

11530/M42

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**“CÁLCULO DE LA ENERGÍA TOTAL DEL SISTEMA
FIERRO-VANADIO EN LA ESTRUCTURA BCC POR
MÉTODO AB-INITIO”**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FÍSICA**

MIGUEL ALBERTO MENDOZA FLORES

Callao, Enero, 2015

PERÚ

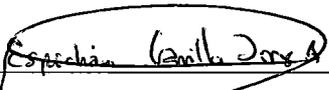
Hoja de referencia del Jurado y aprobación

Cálculo de la energía total del sistema Fierro-Vanadio en la estructura BCC por
método ab-initio

MIGUEL ALBERTO MENDOZA FLORES

Tesis presentada a consideración del cuerpo docente de la Facultad de Ciencias
Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Cállao, como parte de los
requisitos para obtener el título profesional de Licenciado en Física.

Aprobada por:



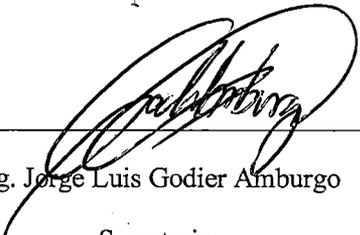
Dr. Jorge Abel Espichan Carrillo

Presidente



Lic. Rolando Vega de la Peña

Vocal



Mg. Jorge Luis Godier Amburgo

Secretario



Lic. Eladio Gilberto Casapia Almonte

Suplente



Dr. Pablo Guillermo Gonzales Ormeño

Asesor

AGRADECIMIENTO

A mis padres; por su apoyo incondicional en todo momento, por su ejemplo de perseverancia que me ha servido siempre.

A mi asesor; por su gran ayuda en el desarrollo de este trabajo, por el tiempo brindado y sus consejos.

ÍNDICE

RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLAS	4
RESUMEN	9
ABSTRACT	10
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	11
1.1 Identificación del problema	11
1.2 Formulación del problema	12
1.3 Objetivos de la investigación	13
1.3.1 Objetivo general	13
1.3.2 Objetivos específicos	13
1.4 Justificación de la investigación	13
1.5 Importancia de la investigación	13
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	14
2.1 Teoría funcional de la densidad en sólidos periódicos	14
2.1.1 Cálculos DFT para sólidos simples	14
2.1.2 Bandas de energía en Cristales	38
2.2 Electrones en un cristal	51
2.2.1 Densidad electrónica de estados en cálculos DFT	51
2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn	59

2.3.1	Teoremas	59
2.4	El enfoque de Kohn-Sham	62
2.4.1	Suposiciones del argumento de Kohn-Sham	63
2.4.2	Las ecuaciones auto-consistentes	63
2.4.3	La aproximación de densidad local	66
2.4.4	Teoría funcional de densidad de <i>spin</i>	67
2.4.5	Método GGA	72
2.5	Solucionando las ecuaciones de Kohn-Sham	73
2.5.1	Métodos LAPW	75
2.6	Teoría funcional de la densidad relativista (RDFT)	80
2.6.1	RDFT a partir de electrodinámica cuántica	80
 CAPÍTULO III: VARIABLES E HIPÓTESIS		85
3.1	Variables de la investigación	85
3.2	Operacionalización de variables	85
3.3	Hipótesis general e hipótesis específica	86
 CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA		87
4.1	Tipo de investigación	87
4.2	Diseño de la investigación	87
4.3	Población y muestra	88

4.4	Técnicas e instrumentos de recolección de datos	88
4.5	Procedimientos de recolección de datos	89
4.6	Procesamiento estadístico y análisis de datos	89
CAPÍTULO V:	RESULTADOS	90
CAPÍTULO VI:	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	115
CAPÍTULO VII:	CONCLUSIONES	117
CAPÍTULO VIII:	RECOMENDACIONES	119
CAPÍTULO IX:	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
ANEXOS		123
	ANEXO 1: Matriz de consistencia	123
	ANEXO 2: Mapa conceptual del trabajo	127
	ANEXO 3: Convergencias	128
	ANEXO 4: Optimizaciones de estructura	137

RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURA N° 2.1.1	17
ENERGÍA TOTAL, E_{tot} , DEL COBRE (Cu)	
FIGURA N° 2.1.2	21
ILUSTRACIÓN DE LOS VECTORES DE CELDA	
FIGURA N° 2.1.3	22
ENERGÍA TOTAL, E, DEL Cu EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA FCC	
FIGURA N° 2.1.4	26
VISTA DE LOS VECTORES DEL ESPACIO REAL Y RECÍPROCO PARA LA CELDA PRIMITIVA FCC.	
FIGURA N° 2.1.5	29
ENERGÍA TOTALES (POR ÁTOMO) PARA EL Cu <i>BULK</i>	
FIGURA N° 2.1.6	35
DISTRIBUCIÓN FERMI-DIRAC	
FIGURA N° 2.1.7	37
ENERGÍA POR ÁTOMO DEL COBRE, Cu, FCC	
FIGURA N° 2.1.8	39
ENERGÍA DEL ELECTRÓN E VERSUS EL VECTOR DE ONDA k_x PARA ELECTRONES LIBRES	
FIGURA N° 2.1.9	41
REPETICIÓN PERIÓDICA DE E VERSUS EL VECTOR DE ONDA k_x	
FIGURA N° 2.1.10	42
ESQUEMA DE ZONA PERIÓDICO	
FIGURA N° 2.1.11	43
ESQUEMA DE ZONA REDUCIDA	

FIGURA N° 2.1.12	44
ESQUEMA DE ZONA EXTENDIDA	
FIGURA N° 2.1.13	46
BANDAS DE ELECTRONES LIBRES	
FIGURA N° 2.1.14	47
BANDAS DE ENERGÍA PARA EL ALUMINIO	
FIGURA N° 2.1.15	48
ESTRUCTURA DE BANDAS DEL COBRE (FCC)	
FIGURA N° 2.1.16	49
ESTRUCTURA DE BANDAS DEL SILICIO	
FIGURA N° 2.1.17	50
ESTRUCTURA DE BANDAS DEL GaAs	
FIGURA N° 2.2.1	52
DOS ELECTRÓNICA PARA Ag <i>BULK</i>	
FIGURA N° 2.2.2	54
DOS ELECTRÓNICA PARA Pt	
FIGURA N° 2.2.3	55
DOS ELECTRÓNICA PARA EL Si <i>BULK</i>	
FIGURA N° 2.2.4	57
DOS ELECTRÓNICA PARA EL Si <i>BULK</i> Y $Si_{53}Au$ <i>BULK</i>	
FIGURA N° 2.2.5	58
DOS ELECTRÓNICA PARA EL CUARZO <i>BULK</i>	

FIGURA N° 5.1	95
DOS DEL FIERRO (Fe)	
FIGURA N° 5.2	96
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN DOWN</i> DEL FIERRO (Fe)	
FIGURA N° 5.3	96
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN UP</i> DEL FIERRO (Fe)	
FIGURA N° 5.4	97
DOS DEL VANADIO (V)	
FIGURA N° 5.5	98
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN DOWN</i> DEL VANADIO (V)	
FIGURA N° 5.6	98
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN UP</i> DEL VANADIO (V)	
FIGURA N° 5.7	99
DOS DEL SISTEMA B2	
FIGURA N° 5.8	101
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN DOWN</i> DE B2	
FIGURA N° 5.9	101
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN UP</i> DE B2	
FIGURA N° 5.10	102
DOS DEL SISTEMA B32	
FIGURA N° 5.11	106
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN DOWN</i> DE B32	

FIGURA N° 5.12	106
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN UP</i> DE B32	
FIGURA N° 5.13	107
DOS DEL SISTEMA Fe3V	
FIGURA N° 5.14	110
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN DOWN</i> DE Fe3V	
FIGURA N° 5.15	110
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN UP</i> DE Fe3V	
FIGURA N° 5.16	111
DOS DEL SISTEMA FeV3	
FIGURA N° 5.17	114
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN DOWN</i> DE FeV3	
FIGURA N° 5.18	114
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON <i>SPIN UP</i> DE FeV3	

