

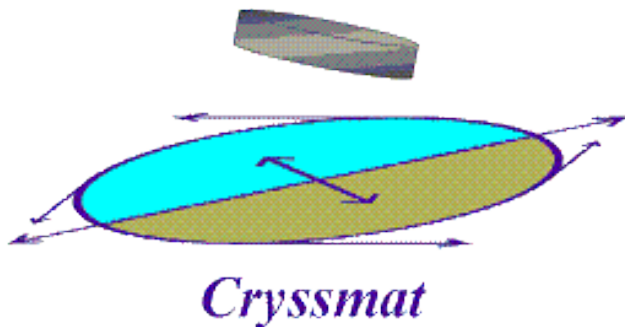
Métodos de Estructura Electrónica en Materia Condensada y Sus Aplicaciones: Materiales & Nanomateriales

Ricardo Faccio

Cryssmat-Lab

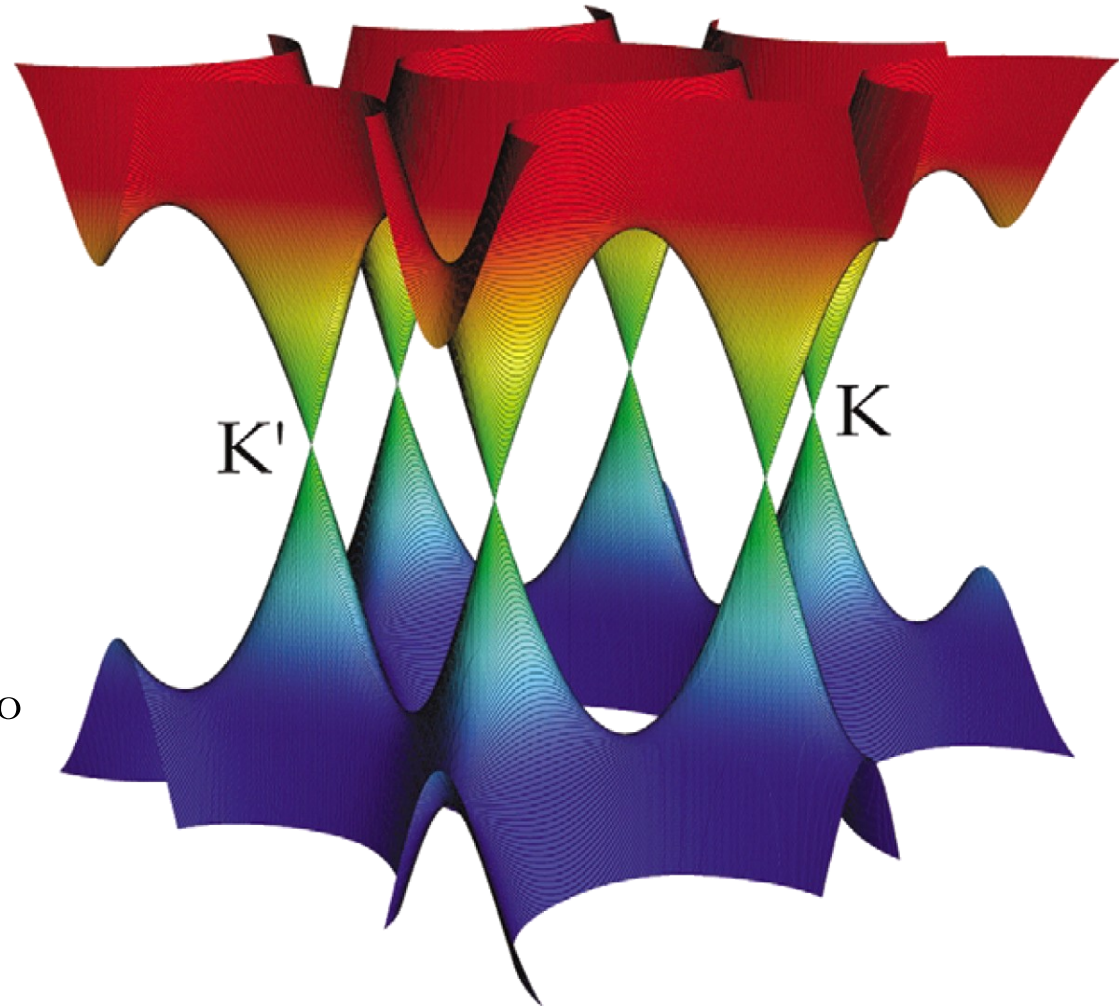
DETEMA

Facultad de Química



0. Contenido

1. Introducción a DFT
2. Ejemplo 1:
 - Sistema YBaCuCoO_5
3. Ejemplo 2:
 - Grafito magnético
 - Nanocintas de carbono



Introducción: Resolviendo un sistema de muchas partículas

□ Sistemas de Muchas Partículas

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

$$\hat{H}\Psi_0(\vec{r}) = \varepsilon_0\Psi_0(\vec{r})$$

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \dots \\ & \dots + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}\end{aligned}$$

Introducción:

Primera aproximación

□ Aproximación adiabática Born-Oppenheimer

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \underbrace{\frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i}}_0 - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{\text{ext}}} + \dots \\
 & \dots + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\text{constante}} \\
 = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + cte.
 \end{aligned}$$

Introducción:

Segunda aproximación

□ Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \underbrace{\frac{\nabla^2}{M_i}}_0 - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2}{m_e}}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{\text{ext}}} + \dots \\
 &\dots + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\text{constante}} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \text{cte.} \\
 \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{ext}}
 \end{aligned}$$

Introducción:

Ecuaciones de Hartree Fock

□ Ecuación Central

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \hat{V}_{ext} + \Phi_i \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

□ Partículas no interactuantes

$$\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N)$$

□ ¿Comportamiento Fermiónico?

■ Función de Onda Antisimétrica: Determinante de Slater

□ Intercambio exacto

□ No hay correlación

$$\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Introducción:

Teoría de Funcionales de la Densidad

□ ¿Qué es un Funcional?

