



Bandas, DOS e Bulk Modulus

o espaço recíproco em ação

Aula 10 — Estrutura Eletrônica com VASP
Illum — CNPEM

O que vamos fazer hoje



Bulk modulus

varredura $E(V)$ + Birch-Murnaghan

Comprimir e expandir a célula em torno do equilíbrio para ajustar a equação de estado e extrair a rigidez do material.



Estrutura de bandas

ao longo do caminho $L-\Gamma-X-U|K-\Gamma$

Calcular como as energias eletrônicas dispersam ao longo de um caminho de alta simetria na zona de Brillouin.



DOS e PDOS

caráter orbital s e p

Calcular a densidade de estados total e projetada nos orbitais s e p para entender a natureza das bandas.

Por que precisamos do espaço recíproco?

Antes de calcular: a estrutura matemática do problema periódico

O problema:

Um cristal tem **10^{23} átomos**.

Resolver o hamiltoniano de Schrödinger
para todos eles?

Impossível — mas também desnecessário.

O cristal tem uma simetria:

se repete sob translações da rede.

A receita

para tratar 10^{23} átomos:

1. Use a simetria translacional
2. Transforme posições para momentos
(espaço real $\rightarrow$ espaço recíproco)
3. Resolva em um espaço pequeno e finito
(a zona de Brillouin)

Teorema de Bloch

A consequência da periodicidade

Em um potencial periódico $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$,
as autofunções do hamiltoniano têm a forma:



$\mathbf{k} \in$ zona de Brillouin (vetor de onda)

n = índice de banda (1, 2, 3, ...)

$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ = função periódica com a rede

$$(\mathbf{r}) = (\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

O que ganhamos

Em vez de resolver para 10^{23} átomos,
resolvemos para uma família infinita
de problemas indexados por $\mathbf{k}$.

Cada problema é definido

apenas em uma célula unitária.

A dificuldade trocou de:

muitos átomos $\rightarrow$ muitos pontos $\mathbf{k}$.

A zona de Brillouin

Onde o vetor k vive

Espaço recíproco:

Transformada de Fourier do espaço real.

$$f(\vec{k}) = \frac{(2\pi)^2}{ac} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta\left(k_x - n\frac{2\pi}{a}\right) \delta\left(k_y - m\frac{2\pi}{c}\right) = \frac{(2\pi)^2}{\Omega_2} \sum_j \delta^2(\vec{k} - \vec{G}_j)$$

$$\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 + p\vec{a}_3$$

$$\vec{G} = n\vec{b}_1 + m\vec{b}_2 + p\vec{b}_3$$

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1$$

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$$

A célula primitiva do espaço recíproco

é a primeira zona de Brillouin.

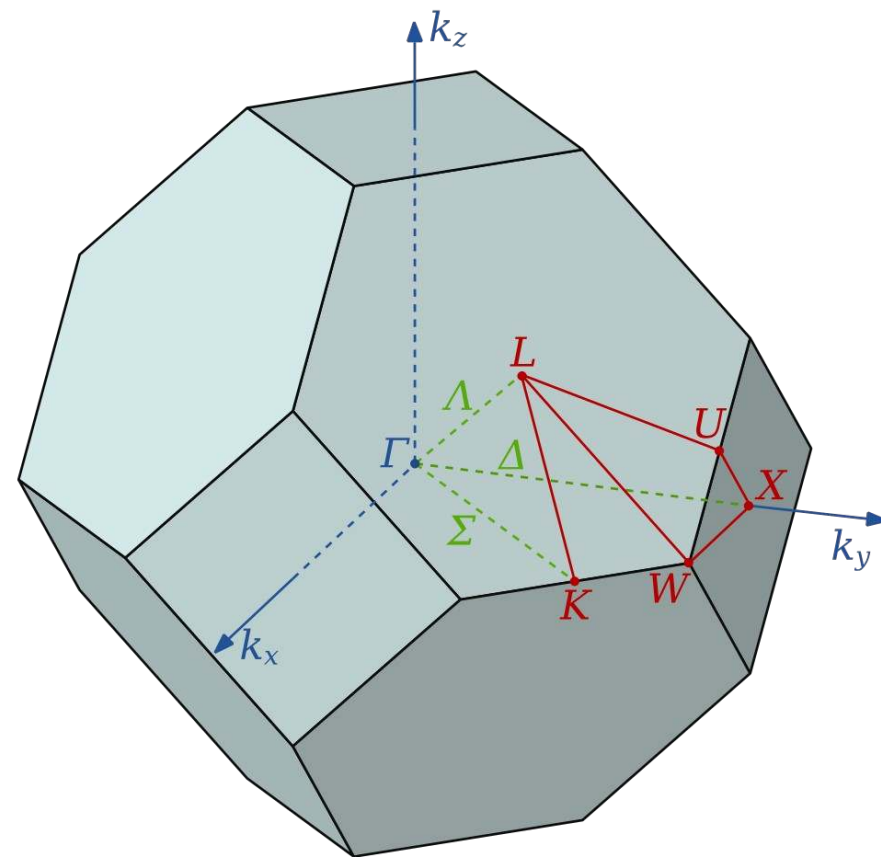
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$