TABLA N° 2.1.1	28
ENERGÍA TOTAL DEL Cu FCC CON MXMXM PUNTOS K	
TABLA N° 2.1.2	31
ENERGÍA TOTAL Cu FCC CON SIMETRÍA DESTRUIDA	
TABLA N° 5.1	90
ENERGÍAS TOTALES DE LOS SISTEMAS Fe-V	
TABLA N° 5.2	91
PARÁMETROS DE RED DE LOS SISTEMAS Fe-V	
TABLA N° 5.3	92
ENERGÍAS DE COHESIÓN	
TABLA N° 5.4	93
MOMENTOS MAGNÉTICOS DEL SISTEMA Fe-V	
TABLA N° 5.5	94
MÓDULOS DE COMPRESIBILIDAD DE LOS SISTEMAS Fe-V	

RESUMEN

CÁLCULO DE LA ENERGÍA TOTAL DEL SISTEMA FIERRO-VANADIO EN LA ESTRUCTURA BCC POR MÉTODO AB-INITIO

Miguel Alberto Mendoza Flores

Enero-2015

Asesor: Dr. Pablo Guillermo Gonzales Ormeño

Título obtenido: Licenciado en Física

En el presente trabajo de investigación se han analizado y obtenido la energía total y las propiedades electrónicas (el parámetro de red, el momento magnético, el módulo de compresibilidad, la densidad de estados y las bandas de energía) de las diferentes fases del sistema Hierro-Vanadio (Fe-V), en la estructura cúbica de cuerpo centrado (BCC), obtenidos con el método ab-initio o de primeros principios llamado *Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW) en la versión del código computacional WIEN2k-10; el cual es un método que está basado en la Teoría Funcional de la Densidad y que utiliza como aproximación para la base de los orbitales las ondas planas aumentadas linealizadas. Se observó que la presencia del Vanadio (V) disminuye el carácter magnético del Hierro (Fe) en la estructura FeV₃ en un 99% comparado con el carácter magnético del Hierro (Fe) puro, y que esta presencia justifica el mayor módulo de compresibilidad en la misma estructura (FeV₃). Además, por medio de las densidades de estado, se concluyó que todas las fases del sistema Fe-V son metales. Un análisis similar a éste se encuentra en [23], sin embargo en este último se usó el potencial de *exchange* modificado de Becke-Johnson (mBJ)-LDA para mejorar las propiedades electrónicas, mientras que en este trabajo se usó el potencial de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), una aproximación GGA.

PALABRAS CLAVES:

MODULO DE COMPRESIBILIDAD
DENSIDAD DE ESTADOS
BANDAS DE ENERGÍA
TEORÍA FUNCIONAL DE DENSIDAD
FP-LAPW

ABSTRACT

CALCULATION OF THE TOTAL ENERGY OF THE SYSTEM IRON-VANADIUM IN THE BCC STRUCTURE BY AB-INITIO METHOD

Miguel Alberto Mendoza Flores

Enero-2015

Adviser: Dr. Pablo Guillermo Gonzales Ormeño

Obtained degree: Licentiate in Physics

In the present research work the total energy and the electronic properties (lattice parameter, magnetic moment, bulk modulus, density of states and energy bands) of the different phases of the system Iron-Vanadium (Fe-V) have been obtained and analyzed, in the cubic structure of body centered cubic (BCC), found with the ab-initio or first principles method called Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) in the version of computational code WIEN2k-10; which is a method that is based on Density Functional Theory and uses as approximation for the basis set linearized augmented plane waves. It was observed that the presence of Vanadium (V) diminishes the magnetic character of Iron (Fe) in the FeV₃ structure by 99% compared with magnetic character of pure Iron (Fe), and that this presence justifies the largest bulk modulus in the same structure (FeV₃). Besides, through the densities of states, it was concluded that all phases of the system Fe-V are metals. A similar analysis to this one is found in [23], however in the latter the modified Becke-Johnson (mBJ)-LDA potential of exchange was used to improve electronic properties, while in this research the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) potential was used, a GGA approximation.

KEYWORDS:

BULK MODULUS

DENSITY OF STATES

ENERGY BANDS

DENSITY FUNCTIONAL THEORY

FP-LAPW

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. Identificación del problema

Cuando se analiza un material, en especial los compuestos inter-metálicos ordenados utilizados con fines estructurales, es importante conocer propiedades como: el parámetro de red, el módulo de compresibilidad, el momento magnético, la densidad de estados y la estructura de bandas. Esta información es útil para predecir la eficiencia y utilidad del material. Por otro lado, se puede obtener estas propiedades mediante métodos experimentales, pero estos tienen un alto costo económico ya que requieren de una muestra preparada adecuadamente y de equipos sofisticados, además de la desventaja de no siempre disponer de las aleaciones que el investigador desea analizar. Es por esto que la simulación computacional es la opción preferencial para el investigador en esta área.

Con el desarrollo de la Mecánica Cuántica y en especial, de la ecuación de Schrödinger la física tenía la potestad de decir que, al menos en principio, era posible predecir las propiedades de cualquier sistema, ya que la función de onda, solución a la ecuación de Schrödinger, contiene toda la información necesaria. Sin embargo, esto estaba muy lejos de poder realizarse en la época de Schrödinger porque los cálculos para resolver el sistema más simple, el átomo de Hidrógeno, eran de por sí extensos. Fue por esto que la Mecánica Cuántica, si bien poderosa en fundamento era inaplicable a los problemas de los sólidos, ya que estos son sistemas en extremo más complejos por la inmensa cantidad de electrones.

Este problema fue superado con la aparición de la Teoría Funcional de la Densidad, que con el ingenio de reemplazar un problema por otro con la misma solución, resolvió el inconveniente de muchos cuerpos. El argumento; demostrar que existe un hamiltoniano de función de onda de un cuerpo sin el elemento inconveniente, el de interacción electrónica, que da la misma densidad de probabilidad que el problema original, y demostrar que esta densidad contiene toda la información necesaria. Esto hizo del gran problema algo manejable para las computadoras.

En el presente trabajo de investigación pretendemos analizar los resultados de las propiedades electrónicas (el parámetro de red, el momento magnético, el módulo de compresibilidad, la densidad de estados y las bandas de energía) de las diferentes fases del sistema Fierro-Vanadio (Fe-V), en la estructura cúbica de cuerpo centrado (BCC), obtenidos con el método ab-initio o de primeros principios llamado *Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW) en la versión del código computacional WIEN2k-10; este método está basado en la Teoría Funcional de la Densidad y utiliza como aproximación para la base de los orbitales del hamiltoniano alterno, llamado de Kohn y Sham, las ondas planas aumentadas linearizadas.

Las compuestos que analizaremos del sistema Fe-V, en la estructura cúbica de cuerpo centrado, son: (a) Compuesto A2 (Fierro y Vanadio); (b) Compuesto B2 (FeV); (c) Compuesto B32 (FeV); (d) Compuesto D0₃ (Fe₃V y FeV₃).

1.2. Formulación del problema

En este contexto, surge la interrogante:

¿Es posible conocer la energía total de los diferentes compuestos del sistema Fe-V, en la estructura cúbica de cuerpo centrado?

1.3. Objetivos de la investigación

1.3.1. Objetivo General

Calcular la energía total del sistema Fe-V mediante simulación computacional, utilizando el método FP-LAPW, en la versión del código computacional WIEN2k-10

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Calcular el parámetro de red de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃.
2. Calcular el momento magnético de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃.
3. Calcular el módulo de compresibilidad de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃.
4. Determinar la densidad de estados de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃.
5. Determinar la estructura de bandas de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃.

1.4. Justificación de la investigación

La información obtenida en este trabajo podrá usarse para realizar los diagramas de fases del sistema binario Fe-V utilizando la metodología del Método Variacional de *Clusters* (CVM).

1.5. Importancia de la investigación

Los diagramas de fases que se pueden obtener con los datos de energía total de este trabajo son de gran importancia para los Ingenieros Metalurgistas e Industriales.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Teoría funcional de la densidad en sólidos periódicos

La teoría del funcional de la densidad (DFT¹), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica.