- Se dice que F es un “funcional” de una función $f(t)$ cuando F es un número cuyo valor depende de la “forma” de la Función $f(t)$.
- Para cada función f (definida sobre el mismo dominio, t) el funcional $F[f]$ arroja el mismo valor: $F : \mathfrak{F} \rightarrow \mathbb{R} : f \rightarrow F[f]$
- Un funcional es una “función de funciones”
- Ejemplos
 - La integral de una función es un funcional
 - La energía total de un sistema cuántico es un funcional de la densidad. La densidad es una función definida en $\mathbb{R}^3$

$$F[f] = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-t^2} dt$$

$$F[f] = f(0)$$

Introducción:

Teoremas de P. Hohenberg & W. Kohn

Primer Teorema: Para un sistema de muchas partículas existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ del estado basal y su potencial externo V_{ext} .

Una consecuencia inmediata de este teorema establece que en estado basal el valor medio de cualquier operador es un funcional único de la densidad electrónica exacta (del estado basal).

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho]$$

Segundo Teorema: Siendo $\hat{O}$ el operador Hamiltoniano $\hat{H}$, el funcional para la energía total en el estado basal toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned} E_{V_{\text{ext}}}[\rho] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}$$

Introducción: Consecuencias

□ Invertibilidad: $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow V_{ext}(\vec{r})$

□ Universalidad: $F_{\text{HK}}[\rho]$ $\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r})$

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rangle$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \int \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i = \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i = \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

□ Principio Variacional: Rayleigh-Ritz

El problema sigue siendo el mismo!

Introducción:

Ecuaciones de Kohn y Sham (DFT)

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}$$

$$\hat{H}_{KS} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext}}_{Universal!}$$

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})$$

Introducción:

Ventajas y Desventajas

□ Ventajas:

Podemos determinar la densidad electrónica del estado basal, utilizando funciones de onda monoelectrónicas (cuasi-partícula) no-interactuantes:

- Se puede utilizar todas las herramientas conocidas para funciones de onda no-interactuantes.
- Uso del teorema variacional

□ Desventajas:

- Solo falta conocer el funcional de correlación intercambio.

□ ¿Significado Físico?

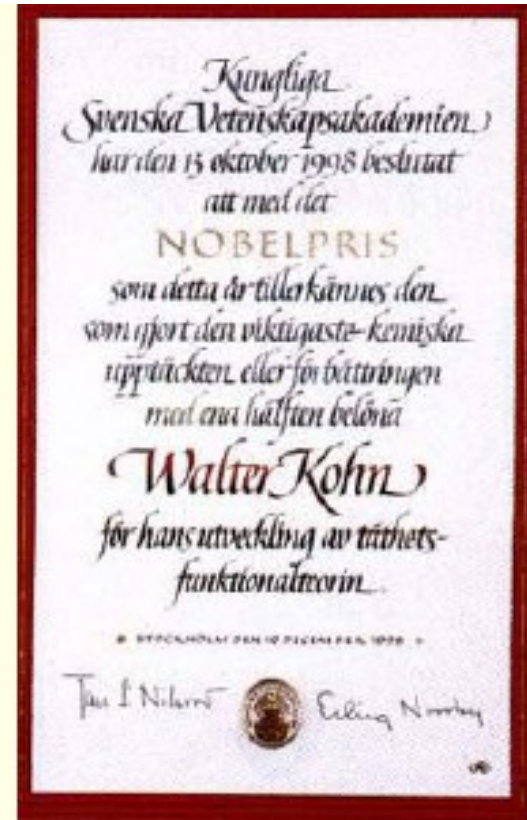
- No
- Sólo $\rho(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r})^* \Phi(\mathbf{r})$ representa la densidad electrónica total

Introducción:

Premio Nobel de Química 1998



Walter Kohn



"Self-consistent Equations including Exchange and Correlation Effects"
W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)

Introducción:

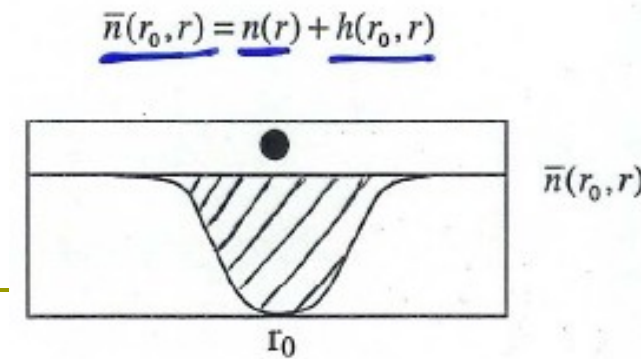
Intercambio (x) y Correlación (c)

□ ¿Cómo damos cuenta de ... ?

- Energía de intercambio: indistinguibilidad de electrones (fermiones)
- Energía de correlación: interacción coulombiana.
- El hueco correlación-intercambio describe el efecto de la repulsión electrónica, el hecho que el e^- se presente en r reduce la probabilidad que se ubique en r' .
- Por lo tanto E_{xc} es la energía de interacción del e^- con su hueco correlación-intercambio.

Introducción:

Intercambio y correlación



- La densidad de $(N-1)$ e⁻ $[n_{N-1}(r)]$ puede considerarse como: $n(r)$ con un hueco de correlación-intercambio.

Propiedades del hueco

- Es local
- Cumple Principio Exclusión de Pauli
- El hueco contiene 1 electrón
- Es negativo
- El hueco de intercambio afecta e⁻ de igual spin (Pauli).
- El hueco de correlación representa la repulsión-Coulomb de e⁻ con diferente spin.
 - Tiene prop. de corto alcance (pobre redistribución de carga).
 - Notiene carga.

$$h(r_0, r) \xrightarrow{|r-r_0| \rightarrow \infty} 0$$

$$h(r_0, r) \xrightarrow{|r-r_0| \rightarrow 0} -n(r_0)$$

$$\int dr h(r_0, r) = -1$$

$$h(r_0, r) \leq 0$$

$$\int dr h_c(r_0, r) = 0$$

Introducción:

Funcional Correlación-Intercambio

Aproximación de Densidad Local LDA

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

$$\text{LDA: } E_{xc}^{LDA} = \int f(\rho(\mathbf{r})) d^3r$$

$$\text{GGA: } E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) d^3r$$

$$\text{MGGA: } E_{xc}^{MGGA} = \int f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|, \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), t(\mathbf{r})) d^3r$$