Propriedades importantes:

- Tudo o que é fisicamente acessível está dentro dela
- Tem a simetria do cristal
- Pontos de alta simetria (Γ , X, L...) têm nomes próprios



Zona de Brillouin do FCC
(octaedro truncado — vista esquemática 2D)

Por que precisamos amostrar?

Toda propriedade física é uma integral sobre a zona de Brillouin

(qualquer observável de uma banda preenchida)

Energia total

Soma sobre k e bandas ocupadas — define o que é o estado fundamental

Densidade de estados

Conta quantos estados existem em cada energia — integral em k delta-filtrada

Densidade de carga

$\rho(r) = \sum |\psi_{n,k}(r)|^2$,
integrada sobre toda a zona ocupada

Como integrar numericamente? *Amostrando o integrando em pontos discretos.*

Métodos de amostragem da zona de Brillouin



Monkhorst-Pack

malha regular

Subdivide cada direção da rede recíproca em N pontos equidistantes. Densidade controlada por $N \times N \times N$. O método padrão para SCFs e DOS.

SCF · DOS · cálculos auto-consistentes



Tetraedros

interpolação na malha

A partir de uma malha MP, divide a BZ em tetraedros e integra exatamente assumindo bandas lineares em cada tetraedro. Excelente para DOS de isolantes.

DOS preciso · isolantes/semicondutores



Line-mode

caminho ao longo de linhas

Não amostra uma região — segue um caminho 1D conectando pontos de alta simetria. Usado para visualizar a dispersão de bandas.

Estrutura de bandas

Bulk modulus: a equação de estado

Da curva $E(V)$ ao módulo de compressibilidade

Definição:

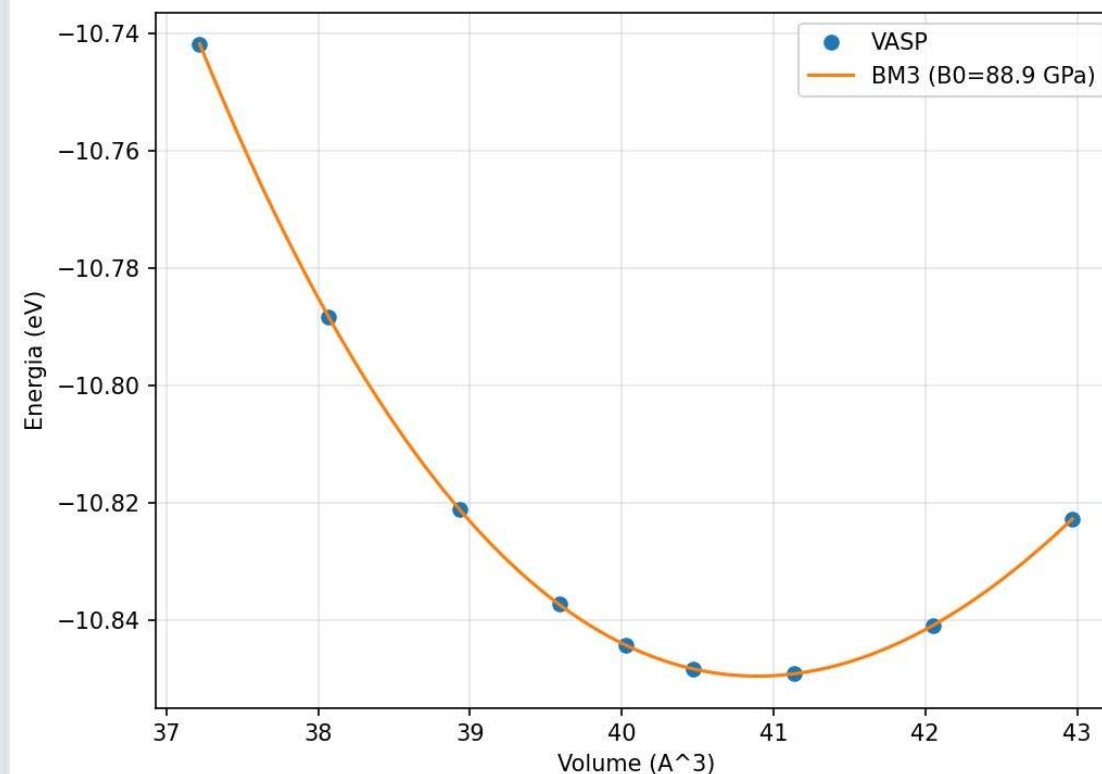
B_0 é a curvatura de $E(V)$ em V_0



Procedimento:

1. Comprimir/expandir a célula em ~5%
2. Rodar SCF em cada volume
3. Ajustar Birch-Murnaghan à curva $E(V)$
4. Extrair V_0 , B_0 e B_0' do ajuste

