efetivo, seja com ou sem correção do band gap.

Os cálculos DFT com o funcional HSE06, por sua vez, resultaram em valores de band gaps na faixa de 1.20 – 1.42 eV, muito mais próximos do valor de referência, e os modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos calculados resultaram em massas efetivas, fatores giromagnéticos e constantes de Dresselhaus mais realísticos. Foi possível observar que os valores tanto do band gap quanto dos parâmetros dos modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos são sensíveis a ajustes nos parâmetros α e ω do HSE06, o que está de acordo com outros trabalhos (KIM et al., 2010; BASTOS et al., 2018).

Uma análise de como os parâmetros dos modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ efetivos variam de acordo com valor do band gap foi realizada utilizando os dados obtidos de cálculo DFT com o funcional PBE modificados com o *scissor-shift*. Os valores dos parâmetros dos modelos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ obtidos com cálculos HSE06 possuem uma boa correspondência com os valores obtidos com o *scissors-shift* para diferentes bands gaps, indicando que, embora HSE06 seja mais preciso, seu alto custo computacional pode não compensar em aplicações que tolerem imprecisões.

Em um futuro trabalho de mestrado, a análise realizada neste trabalho será replicada para o funcional de troca e correlação do tipo Aproximação Meta-Gradiente Generalizada Modificada de Becke-Johnson (mBJ-MGGA, do inglês *modified Becke-Johnson Meta-Generalized Gradient Approximation*) (TRAN; BLAHA, 2009) que vem entregando resultados de band gaps bem satisfatórios ((RÖDL et al., 2019) e com um custo computacional mais baixo em relação ao HSE06. Para isso, o pacote DFT2kp será modificado para ser compatível com programas como o VASP, ou Wien2k, uma vez que no Quantum ESPRESSO não há implementação do funcional mBJ-MGGA.

Referências

ARAÚJO, A. L.; LIMA, F. C. de; FAZZIO, A. Reentrant topological phase in hal-heusler compounds. *Phys. Rev. Mater.*, American Physical Society, v. 8, p. 124201, Dec 2024. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.8.124201>>. Citado na página 13.

BASTOS, C. M. O. et al. A comprehensive study of g-factors, elastic, structural and electronic properties of iii-v semiconductors using hybrid-density functional theory. *Journal of Applied Physics*, v. 123, n. 6, p. 065702, 02 2018. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5018325>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 37.

CASSIANO, J. V. V. et al. DFT2kp: Effective kp models from ab-initio data. *SciPost Phys. Codebases*, SciPost, p. 25, 2024. Disponível em: <<https://scipost.org/10.21468/SciPostPhysCodeb.25>>. Citado na página 15.

Dal Corso, A. Pseudopotentials periodic table: From h to pu. *Computational Materials Science*, v. 95, p. 337–350, 2014. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025614005187>>. Citado na página 30.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. *Group theory: application to the physics of condensed matter*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. Citado na página 30.

FU, J. et al. Spin-orbit coupling in wurtzite heterostructures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 101, p. 134416, Apr 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.134416>>. Citado na página 13.

GAWARECKI, K. et al. Invariant expansion of the 30-band $k \cdot p$ model and its parameters for iii-v compounds. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 105, p. 045202, Jan 2022. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.105.045202>>. Citado na página 13.

GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, oct 2017. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 21.

GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, sep 2009. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 21.

GOSTEAU, J. et al. Spin-orbit effects in ferroelectric PbTiO₃ under tensile strain. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 103, p. 024416, Jan 2021. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.024416>>. Citado na página 13.

- HAMANN, D. R. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 085117, Aug 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085117>>. Citado na página 30.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. Citado na página 16.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado na página 14.
- JUNIOR, P. E. F. et al. $k \cdot p$ theory for phosphorene: Effective g -factors, landau levels, and excitons. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 100, p. 115203, Sep 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.115203>>. Citado na página 13.
- KAXIRAS, E.; JOANNOPOULOS, J. D. *Quantum theory of materials*. [S.l.]: Cambridge university press, 2019. Citado na página 23.
- KELLEY, M. M. et al. Bridging electronic and classical density-functional theory using universal machine-learned functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 161, n. 14, 2024. Citado na página 14.
- KIM, Y.-S. et al. Towards efficient band structure and effective mass calculations for iii-v direct band-gap semiconductors. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 205212, Nov 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.205212>>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 37.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 14.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 11169–11186, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>>. Citado na página 13.
- LÖWDIN, P. A note on the quantum-mechanical perturbation theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 19, n. 11, p. 1396–1401, 11 1951. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1748067>>. Citado na página 13.
- MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 17.
- MITTELSTÄDT, A.; SCHLIWA, A.; KLENOVSKÝ, P. Modeling electronic and optical properties of iii-v quantum dots—selected recent developments. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 17, 2022. Citado na página 13.
- OMPONG, D.; INKOOM, G.; SINGH, J. Effective mass of heavy, light, and spin split-off band electron and hole g -factor in cubic perovskite materials. *Journal of Applied Physics*, v. 128, n. 23, p. 235109, 12 2020. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0028266>>. Citado na página 13.