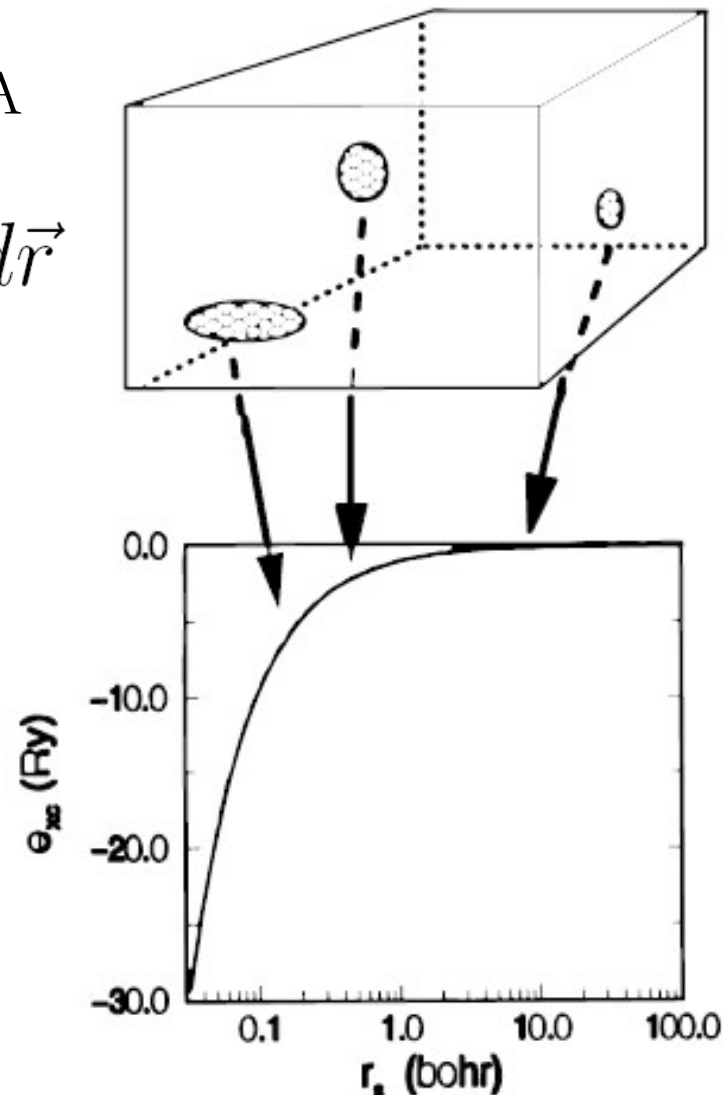
$$\text{LDA+}U: E_{xc}^{LDA+U} = E_{xc}^{LDA} + E_{ee} - E_{dc}$$

$$\text{GGA+}U: E_{xc}^{GGA+U} = E_{xc}^{GGA} + E_{ee} - E_{dc}$$

$$\text{hybrid: } E_{xc}^{\text{hybrid}} = E_{xc}^{\text{DFT}} + \alpha (E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{DFT}})$$

where

$$E_x^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\substack{n,k \\ n',k'}} w_k w_{k'} \int \int \frac{\psi_{n\mathbf{k}}^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_{n'\mathbf{k}'}^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_{n'\mathbf{k}'}^{\sigma}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}^{\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$$



Introducción:

Funcionales vs. Experimentos

Lattice parameters (Å)

	Exp.	LDA	PBE	WC
Co	2.51	2.42	2.49	2.45
Ni	3.52	3.42	3.52	3.47
Cu	3.61	3.52	3.63	3.57
Ru	2.71	2.69	2.71	2.73
Rh	3.80	3.76	3.83	3.80
Pd	3.88	3.85	3.95	3.89
Ag	4.07	4.01	4.15	4.07
Ir	3.84	3.84	3.90	3.86
Pt	3.92	3.92	4.00	3.96
Au	4.08	4.07	4.18	4.11

■ 3d elements:

- *PBE superior, LDA much too small*

■ 4d elements:

LDA too small, PBE too large

- *New functional Wu-Cohen (WC)*

Z.Wu, R.E.Cohen,
PRB 73, 235116 (2006)

■ 5d elements:

- *LDA superior, PBE too large*

Introducción:

Resolviendo la Función de Onda

- Confección del Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext}$$

- Definición de la Base:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b$$

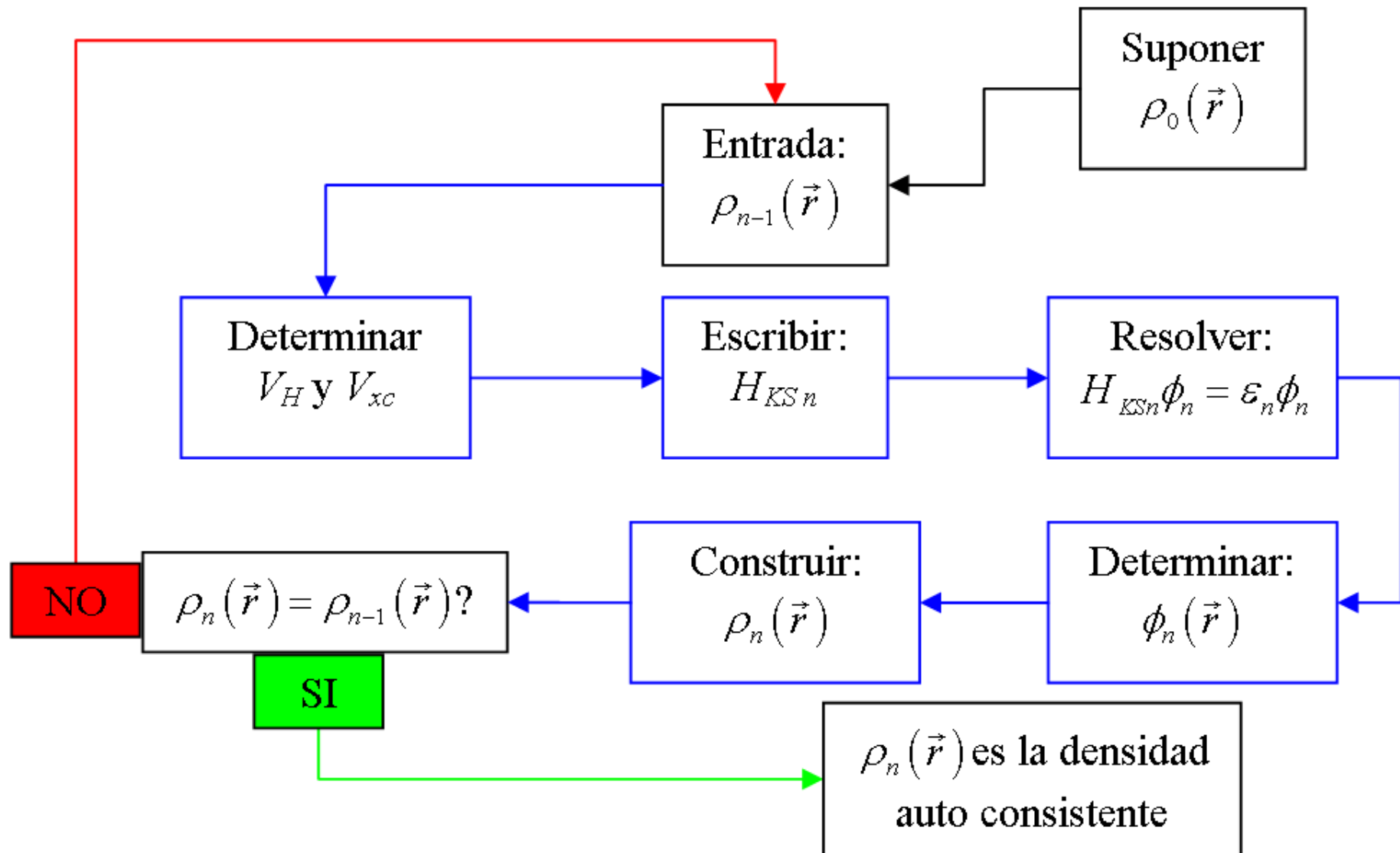
- Ecuación Secular:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_P^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