2.1.1. Cálculos DFT para sólidos simples

Exploramos como los cálculos DFT pueden usarse para predecir la estructura cristalina de los sólidos.

Estructuras periódicas, superceldas y parámetros de red

Es de vital importancia definir la ubicación de todos los átomos en un cristal de un metal puro. Para lograr esto llenamos el espacio tridimensional con cubos de lado a y colocamos un solo metal en la esquina de cada cubo (Esto es, las posiciones de los átomos son definidas usando coordenadas cartesianas tridimensionales normales $r = (n_1a, n_2a, n_3a)$ para enteros cualesquiera n_1, n_2, n_3). Ésta es la estructura cubica simple, y solo hay un elemento cuyos átomos se configuran así en la naturaleza: el polonio. Lo único que necesitamos para definir la estructura de un cristal cúbico simple es: el parámetro de red a .

¹ Por sus siglas en inglés, *Density functional theory*. De aquí en adelante se usarán estas siglas

Ahora tenemos que definir una colección de átomos que puede usarse en un cálculo DFT para representar un material cúbico simple. Dicho más precisamente, tenemos que especificar un conjunto de átomos, tal que cuando se repita en toda dirección construya la estructura cristalina tridimensional completa. Separaremos esta tarea en dos partes: primero, definimos el volumen que llena el espacio cuando se repite en todas las direcciones. Para el metal cúbico simple la elección obvia es un cubo de lado a con esquina en $(0,0,0)$. Segundo, definimos la posición de los átomos que están incluidos en este volumen. Con el volumen cúbico que escogimos, este contendrá solo un átomo y podemos ubicarlo en $(0,0,0)$. Juntas, estas dos elecciones definen completamente la estructura cristalina de un elemento cúbico simple. Los vectores que definen el volumen de la celda y las posiciones de los átomos dentro de la celda se consideran como la supercelda, y la definición de una supercelda es algo muy importante en un cálculo DFT.

Las elecciones que hicimos no son las únicas posibles. Pudimos haber definido la supercelda como un cubo con longitud de lado $2a$ conteniendo cuatro átomos localizados en $(0,0,0)$, $(0,0,a)$, $(0,a,0)$ y $(a,0,0)$. Repetir este volumen más grande en el espacio define una estructura cúbica simple tan bien como el volumen más pequeño. En la celda más pequeña que solo contiene un átomo se reconoce a la celda primitiva.

Ahora bien, disponemos de un código que nos ofrece la energía total de una colección de átomos. ¿Cómo usar estos cálculos para hallar el parámetro de red de un metal cúbico simple? El enfoque más sensible es calcular la energía total del material como función de la constante de red, esto es, $E_{tot}(a)$. Un resultado típico de esta clase de cálculo se muestra en la Fig. 2.1.1.

La forma de la curva en la Fig. 2.1.1 es simple; tiene un solo mínimo en un valor de a que llamaremos a_0 . Si el metal cubico simple existe con cualquier valor de a mayor o menor que a_0 , la energía total del material puede reducirse cambiando el parámetro de red a a_0 . Ya que la naturaleza siempre busca minimizar la energía,

hemos hecho una predicción física directa con nuestros cálculos: la DFT predice que el parámetro de red de la estructura cubica simple es a_0 .

Para extraer el valor a_0 de nuestros cálculos, es útil pensar acerca de la forma funcional de $E_{tot}(a)$. El enfoque más simple es escribir la energía total usando la expansión de Taylor truncada [1]:

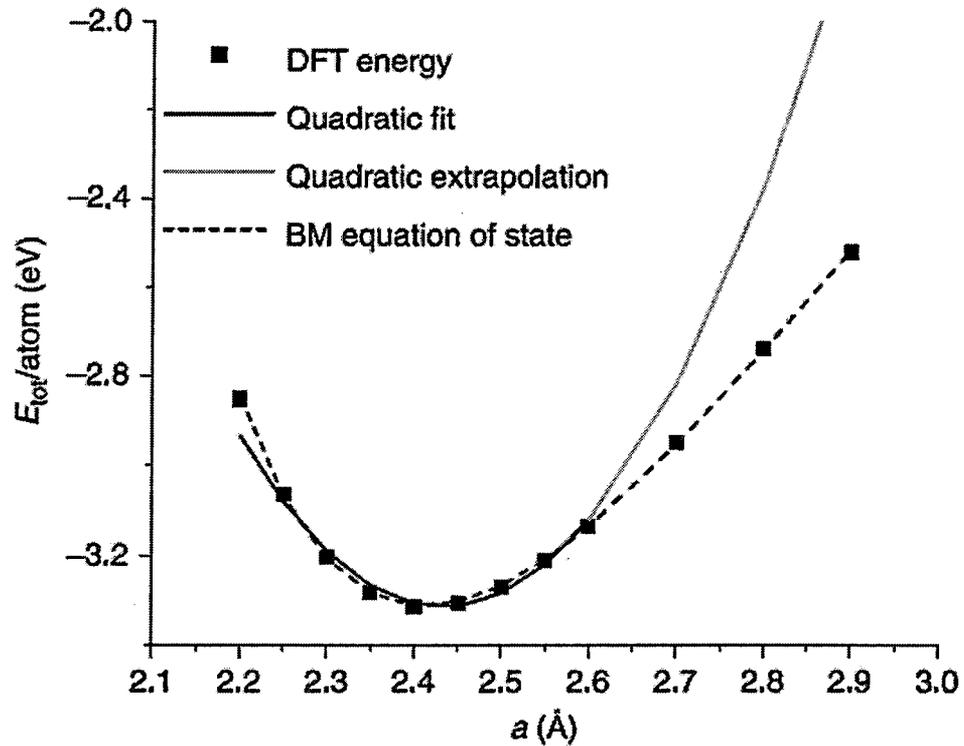
$$E_{tot}(a) \cong E_{tot}(a_0) + \alpha (a - a_0) + \beta (a - a_0)^2 \quad (2.1.1)$$

Con $\alpha = \left(\frac{dE_{tot}}{da}\right)_{a_0}$ y $\beta = \left(\frac{1}{2} \frac{d^2E_{tot}}{da^2}\right)_{a_0}$. Por ser un mínimo $\alpha = 0$ si a_0 es el parámetro de red correspondiente a la energía mínima. Esto sugiere que [1]:

$$E_{tot}(a) \cong E_0 + \beta (a - a_0)^2 \quad (2.1.2)$$

Donde E_0, β, a_0 son tratados como parámetros de ajuste. La curva sólida negra mostrada en la Fig. 2.1.1 es el resultados de ajustar esta curva a nuestros datos usando valores de a desde 2.25 a 2.6 Å. Esta curva ajustada predice que a_0 es 2.43Å.

Fig. N° 2.1.1
ENERGÍA TOTAL, E_{tot} , DEL COBRE (Cu)



Fuente:

DAVID S. SHOLL. "Density Functional Theory, a practical introduction". Wiley, 2009, pp. 16

Aunque hemos tratado a β en (2.1.2) simplemente como un parámetro de ajuste en la ecuación (2.1.2), β tiene un significado físico; el módulo de compresibilidad de equilibrio, B_0 , de un material que es definido como $B_0 = V \frac{d^2 E_{tot}}{dV^2}$, donde la derivada se evalúa en el parámetro de red de equilibrio. Comparando esta expresión con la expansión de Taylor, hallamos que $B_0 = \frac{2}{9} \frac{\beta}{a_0}$. Esto es, el ajuste

de curva realizado nos da un valor para el parámetro de red de equilibrio y el módulo de compresibilidad de equilibrio.

El módulo de compresibilidad a partir de la curva sólida en la Fig. 2.1.1 es $0.641 \text{ eV}/\text{Å}^3$. Estas unidades son completamente naturales cuando uno realiza un cálculo DFT, pero son extrañas para comparar con data macroscópica. Convirtiendo este resultado a unidades más familiares predice que $B_0 = 103 \text{ GPa}$.