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}.$$



Estrutura de bandas

A função $E_n(k)$ ao longo de um caminho na zona

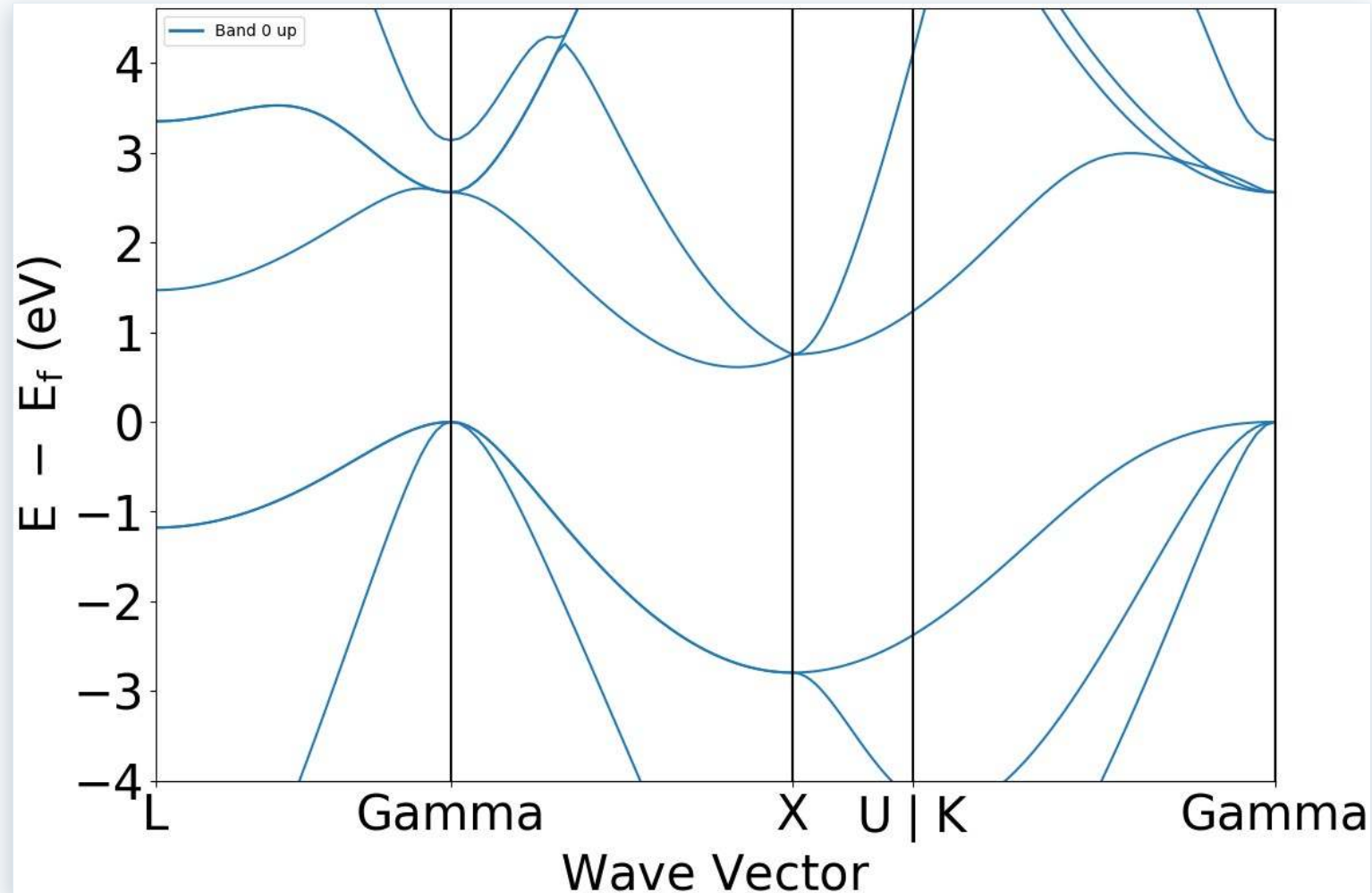
O que está sendo desenhado?

Para cada vetor k no caminho, diagonalizar o hamiltoniano de Bloch dá uma sequência de energias $E_n(k)$

O gráfico mostra essas energias conforme k percorre o caminho.

O que ler:

- Gap (direto ou indireto)
- Caráter metálico ou isolante
- Massas efetivas (curvatura das bandas)



Pontos de alta simetria do caminho

Para a estrutura diamante (silício, germânio, ...)

Ponto	Coordenadas (rec.)	Significado físico
Γ (Gamma)	$(0, 0, 0)$	Centro da zona de Brillouin. Ponto de maior simetria.
L	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	Direção [111]. Centro de uma face hexagonal da BZ.
X	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	Direção [100]. Centro de uma face quadrada. Mínimo da banda de condução do Si.
U	$(\frac{1}{4}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8})$	Meio de uma aresta da BZ. Conectado a K por simetria.
K	$(\frac{3}{8}, \frac{3}{4}, \frac{3}{8})$	Vértice da BZ entre duas faces hexagonais.

Caminho convencional: $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow U \mid K \rightarrow \Gamma$

o segmento U|K não é traçado — esses pontos são equivalentes por simetria

Densidade de estados

Quantos estados existem em cada energia?

DOS total:

número de estados por unidade de energia,
por unidade de volume.