Pero $\rho(r)$ final no tiene porque ser igual a $\rho(r)$ inicial

Introducción:

Solución Auto-consistente SCF



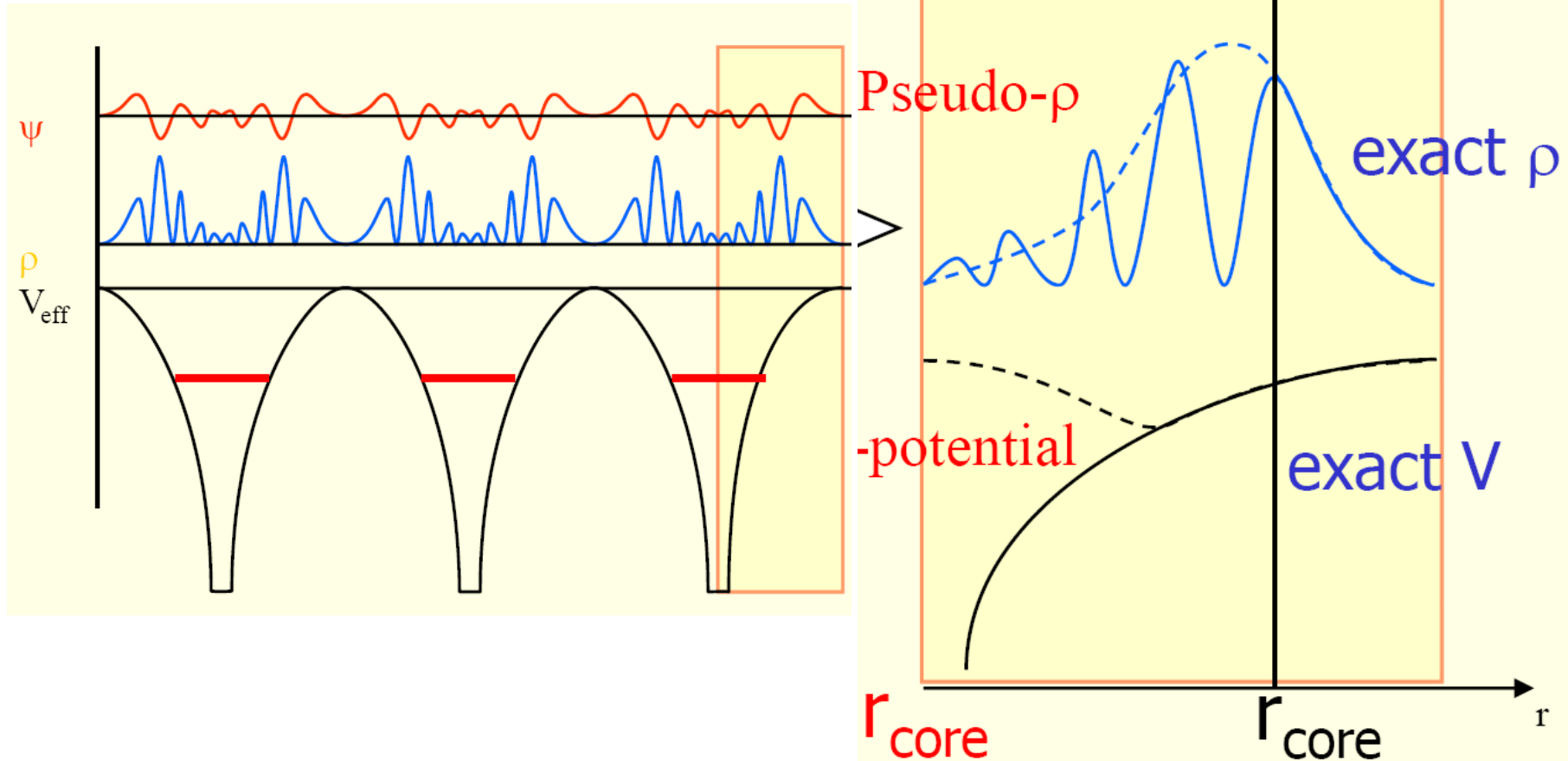
Introducción: Funciones de Base & Estructura de Códigos

- Ondas Planas
 - Pseudopotenciales
 - Ondas planas aumentadas
- Métodos particionados (aumentados)
 - LMTO
 - ASW
 - LAPW
- Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
 - Bases Gaussianas

Introducción: (A) Potenciales

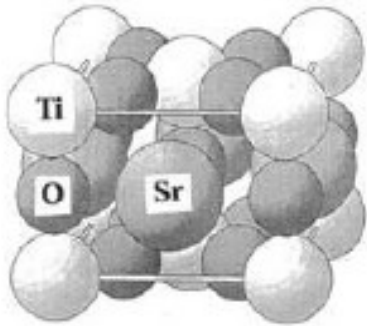
Uso de Pseudo-potenciales

□ ¿Necesidad?