Nuestra derivación de (2.1.2) nos dio una relación simple entre E_{tot} y a , pero es solo válido para un rango pequeño de constantes de red alrededor del valor de equilibrio. Esto se puede apreciar en la Fig. 2.1.1, donde el ajuste cuadrático de la data se muestra en una curva gris para valores de $a > 2.6 \text{ Å}$. Este rango es de especial interés porque la data DFT en este rango no fue usada para ajustar la curva. Está claro de la figura que la curva ajustada empieza a desviarse bastante de la data DFT mientras el parámetro de red aumenta. La raíz de este problema es que la forma de E_{tot} no es simplemente cuadrática como función de a . Tratamientos matemáticos más delicados nos ofrecen ecuaciones de estado que relacionan estas dos cantidades sobre un rango más amplio de parámetros de red. Un ejemplo es la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para sólidos isotrópicos [1]:

$$E_{tot}(a) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{a_0}{a} \right)^2 - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{a_0}{a} \right)^2 - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{a_0}{a} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.1.3)$$

En esta expresión, a_0 es el parámetro de red, V_0 es el volumen por átomo, B_0 es el módulo de compresibilidad a presión cero, $P = 0$, y $B'_0 = (\partial B / \partial P)_T$. Para aplicar esta ecuación a nuestros datos, tratamos a a_0 , B_0 , B'_0 , y E_0 como parámetros de ajuste. Los resultados de aplicar esta ecuación de estado al conjunto completos de datos DFT de la Fig. 2.1.1 se muestran en la figura con líneas segmentadas. Está claro a partir de la figura que la ecuación de estado nos permite ajustar la data

mucho mejor. A partir de este cálculo se predice para el Cu en un cristal cúbico que $a_0 = 2.41 \text{ \AA}$ y $B_0 = 102 \text{ GPa}$. No debe sorprendernos que estas predicciones sean muy similares a las que hicimos con el modelo más simple porque para parámetros de red cercanos a a_0 (2.1.3) se reduce a (2.1.2).

Materiales cúbicos centrados en las caras (FCC²)

La estructura cúbica simple es la más simple de visualizar, pero es de interés práctico limitado al menos para elementos en su forma *bulk* porque no hay elementos, además del polonio, con esta estructura. Una estructura cristalina mucho más común en la tabla periódica es la cúbica centrada en las caras (fcc). Podemos formar esta estructura llenando el espacio con cubos de lado a que tienen átomos en las esquinas de cada cubo y también átomos en el centro de cada cara para cada cubo. Podemos definir una supercelda para un material fcc usando el mismo cubo de lado a que fue usado para el material cubico simple y colocando átomos en $(0,0,0)$, $(0, a/2, a/2)$, $(a/2, 0, a/2)$, y $(a/2, a/2, 0)$.

A diferencia de la definición de supercelda para un material cúbico simple que usamos arriba, esta supercelda para un metal fcc contiene cuatro átomos distintos. Esto indica que no hemos descrito una celda primitiva.

La celda primitiva de un metal fcc puede definirse conectando el átomo en el origen en la estructura con tres átomos en las caras de los cubos adyacentes al átomo. Esto es, definimos los vectores de celda [1]:

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \mathbf{a}_2 = a \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \mathbf{a}_3 = a \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right) \quad (2.1.4)$$

Estos vectores definen la red fcc si colocamos los átomos en las posiciones [1]:

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1.5)$$

Para todos los enteros n_1, n_2, n_3 . Esto se representa en la Fig. 2.1.2. Podemos ver de estas definiciones que hay un solo átomo en una celda, entonces es primitiva.

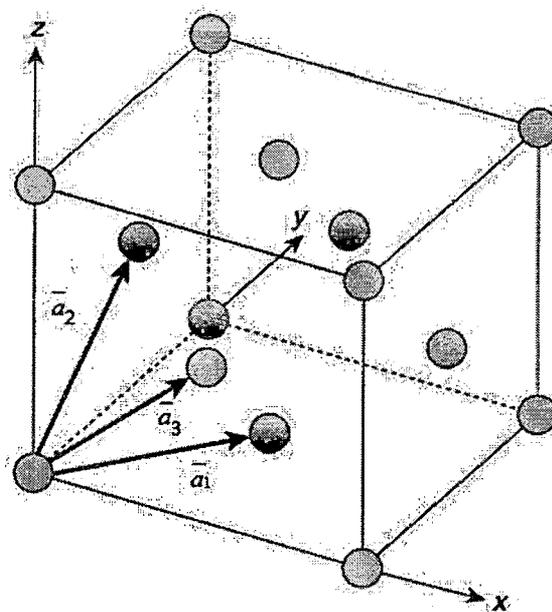
² *Face centered cubic* por sus siglas en inglés. De aquí en adelante se usa FCC

También, la geometría del cristal está completamente definida por un solo parámetro a . La distancia entre los vecinos más cercanos en un metal fcc es $a/\sqrt{2}$. Una tercera observación es que los vectores de celda no son ortogonales.

Los resultados de calcular la energía total del Cu fcc como función del parámetro de red se muestran en la Fig. 2.1.3. la forma de la curva es similar a la del cristal cúbico simple (Fig. 2.1.1), pero el mínimo de energía en la estructura fcc tiene un valor menos que el mínimo de energía para el cúbico simple. Esta observación tiene una interpretación física: la estructura fcc del Cu es más estable que la del cúbico simple. Esta conclusión no sorprende ya que el Cu es en realidad un metal fcc, pero es reconfortante hallar que los cálculos DFT están de acuerdo con la realidad física. También podemos comparar los parámetros de red. De la curva de la Fig. 2.1.3 (El ajuste Birch-Murnaghan para los datos DFT) predecimos que $a_0 = 3.64 \text{ \AA}$ y $B_0 = 142 \text{ GPa}$ para el Cu. Experimentalmente, el parámetro de red del Cu es 3.62 \AA y $B_0 = 140 \text{ GPa}$. Para ambas cantidades, nuestras predicciones están muy cercanas (aunque no iguales a los valores experimentales).

Fig. N° 2.1.2

ILUSTRACIÓN DE LOS VECTORES DE CELDA



Fuente:

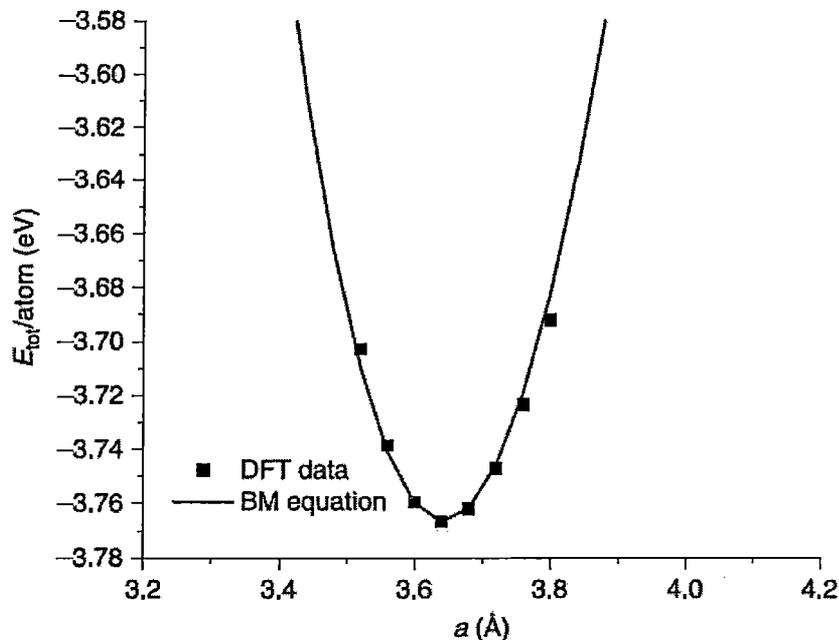
DAVID S. SHOLL. "Density Functional Theory, a practical introduction". Wiley, 2009, pp. 25



2227 21

Fig. N° 2.1.3

ENERGÍA TOTAL, E, DEL Cu EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA FCC



Fuente:

DAVID S. SHOLL. "*Density Functional Theory, a practical introduction*". Wiley, 2009, pp. 30

Principios básicos de cálculos de la teoría funcional de la densidad en sólidos

Hasta ahora se han ignorado muchos detalles necesarios para realizar cálculos DFT para poder ilustrar algunas de las cantidades físicas que estos cálculos pueden tratar. Ahora, vamos a entrar en algunos detalles que hacen la diferencia entre cálculos DFT que proveen información física confiable y cálculos que simplemente ocupan tiempo en la computadora.