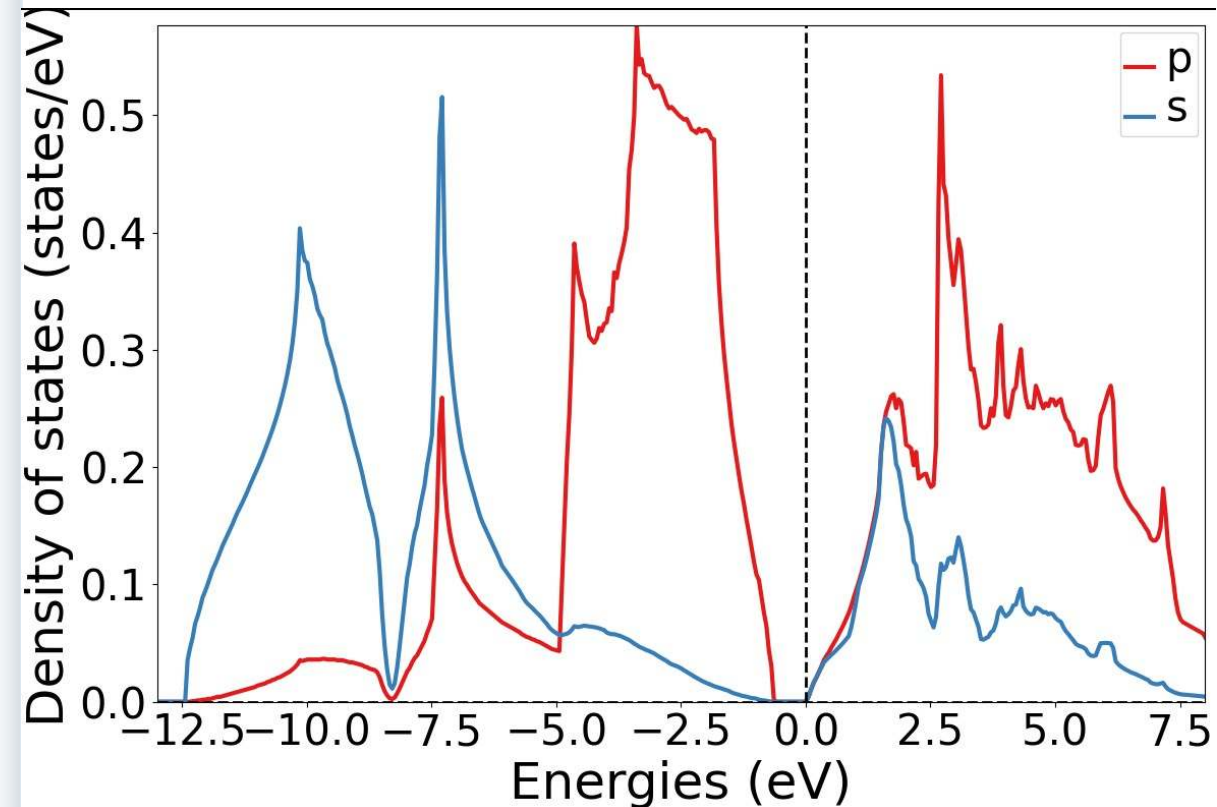
$$g(E) = \sum_n \int_{\text{BZ}} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) d\mathbf{k}$$

PDOS (projetada):

decompõe o DOS pelo caráter orbital
de cada estado (s, p, d em cada átomo).

Para o silício:

- VB inferior: caráter s
- VB superior: caráter p
- CB: mistura sp



Por que dividir em SCF + não-SCF?

A sequência canônica para bandas e DOS

1. SCF base

malha regular densa



Converge a densidade $\rho(r)$
com a melhor amostragem
viável (Monkhorst-Pack)

→ **salva CHGCAR**



2a. Bandas

caminho linear na BZ



Lê CHGCAR fixo
(*ICHARG = 11*)

Calcula $E_n(k)$ ao longo
do caminho de simetria

2b. DOS / PDOS

malha ainda mais densa



Lê CHGCAR fixo
(*ICHARG = 11*)

Refina a amostragem
(tetraedros, malha densa)

Por que separar? Bandas precisam de pontos em um caminho 1D (que não geraria uma densidade autoconsistente válida). DOS quer uma amostragem muito mais densa que o SCF — congelar a densidade torna isso barato.