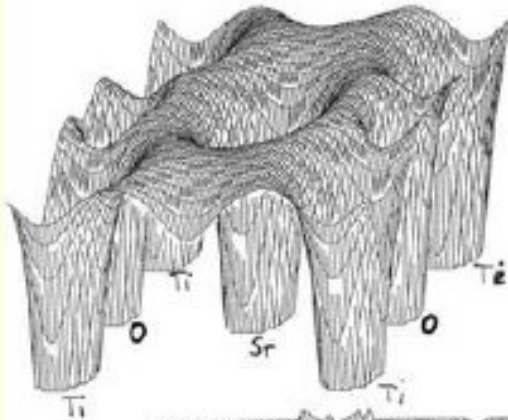


Introducción: (B) Potenciales

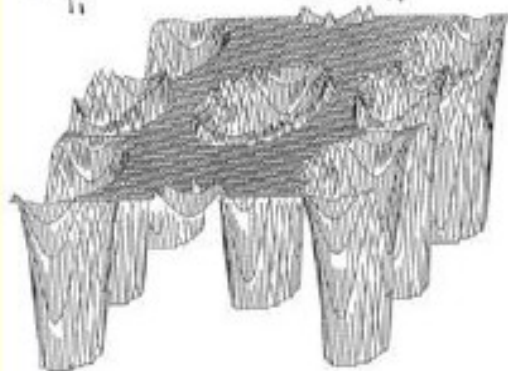
Full Potential vs Muffin Tin



ζ



■ Potencial total

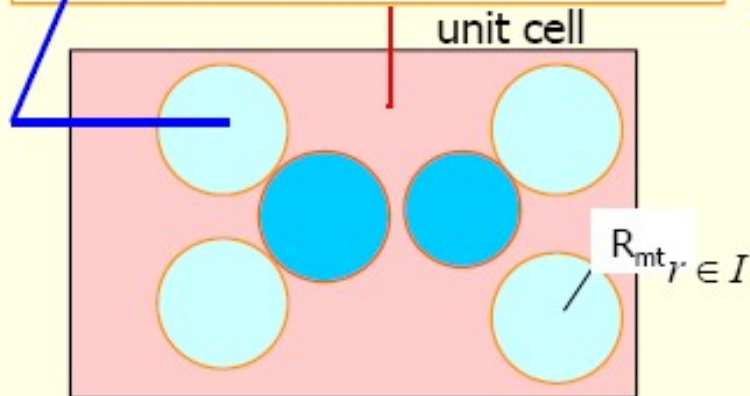


■ Muffin Tin Approx.

Introducción: (A) Bases

El método APW

The unit cell is partitioned into:
atomic spheres
Interstitial region



Basis set:

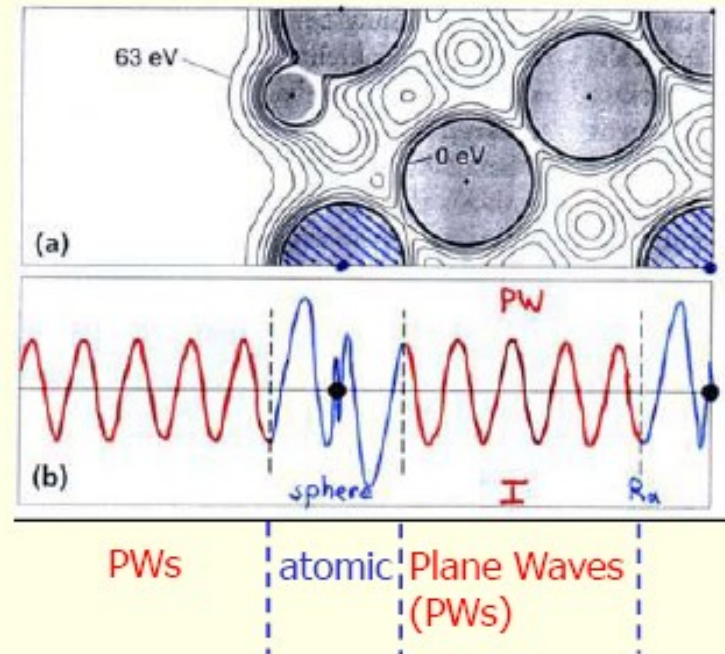
PW: $e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}$

Atomic partial waves

$$\sum_{\ell m} A_{\ell m}^K u_{\ell}(r', \varepsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}')$$

join

$u_{\ell}(r, \varepsilon)$ are the numerical solutions of the radial Schrödinger equation in a given spherical potential for a particular energy ε
 $A_{\ell m}^K$ coefficients for matching the PW



Introducción: (B) Bases

El método LAPW y APW+lo

■ Atomic partial waves

■ LAPW

$$\Phi_{k_n} = \sum_{\ell m} [A_{\ell m}(k_n)u_{\ell}(E_{\ell}, r) + B_{\ell m}(k_n)\dot{u}_{\ell}(E_{\ell}, r)]Y_{\ell m}(\hat{r})$$

■ APW+lo

$$\Phi_{k_n} = \sum_{\ell m} A_{\ell m}(k_n)u_{\ell}(E_{\ell}, r)Y_{\ell m}(\hat{r})$$

plus another type of local orbital (lo)

■ Plane Waves (PWs)