Un concepto clave es la convergencia. Cuando se realiza un cálculo DFT, uno siempre debe preguntarse si los cálculos son convergentes.

El estado fundamental de densidad electrónica en la descripción de DFT está definido por la solución de un complicado conjunto de ecuaciones matemáticas. Para resolver este problema en una computadora, se deben hacer una serie de aproximaciones numéricas: integrales en el espacio multidimensional deben evaluarse examinando la función a integrarse en una colección finita de puntos, soluciones que formalmente se expresan como sumas infinitas deben truncarse a sumas finitas. En cada aproximación numérica de esta clase es posible encontrar una solución que está más y más cerca a la solución exacta, usando más y más recursos computacionales. Este es el proceso al cual me refiero como convergencia. Un cálculo “bien-convergente” es uno en el cual la solución calculada numéricamente se aproxima a la verdadera solución del problema matemático propuesto por la DFT.

El concepto de convergencia numérica está bastante separado de la pregunta acerca de si la DFT describe con precisión la realidad física. El problema matemático definido por la DFT no es el mismo que la ecuación de Schrödinger completa (porque no se conoce la forma precisa de la ecuación ya que se usan aproximaciones para el potencial llamado de *exchange-correlation*³). Esto significa que la solución exacta al problema DFT no es idéntica a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger, aunque es la última en la que estamos más interesados.

Espacio recíproco y puntos k

En esta parte se pretende describir las ideas más importantes relacionados al espacio recíproco y su uso en cálculos DFT, con énfasis particular en la relación entre estas ideas y la convergencia numérica.

Ondas planas y la zona de Brillouin

Se ha enfatizado que se desea aplicar cálculos DFT a arreglos de átomos periódicos en el espacio. Se ha definido la forma de la celda que es repetida

³ Este concepto de potencial se revisará en la sección 2.4, por ahora basta reconocerlo como un potencial que solo podemos aproximar.

periódicamente en el espacio, la supercelda, por vectores de red $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Si resolvemos la ecuación de Schrödinger para este sistema periódico, la solución debe satisfacer una propiedad fundamental llamada el teorema de Bloch, que establece que la solución debe expresarse como una suma de términos con la forma [2]:

$$\phi_k(\bar{\mathbf{r}}) = e^{i\bar{\mathbf{k}}\cdot\bar{\mathbf{r}}} u_k(\bar{\mathbf{r}}) \quad (2.1.6)$$

Donde u_k es periódico en el espacio con la misma periodicidad que la supercelda. Esto es, $u_k(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = u_k(\mathbf{r})$ para cualquier entero n_1, n_2, n_3 . Este teorema significa que es posible resolver la ecuación de Schrödinger para cada valor de k independientemente. Hemos establecido este resultado en términos de soluciones de la ecuación de Schrödinger, pero también se aplica a cantidades derivadas de soluciones de esta ecuación como la densidad electrónica.

Resulta que muchas partes del problema matemático que concibe la DFT son mucho más convenientes de resolver en términos de k que en términos de r . Porque las funciones $\exp(i\bar{\mathbf{k}}\cdot\bar{\mathbf{r}})$ se llaman ondas planas, cálculos basados en esta idea se llaman cálculos de onda plana. El espacio de vectores r se llama espacio real, y el espacio de vectores k se llama espacio recíproco.

Así como se definieron posiciones en el espacio real en términos de los vectores de red $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, es útil definir tres vectores que definen posiciones en el espacio recíproco. Estos vectores se llaman vectores de la red recíproca, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, y se definen de modo que $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Esta elección significa que [2]:

$$\bar{\mathbf{b}}_1 = 2\pi \frac{\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3}{\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot (\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3)}, \bar{\mathbf{b}}_2 = 2\pi \frac{\bar{\mathbf{a}}_3 \times \bar{\mathbf{a}}_1}{\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot (\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3)}, \bar{\mathbf{b}}_3 = 2\pi \frac{\bar{\mathbf{a}}_1 \times \bar{\mathbf{a}}_2}{\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot (\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3)} \quad (2.1.7)$$

Un ejemplo sencillo de este cálculo es la red cúbica simple. Para este sistema, los vectores de red y los vectores del espacio recíproco forman cubos, el primero con longitud a y el último con longitud $2\pi/a$.

Se mencionó que una supercelda cúbica simple puede definirse con vectores de red $\mathbf{a}_i = a$ o también con vectores de red $\mathbf{a}_i = 2a$. La primera elección usa un átomo por supercelda y es la celda primitiva, mientras la segunda usa ocho átomos por supercelda. Ambas elecciones definen el mismo material. Si hacemos la segunda elección nuestros vectores del espacio recíproco también cambian, se convierten en $b_i = \pi/a$. Este ejemplo ilustra algo muy importante: vectores de red más grandes en el espacio real corresponden a vectores de red más cortos en el espacio recíproco.

La forma tridimensional definida por la red recíproca no es siempre de la misma forma que la celda en el espacio real. Para la celda primitiva fcc, se sabe que [2]:

$$\bar{\mathbf{a}}_1 = a \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \bar{\mathbf{a}}_2 = a \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \bar{\mathbf{a}}_3 = a \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right) \quad (2.1.8)$$

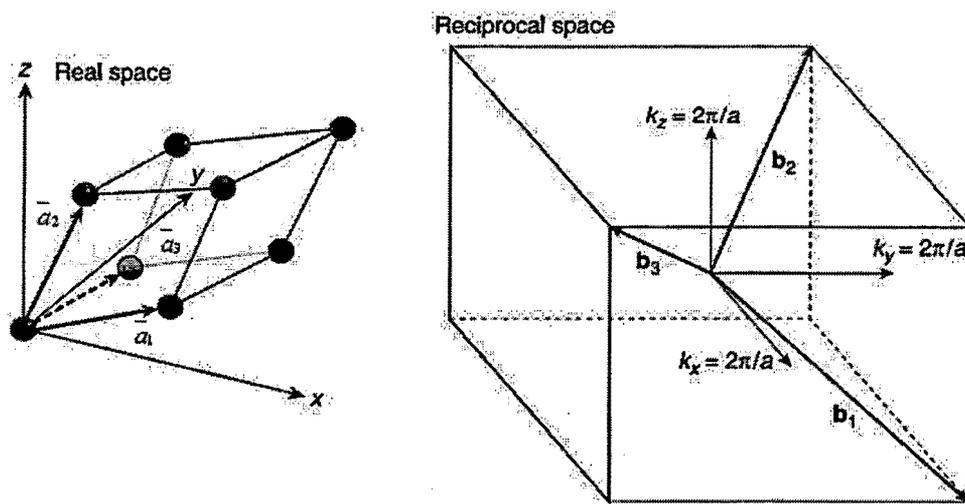
Los vectores recíprocos en este caso son [2]:

$$\bar{\mathbf{b}}_1 = \frac{2\pi}{a} (1, 1, -1), \bar{\mathbf{b}}_2 = \frac{2\pi}{a} (-1, 1, 1), \bar{\mathbf{b}}_3 = \frac{2\pi}{a} (1, -1, 1) \quad (2.1.9)$$

De nuevo, hay que notar que las longitudes de los vectores de la red recíproca están inversamente relacionados a la longitud de los vectores del espacio real. Se pueden apreciar estos vectores en la Fig. 2.1.4.

Fig. N° 2.1.4

VISTA DE LOS VECTORES DEL ESPACIO REAL Y RECIPROCO PARA LA CELDA PRIMITIVA FCC.