- PEDERSON, R.; KALITA, B.; BURKE, K. Machine learning and density functional theory. *Nature Reviews Physics*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 6, p. 357–358, 2022. Citado na página 14.
- RÖDL, C. et al. Accurate electronic and optical properties of hexagonal germanium for optoelectronic applications. *Phys. Rev. Mater.*, American Physical Society, v. 3, p. 034602, Mar 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.3.034602>>. Citado na página 37.
- SAÏDI, I. et al. Electronic properties of mapbxsn1-xi3 hybrid perovskite alloys: k.p modeling for tetragonal crystal symmetry with c4v point group. *Journal of Applied Physics*, v. 137, n. 2, p. 025704, 01 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0237390>>. Citado na página 13.
- TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 102, p. 226401, Jun 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.226401>>. Citado na página 37.
- VOLOSNIIEV, A. G. et al. Effective model for studying optical properties of lead halide perovskites. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 107, p. 125201, Mar 2023. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.107.125201>>. Citado na página 13.
- WILLATZEN, M.; VOON, L. C. L. Y. *The kp method: electronic properties of semiconductors*. [S.l.]: Springer, 2009. v. 1. Citado na página 13.
- WINKLER, R. *Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2003. v. 191. Citado na página 13.
- WU, M.; MENG, D. Multiband $k \cdot p$ theory for monolayer asp: Symmetry, strain and spin-orbit coupling. *Physica B: Condensed Matter*, v. 680, p. 415847, 2024. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452624001881>>. Citado na página 13.
- YUAN, Q. et al. Effective spin-orbital coupling determined topological properties of half-Heusler compounds xyz (x= li, na, k; y= ag, au; z= s, se, te). *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 963, p. 171070, 2023. Citado na página 13.

Apêndices

APÊNDICE A – Outras Contribuições

Atualizações do pacote DFT2kp

A versão 1.1.1 do DFT2kp possuía restrições às versões dos pacotes NumPy ($\leq 1.26.4$), SymPy ($= 1.10$) e IrRep ($\leq 1.8.2$). A restrição quanto à versão do SymPy era devido à dependência do pacote QSYMM 1.3.0. A versão 1.4.0 do QSYMM já era compatível com o DFT2kp e, após a atualização para essa versão, passou a ser possível instalar versões mais recentes do SymPy.

A restrição na versão do Numpy era devido à dependência do pacote IrRep 1.8.2. A partir da versão 1.8.3 do IrRep muitas mudanças significativas foram implementadas, o que resultou em incompatibilidades nas interfaces entre os pacotes DFT2kp e IrRep. Dessa forma, durante a execução desse projeto de TCC foram atualizadas as interfaces pelas quais o DFT2kp utiliza as funcionalidades do IrRep, resultando em compatibilidade com versões mais recentes do IrRep e, conseqüentemente, resolvendo a limitação quanto a versão do Numpy. Além disso, durante o processo de atualizar o pacote DFT2kp foi identificado um bug no pacote Irrep (presente nas versões 1.10.0 a 2.2.0) no qual as matrizes de simetria retornadas pela função *symm_matrix* estavam transpostas em relação às versões anteriores. Foi aberto um *issue* na página Github do pacote, e seus desenvolvedores corrigiram o erro.

Atualização do processo de empacotamento e versionamento automático

O método de empacotamento implementado até a versão 1.1.2 do DFT2kp era por meio do pacote Setuptools, que fornece um *backend* de empacotamento de projetos Python, configurado com o arquivo *setup.py*. Entretanto, esse não é mais o método recomendado para o empacotamento de projetos Python. Atualmente, o recomendado é configurar o Setuptools e o processo de empacotamento via um arquivo denominado *pyproject.toml*. Além disso, a partir da versão 25.3 do Pip, a forma antiga de utilizar o Setuptools não será mais suportado. Tendo isso em vista, durante a execução desse projeto de TCC, o método de empacotamento do DFT2kp foi atualizado de acordo com as recomendações atuais.

Além disso, foi automatizado o versionamento do pacote DFT2kp. Anteriormente, a versão do pacote era manualmente atualizada no arquivo *__version__.py*. O versionamento automático foi implementado por meio do pacote Setuptools_scm que, a partir das *tags* criadas pelo Gitlab, cria o arquivo *__version__.py* com a versão correta.

Atualização dos *patches* para o Quantum ESPRESSO

O DFT2kp fornece *patches* para o Quantum ESPRESSO que o modificam de forma que ele calcule os elementos de matrizes do operador momento, incluindo a correção PAW, entre todas as funções de bandas. Até a versão 1.1.1 do DFT2kp, os *patches* eram compatíveis com as versões 7.0 a 7.2 do Quantum ESPRESSO. Na versão 7.3 do Quantum ESPRESSO, mudanças no módulo *write_p_avg.f90*, que calcula os elementos de matriz do operador momento, tornaram os *patches* disponibilizados pelo DFT2kp incompatíveis com as versões mais recentes do Quantum ESPRESSO. Portanto, foram desenvolvidos novos *patches* compatíveis com as novas versões do Quantum ESPRESSO.