$$e^{i(\vec{k} + \vec{K}_n) \cdot \vec{r}}$$

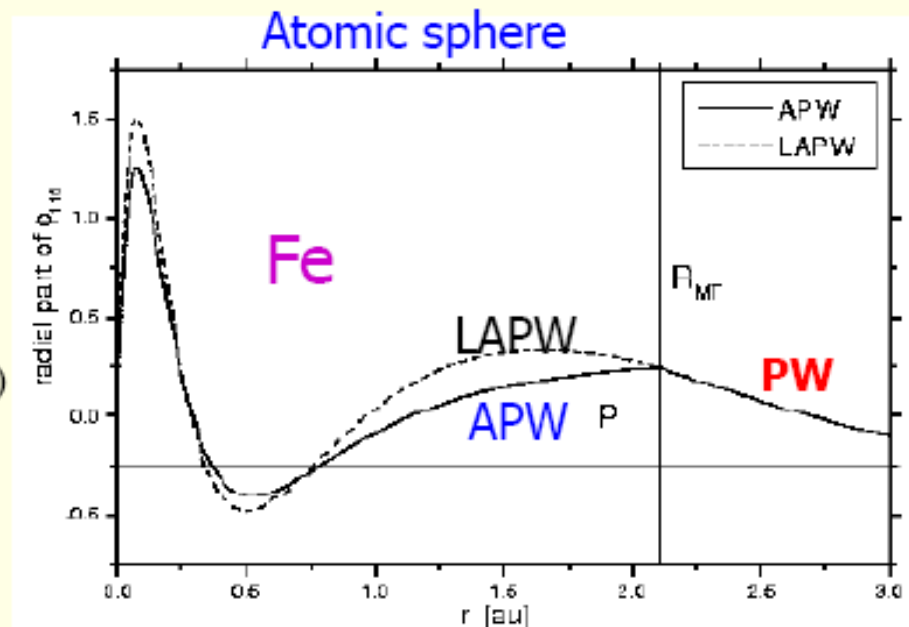
■ match at sphere boundary

■ LAPW

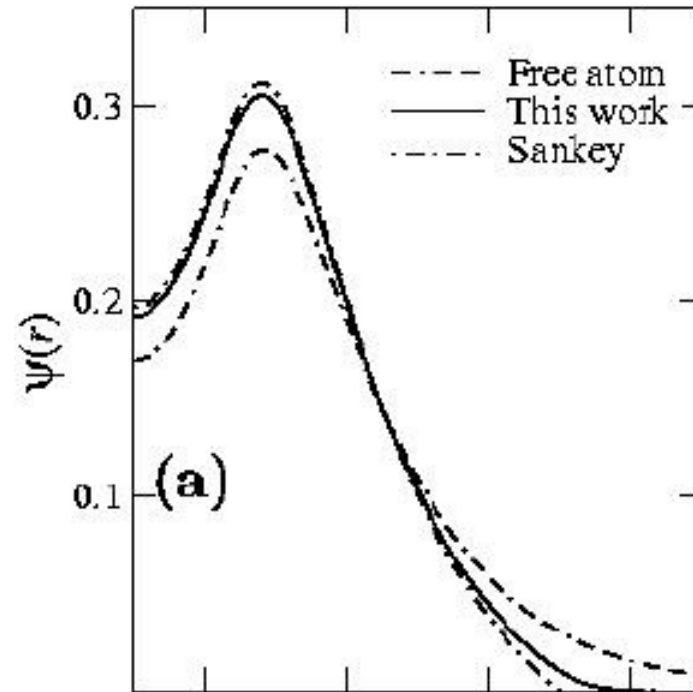
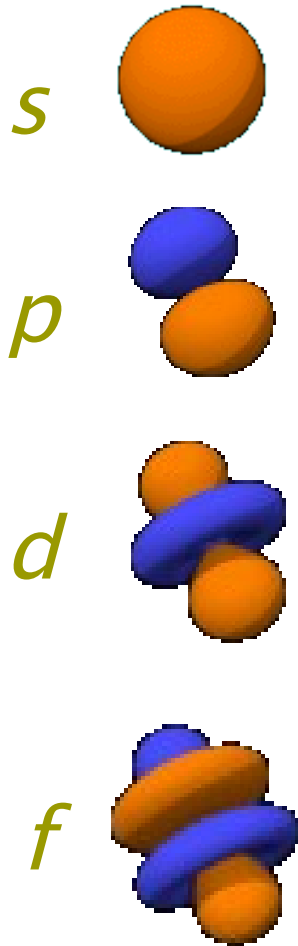
value and slope $A_{\ell m}(k_n), B_{\ell m}(k_n)$

■ APW

value $A_{\ell m}(k_n)$

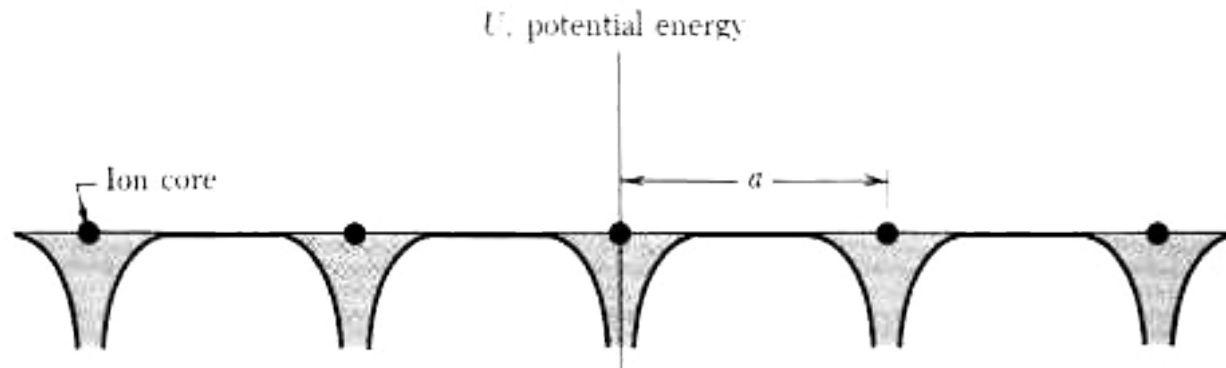


Introducción: (C) Bases Orbitales Atómicos



Strictly localised
(zero beyond a cut-off radius)

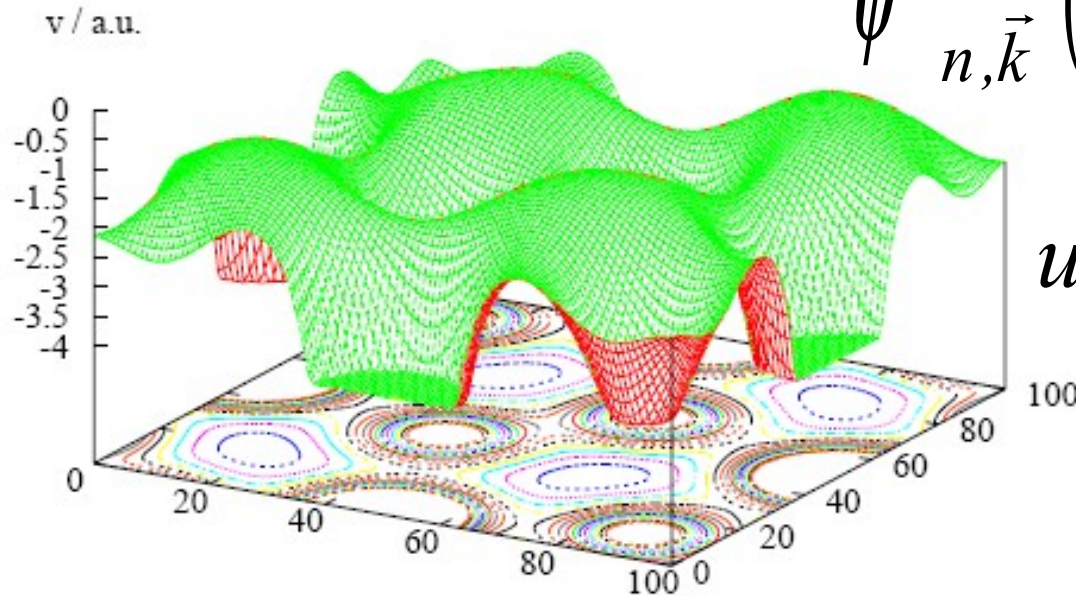
Introducción: Potencial periódico & Teorema de Bloch