Fuente:

DAVID S. SHOLL. "Density Functional Theory, a practical introduction". Wiley, 2009, pp. 31

Previamente se había introducido el concepto de celda primitiva como la supercelda que contiene el mínimo número de átomos necesarios para definir completamente un material periódico con extensión infinita. Una forma más general para pensar acerca de la celda primitiva es que es la celda mínima en términos de volumen pero que aún contiene la información que necesitamos. Este concepto puede hacerse más preciso considerando la celda de Wigner-Seitz. No entraremos en detalles de su construcción completa aquí, simplemente diremos que la celda de Wigner-Seitz puede definirse para los vectores del espacio recíproco. En otras palabras, podemos definir una celda primitiva en el espacio recíproco. Ya que esta celda tiene muchas propiedades especiales, se le da el nombre de zona de Brillouin (abreviada BZ). La zona de Brillouin juega un papel

central en la teoría de bandas de materiales. Muchos puntos en la zona de Brillouin con significado especial tienen nombres individuales. El más importante de estos es aquel donde $\mathbf{k} = 0$; esta ubicación en el espacio k se llama punto Γ . Como ejemplo final de este enlace entre longitud en el espacio real y recíproco, notamos que el volumen de la BZ, V_{BZ} , y el volumen de la celda primitiva en el espacio real definido por la celda de Wigner-Seitz, V_{cell} , están relacionados por [2]:

$$V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{cell}} \quad (2.1.10)$$

Escogiendo puntos k en la zona de Brillouin

Ya que las integrales requieren de mucho esfuerzo computacional, no sorprende que el problema de evaluarlas eficientemente haya sido estudiado con mucho cuidado. La solución más usada es la de Monkhorst y Pack en 1976. Muchos paquetes DFT ofrecen la opción de escoger puntos k basados en este método. Para usar este método, todo lo que se necesita es especificar cuantos puntos k se van a usar en cada dirección del espacio recíproco. Para cálculos con supercelda que tienen la misma longitud a lo largo de cada vector de red, y por tanto la misma longitud a lo largo de cada vector del espacio recíproco, es natural usar el mismo número de puntos k en cada dirección. Si M puntos k se usan en cada dirección, es usual denominar los cálculos usando $M \times M \times M$ puntos k .

De la discusión general de la integración, está claro que debemos esperar que un cálculo usando $M \times M \times M$ puntos k dará un resultado más preciso que un cálculo con $N \times N \times N$ puntos k si $M > N$. Pero en la práctica, ¿Cómo debemos escoger cuantos puntos k usar? Responder a esta pregunta es más delicado de lo que parece, como se ilustra en la Tabla 2.1.1. La data en esta tabla es de cálculos hechos en la misma forma que para cálculos del Cu fcc descritos en la sección anterior con constante de red optimizada de 3.64 Å. Cada cálculo está en la tabla con los puntos k utilizados con el enfoque de Monkhorst-Pack [8], con $M \times M \times M$ puntos k . Resultados seleccionados de esta tabla se muestran en la Fig. 2.1.5.

Cuando $M > 8$, la energía total parece ser casi independiente del número de puntos k , como se espera si todos los cálculos en el espacio k fuesen numéricamente convergentes. Más específicamente, la variación en la energía mientras M varía en este rango es menor a 0.003 eV. Para menores números de puntos k , sin embargo, las energías varían considerablemente mientras el número de puntos k cambia, una clara indicación de que el número de puntos k es insuficiente para dar un resultado convergente.

Tabla N° 2.1.1

ENERGÍA TOTAL DEL Cu FCC CON MXMXM PUNTOS K

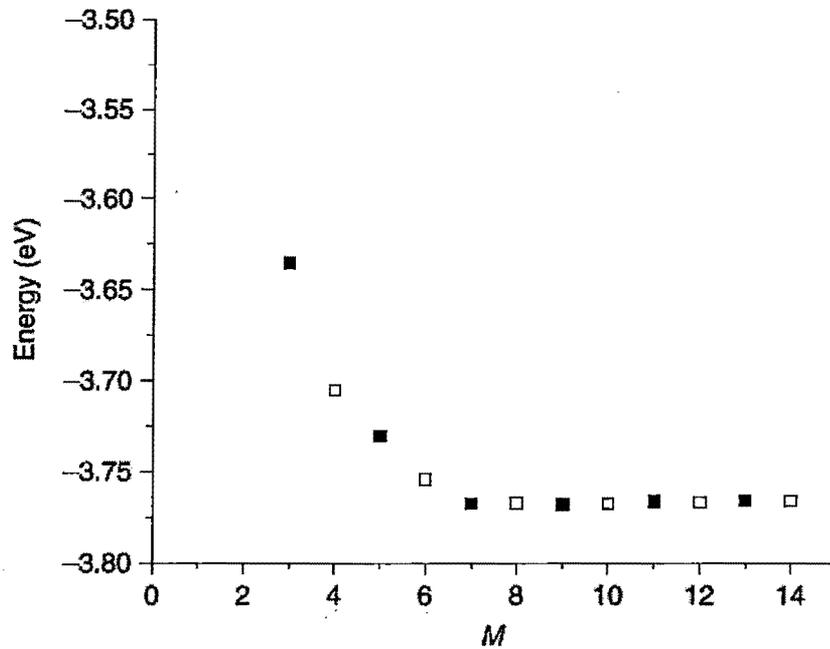
M	E/átomo (eV)	No. de puntos k en IBZ	τ_M/τ_1
1	1.8061	1	1.0
2	3.0997	1	1.1
3	3.6352	4	2.3
4	3.7054	4	2.6
5	3.7301	10	5.2
6	3.7541	10	6.0
7	3.7676	20	10.4
8	3.7671	20	11.2
9	3.7680	35	16.9
10	3.7676	35	17.1
11	3.7662	56	31.2
12	3.7665	56	28.5
13	3.7661	84	40.0
14	3.7659	84	39.7

Fuente:

HENDRICK J. MONKHORST y HAMES D. PACK. "Special points for Brillouin-zone integrations", Physical Review, 1976 (B13), pp. 5188

Fig. N° 2.1.5

ENERGÍA TOTALES (POR ÁTOMO) PARA EL Cu *BULK*



Fuente:

DAVID S. SHOLL. *"Density Functional Theory, a practical introduction"*. Wiley, 2009, pp.45

La última columna en la tabla 2.1.1 es para el tiempo computacional tomado para el cálculo de energías totales, normalizando el resultado para $M=1$. Note que obtener lo que definimos como un resultado convergente toma al menos 20 veces más que un cálculo que involucra solo un punto k . Una característica inicialmente curiosa de estos resultados es que si M es un número impar, entonces la cantidad de tiempo para el cálculo con M o $(M+1)$ es muy cercana. Esto ocurre porque los cálculos toman completa ventaja de muchas simetrías que existen en un sólido fcc perfecto. Estas simetrías significan que las integrales en el espacio recíproco no necesitan evaluarse usando la BZ completa, en vez de eso podemos solo evaluar una porción reducida de la zona que puede extenderse sin aproximación para llena

la BZ completa usando simetría. Esta región reducida en el espacio k se llama la zona de Brillouin irreducible (IBZ) [2]. Para muchos materiales simétricos como el cristal fcc perfecto, usar solo la IBZ reduce grandemente el esfuerzo numérico requerido para realizar integrales en el espacio k . Por ejemplo, para el muestro Monkhorst-Pack $10 \times 10 \times 10$ de la BZ, solo 35 puntos distintos en el espacio k yacen en la IBZ para nuestro ejemplo actual (comparados a los 1000 que tendríamos que usar si no se usara la simetría).