$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$$

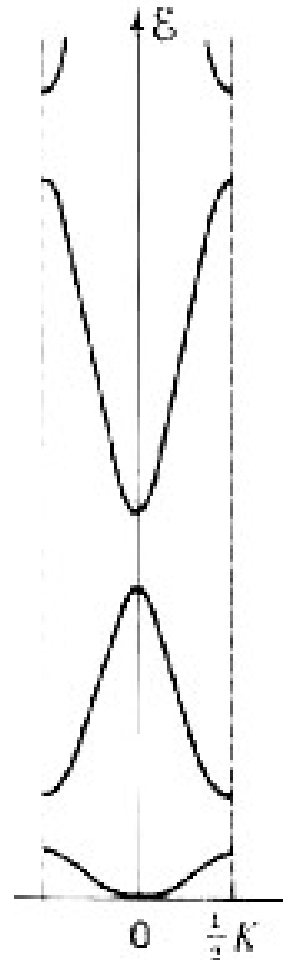
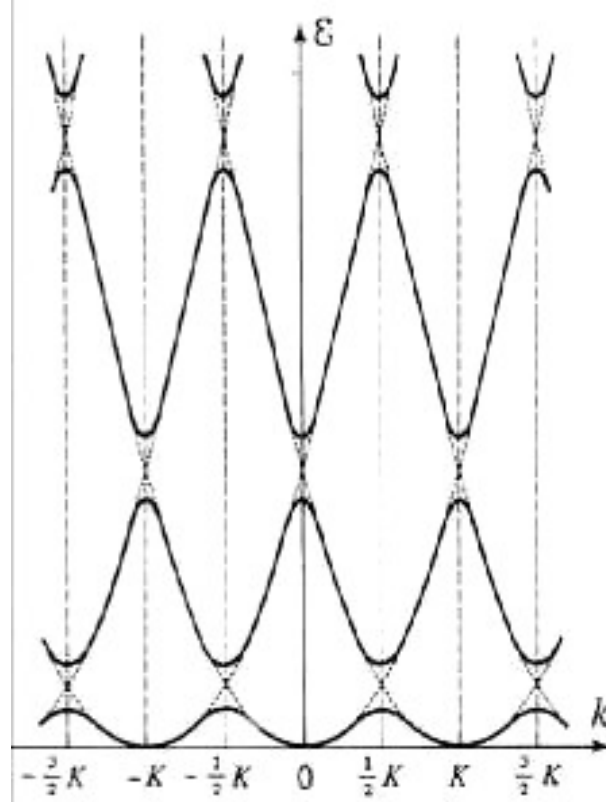
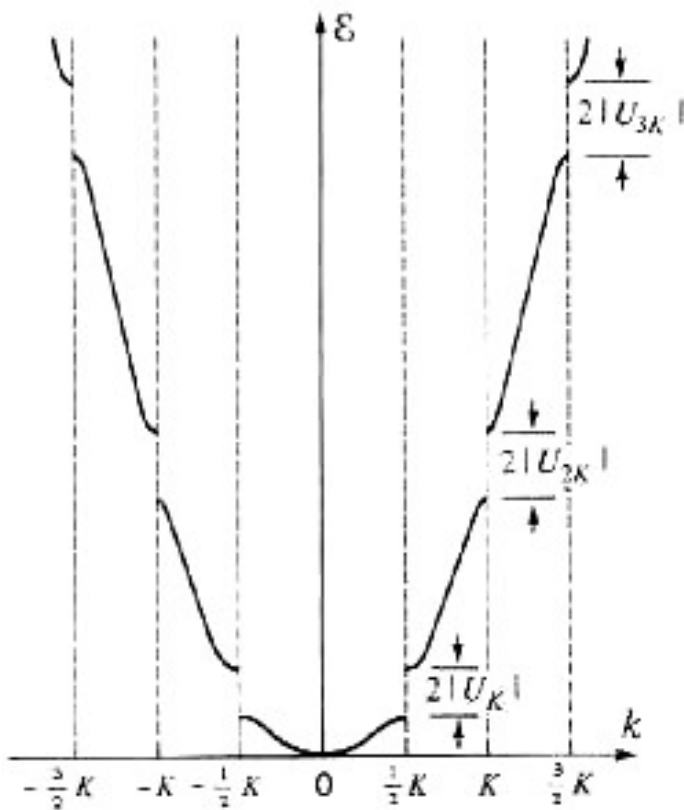
$$\vec{R} = o\vec{a} + p\vec{b} + q\vec{c}$$

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



$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Introducción: Representaciones



$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \times \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Introducción:

Para Destacar sobre la función de onda

- Toda la información electrónica se puede concentrar dentro la primer ZB

- La función de onda es periódica en el espacio de momento:

$$\psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$$

- El diagrama de bandas es periódico en el espacio de momento:

$$\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G}) = \varepsilon_n(\vec{k})$$

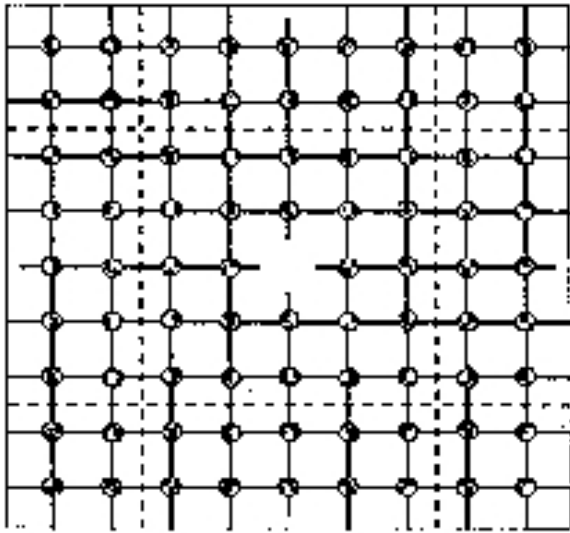
- El gap de energía aparece como consecuencia del potencial de los núcleos y es proporcional a $2U(\vec{G})$ en cada zona limítrofe entre las distintas zonas de Brillouin.

- El gap energético nos permite explicar ahora la existencia de aislantes, semiconductores, semi-metales, etc.

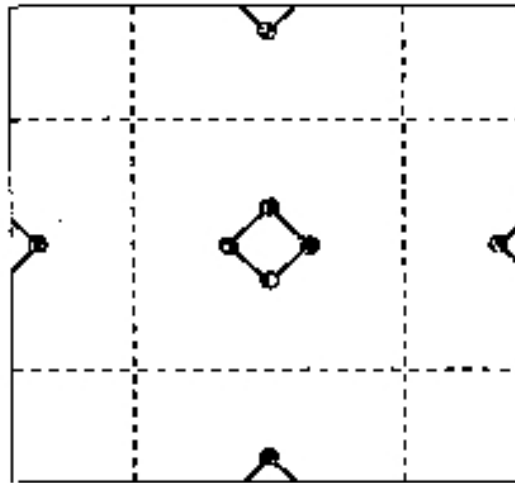
Potencialidades

PBC: Periodic Boundary Conditions

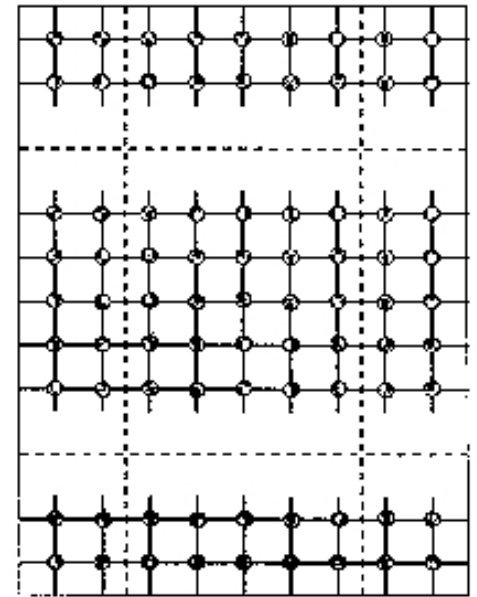
- Sistema periódico: Muestras cristalinas
- Sistema no periódico: *Superceldas*



Defectos



moléculas



superficies

Propiedades

- ▣ Bandas de Energía
 - Ploteo de carácter
- ▣ Densidad de Estados
 - DOS parcial con carácter l y m (ej. p_x , p_y , p_z)
- ▣ Densidad electrónica, potencial
 - total, valencia, diferencia, densidad de spin
 - Ploteos 1-D, 2D y 3D (Xcrysden)
 - Factores de estructura DRX
 - Análisis de Bader **atom-in-molecule**, puntos críticos, cuencas y cargas
 - Acoplamiento spin+orbita
 - Momentos magnéticos (spin-orbita / LDA+U)
- ▣ Parámetros Hiperfinos
 - hyperfine fields
 - Isomer shift
 - Electric field gradients

Propiedades

□ Espectroscopia

- Niveles core (con core holes)
- Emisión, absorción y electron-energy-loss de rayos X
- Propiedades ópticas (función dieléctrica, Joint-DOS)
- Superficie de Fermi (2D, 3D)

□ Otros

- Fonones
- Coeficientes elásticos para sistemas cúbicos

Problemas con LSDA

- ❑ LDA (GGA) bien en general
- ❑ Problemas: “electrones localizados” (correlacionados)
 - Elementos 3d de final de tabla (ej. cupratos)
 - ❑ Predice comportamiento metálico incorrecto
 - ❑ No magnético en lugar de antiferro
 - 4f (5f) electrones
 - ❑ Todos los estados f quedan al nivel de Fermi
 - ❑ Momento orbital muy pequeño
 - Sistemas “débilmente” correlacionados
 - ❑ Ferromagnético en teoría para metales no magnéticos
 - ❑ Mal posición de bandas-3d

Mejoras sobre LSDA

Métodos ab initio

- GGA: hay mejoras pero no sustanciales
- Quantum Monte-Carlo: muy costoso

Métodos “no tan” ab initio

- Self-interaction-correction (SIC)
- LDA+U: Hubbard
- DMFT: extensión de LDA+U para sistemas débilmente correlacionadas

LDA+U

- Se separan los electrones en dos subsistemas:

- Electrones itinerantes (LSDA)
- Electrones localizados d (f):

$$E^{ee} = \frac{1}{2}UN^2 - \frac{1}{2}J\sum_{\sigma} N_{\sigma}^2 - \frac{1}{2}(U - J)\sum_{\sigma} n_{m,\sigma}^2$$

- N...total number of e⁻ $n_{m,\sigma}$...orbital occupancies

- Interpretación del parámetro U:

$$U = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n) \qquad \begin{array}{c} n \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} n \\ \bullet \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} n+1 \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} n-1 \\ \bullet \end{array}$$

- J es el parámetro de intercambio intra-atómico

Funcional LDA+U

$$F^{LDA+U} = F^{LDA} + E^{ee}(n_m) - F^{dc}(n_m)$$

El problema es la corrección por conteo doble F^{dc} que se aproxima:

- Fully localized limit (FLL), ideal para cupratos
 - En Wien2k se denomina SIC

$$E^{dc} = U/2 N(N-1) - J/2 \sum_{\sigma} N_{\sigma}^2$$

$$V_{m,m',\sigma} = (U - J)(1/2 - n_{m,m',\sigma})$$

Puede correr el centro de las bandas

- Around mean field approximation (AMF), ideal para metales débilmente correlacionados

$$E^{dc} = 1/2 UN^2 - 1/2 J \sum_{\sigma} N_{\sigma}^2 - 1/2 (U - J) \sum_{\sigma} n_{aver,\sigma}^2$$

$$V_{m,m',\sigma} = (U - J)(n_{aver,\sigma} - n_{m,m',\sigma}) \text{ No cambia el centro de las bandas}$$