La tabla 2.1.1 nos muestra el número de puntos k en la IBZ para cada cálculo. Comparando estos con los tiempos también listados en la tabla explica porque pares de cálculos con valores impares y pares de M toman el mismo tiempo. Tienen el mismo número de puntos distintos en la IBZ. Esto ocurre porque en el enfoque Monkhorst-Pack usar un valor impar de M incluye algunos puntos k que yacen en la frontera de la IBZ (como el punto Γ) mientras que valores pares de M solo dan puntos k dentro de la IBZ. Una consecuencia de esto es que cuando se usa un valor pequeño de número de puntos k , podemos esperar convergencia ligeramente mejor con el mismo esfuerzo computacional usando valores pares en vez de valores impares. Por supuesto siempre es mejor haber demostrado que los cálculos convergen en términos de los puntos k . Si se ha hecho esto la diferencia entre valores pares e impares de número de puntos k es de poca importancia.

Para demostrar la utilidad de la simetría para reducir el trabajo requerido por un cálculo DFT, se muestran los mismos cálculos de la Tabla 2.1.2 para una supercelda de cuatro átomos en la que a cada átomo se le ha dado un pequeño desplazamiento de su posición en la celda fcc. Estos desplazamientos no son grandes, solo cambian los espaciamentos entre primeros vecinos por $\pm 0.09 \text{ \AA}$, pero remueven toda la simetría del sistema. En este caso, el número de puntos k en la IBZ es $M^3/2$. Los resultados de estos cálculos están en la Tabla 2.1.2. Esta tabla también nos muestra ΔE , la diferencia de energía entre cálculos simétricos y no simétricos.

Aunque el tiempo computacional total en los ejemplos de la Tabla 2.1.1 están más relacionados al número de puntos k en la IBZ, la convergencia de los cálculos en el espacio k está relacionada a la densidad de puntos k en la BZ completa. Si se comparan las entradas en la Tabla 2.1.1 con la Fig. 2.1.5, vemos que el cálculo para el sistema no simétrico con M=8 es la única entrada en la tabla que podría considerarse moderadamente bien convergente.

Se puede notar que en la Tabla 2.1.2 la columna de diferencia de energías, ΔE , parece converger más rápidamente con el número de puntos k que con la energía total. Esto es útil porque la diferencia de energía entre dos configuraciones es considerablemente más físicamente interesante que sus energías absolutas.

Tabla N° 2.1.2
ENERGÍA TOTAL Cu FCC CON SIMETRÍA DESTRUIDA

M	E/átomo (eV)	ΔE /átomo (eV)	Nó. de puntos k en la IBZ	τ_M/τ_1
1	1.8148	0.009	1	1.0
2	3.0900	0.010	4	2.1
3	3.6272	0.008	14	5.6
4	3.6969	0.009	32	12.3
5	3.7210	0.009	63	21.9
6	3.7446	0.010	108	40.1
7	3.7577	0.010	172	57.5
8	3.7569	0.010	256	86.8

Fuente:

DAVID S. SHOLL. *"Density Functional Theory, a practical introduction"*. Wiley, 2009, pp. 48

Para cualquier conjunto de puntos k particular, hay una diferencia sistemática entre nuestras integrales evaluadas numéricamente para una configuración atómica en particular y los verdaderos valores de las mismas integrales. Si comparamos dos configuraciones de átomos que son estructuralmente similares, entonces es razonable esperar que este error numérico sistemático sea también similar. Esto significa que la diferencia de energía entre los dos estados puede cancelar al menos una porción del error sistemático, llevando a diferencias de energía que son más precisas que las energías totales de las cuales derivaron. Es importante apreciar que este argumento heurístico yace en que las dos configuraciones de átomos sean lo suficientemente similares de modo que el error sistemático al usar un número finito de puntos k para cada sistema sea similar.

Para el ejemplo en la Tabla 2.1.2, se escogieron deliberadamente dos configuraciones que difieren solo por pequeñas perturbaciones de las posiciones de los átomos en la supercelda, de modo que es razonable aplicar el argumento antes mencionado. Sería mucho menos razonable, sin embargo, esperar que este argumento se aplique si estuviéramos comparando dos estructuras cristalinas significativamente diferentes para el material.

Hay muchos ejemplos donde es útil usar superceldas que no tienen la misma longitud a lo largo de cada vector de red. Como un ejemplo algo artificial podemos considerar realizar cálculos para el Cu *bulk* usando una supercelda que tiene vectores de red [2]:

$$a_1 = a(1,0,0), a_2 = a(0,1,0), a_3 = a(0,0,4) \quad (2.1.11)$$

Esta supercelda contiene 16 átomos distintos en lugar de los 4 átomos que se usaron en los cálculos anteriores con una supercelda cubica. Para saber cuántos puntos k debemos usar en una supercelda con esta extensión y obtener resultados convergentes, una regla muy útil es que cálculos con densidades de puntos k similares en el espacio recíproco tendrán niveles similares de convergencia. Esta regla sugiere que usar $8 \times 8 \times 2$ puntos k daría convergencia razonable, donde los tres números se refieren al número de puntos k a lo largo de los vectores de red

recíproca b_1, b_2, b_3 respectivamente. A partir de la definición de los vectores de red recíprocos se puede comprobar que esta elección de puntos k define un conjunto de puntos k con igual densidad en cada dirección en el espacio recíproco [13], [14].

Metales, caso especial en el espacio k

La integral $\int_{-1}^{+1} (\pi x/2) \sin(\pi x) dx$ es una integral de función continua. Esta es una propiedad matemática muy útil en términos de desarrollar métodos numéricos que converjan rápidamente al resultado exacto de la integral, pero es una propiedad que no siempre está presente en integrales del espacio k en cálculos DFT. Un ejemplo especialmente importante de esta observación es para los metales. Una definición útil de un metal es que en un metal la zona de Brillouin puede dividirse en regiones que están ocupadas y desocupadas por electrones. La superficie en el espacio k que separa estas dos regiones se llama la superficie de Fermi. Desde el punto de vista de calcular integrales en el espacio k , esta es una complicación significativa porque las funciones que son integradas cambian discontinuamente desde valores diferentes de cero a cero en la superficie de Fermi. Si no se hacen esfuerzos especiales en el cálculo de estas integrales, se necesita un gran número de puntos k para obtener resultados convergentes.

Los metales son muy importantes, por ello se han desarrollado útiles algoritmos para mejorar la lenta convergencia antes mencionada. Describiremos los dos métodos más conocidos. El primero se llama el método del tetraedro. La idea detrás de este método es usar un conjunto discreto de puntos k para definir un conjunto de tetraedros que llenen el espacio recíproco y definir la función a ser integrada en todo punto en un tetraedro usando interpolación. Al nivel más simple, la interpolación lineal puede usarse en cada tetraedro. Una vez que se ha hecho esta interpolación, la función a ser integrada tiene una forma simple en todas las posiciones en el espacio k y la integral puede evaluarse luego usando todo el espacio, no solo los puntos discretos originales. Blöchl desarrolló una

versión de este método que incluye interpolación que va más allá de la interpolación lineal; este es ahora el método de tetraedro más usado [3].

Un enfoque diferente a las integrales discontinuas son los métodos “que deshacen”. La idea de estos métodos es forzar la función a ser integrada a volverse continua deshaciendo la discontinuidad. Un ejemplo de una función así es la de Fermi-Dirac [2]:

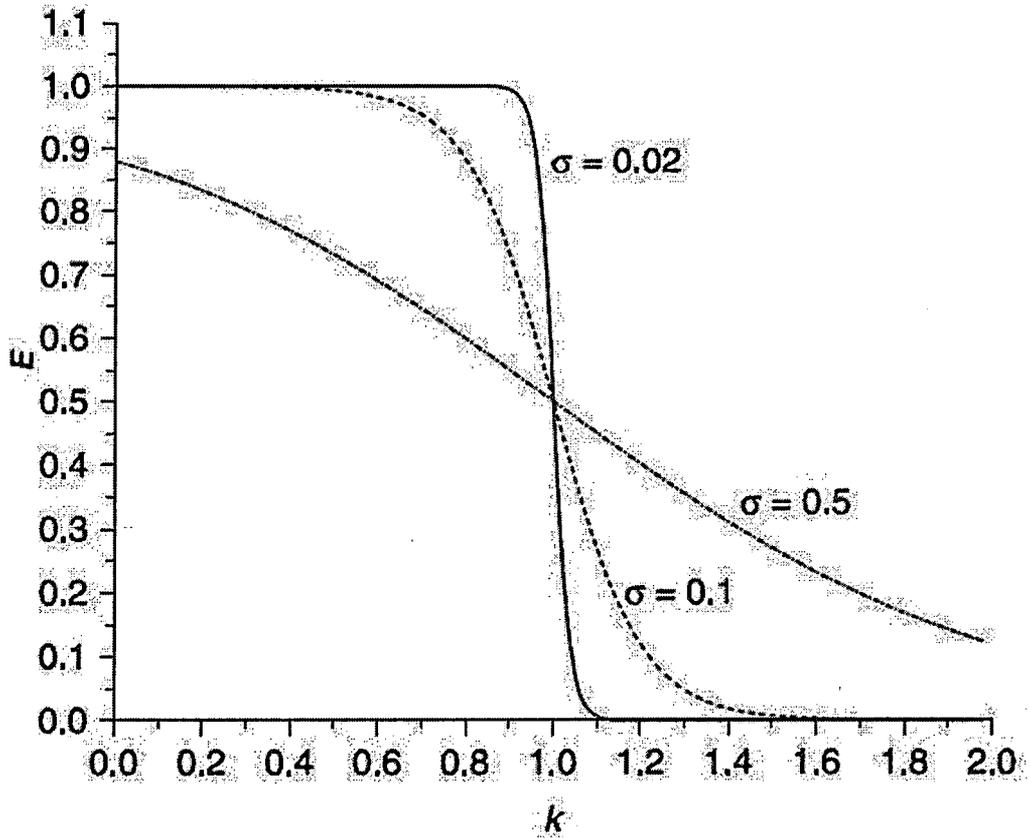
$$f\left(\frac{k-k_0}{\sigma}\right) = \left[\exp\left(\frac{k-k_0}{\sigma}\right) + 1\right]^{-1} \quad (2.1.12)$$

La Fig. 2.1.6 muestra la forma de esta función para varios valores de σ . Puede verse de la figura que mientras $\sigma \rightarrow 0$, la función se aproxima a una función paso que cambia discontinuamente desde 1 a 0 en $k = k_0$. La idea de usar este método para evaluar integrales es reemplazar cualquier función paso con funciones suaves como la función de Fermi-Dirac ya que esto define una función continua que puede integrarse usando métodos estándar. Idealmente, el resultado del cálculo puede obtenerse usando algún método que extrapole el resultado final al límite donde el “artificio” se elimina. ($\sigma \rightarrow 0$ para la función de Fermi-Dirac).

Un método de esta clase fue desarrollado por Methfessel y Paxton [4]. Su método usa expresiones para las funciones “que deshacen” que son más complicadas, pero que aún son caracterizadas por un solo parámetro σ .

Fig. N° 2.1.6

DISTRIBUCIÓN FERMI-DIRAC



Fuente:

CHARLES KITTEL. "Introduction to Solid State Physics". Wiley, 1953, pp. 155

Energías de corte

La extensa discusión del espacio k empezó con el teorema de Bloch, que dice que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para una supercelda tienen la forma

[1]:

$$\phi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})u_k(\vec{r}) \quad (2.1.13)$$

Donde $u_k(\vec{r})$ es periódico en el espacio con la misma periodicidad que la supercelda. A continuación estudiamos el problema más cuidadosamente. La periodicidad de $u_k(\vec{r})$ significa que puede expandirse en términos de un grupo especial de ondas planas [1]:

$$u_k(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (2.1.14)$$

Donde la suma es sobre todos los vectores definidos por $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$ con valores enteros para m_i . Este conjunto de vectores dados por \mathbf{G} en el espacio recíproco se encuentran definidos de modo que para cualquier vector de red en el espacio real \vec{a}_i , $\vec{G} \cdot \vec{a}_i = 2\pi m_i$.

Combinando las ecuaciones (2.1.13) y (2.1.14) tenemos [1]:

$$\phi_k(r) = \sum_{\mathbf{G}} c_{k+\mathbf{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (2.1.15)$$

De acuerdo a esta expresión, evaluar la solución incluso en un solo punto en el espacio k implica una suma sobre un número infinito de posibles valores de G . Esto no es práctico para cálculos reales. Afortunadamente, las funciones que aparecen en (2.1.15) tienen una interpretación simple como soluciones de la ecuación de Schrödinger: son soluciones con energía cinética [1]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \quad (2.1.16)$$

Es razonable esperar que las soluciones con energías menores sean más físicamente relevantes que las soluciones con altas energías. Como resultado, es usual truncar la suma infinita en (2.1.15) para incluir solo soluciones con energía cinética menores a algún valor [1]:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (2.1.17)$$

La suma infinita luego se reduce a [1]:

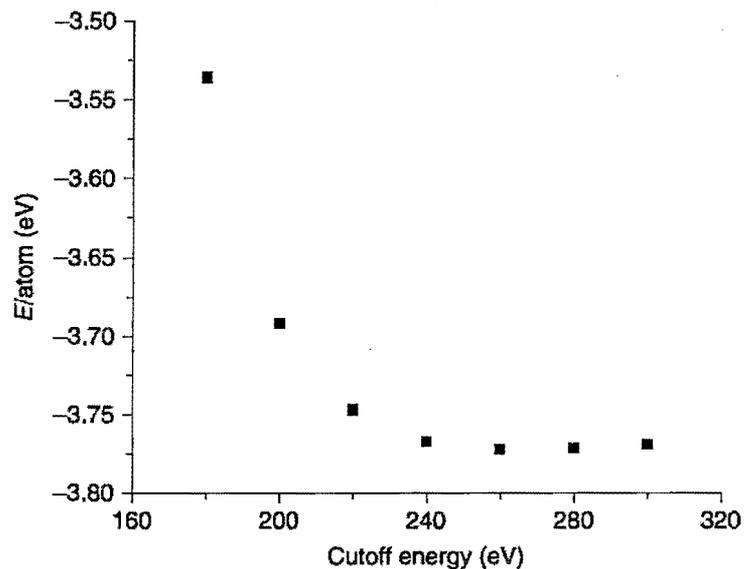
$$\phi_k(r) = \sum_{|\mathbf{G}+\mathbf{k}| < G_{cut}} c_{k+\mathbf{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (2.1.18)$$

Esta expresión incluye números ligeramente diferentes de términos para diferentes valores de k .

En la discusión de arriba se ha introducido un parámetro que debe definirse cuando se hace un cálculo DFT; la energía de corte E_{cut} . En muchas formas, este parámetro es más simple de definir que los puntos k , la mayoría de paquetes aplican parámetros por defecto si el usuario no define ninguno. La Fig. 2.1.7 muestra un ejemplo de la convergencia de la energía del Cu fcc mientras se varía la energía de corte.

Fig. N° 2.1.7

ENERGÍA POR ÁTOMO DEL COBRE, Cu, FCC



Fuente:

DAVID S. SHOLL. "Density Functional Theory, a practical introduction". Wiley, 2009, pp. 47

Existe una situación común donde no es recomendable aceptar los valores por defecto para la energía de corte. En la mayoría de casos, la energía de corte por

defecto es asignada para cada elemento y la mayor energía de corte de cualquiera de los átomos en la supercelda es asignada como la energía de corte total. Supongamos que usamos este enfoque con la finalidad de calcular el cambio de energía para formar una aleación ordenada bcc Cobre-Paladio, $fccPd_{(s)} + fccCu_{(s)} \rightarrow bccCuPd_{(s)}$. Podemos calcular este cambio de energía hallando energías convergentes para cada uno de los sólidos por separado. Para los propósitos de este ejemplo, asumiremos que las energías de corte para el Pd y el Cu satisfacen $E_{Pd} > E_{Cu}$. Si usamos las energías de corte por defecto, se pueden calcular las energías de Pd fcc y CuPd bcc usando la energía de corte E_{Pd} , pero la energía del Cu fcc sería calculada con la energía de corte E_{Cu} . Este enfoque introduce un error sistemático en la diferencia de energía calculada que puede removerse usando para el Cu fcc la energía más alta E_{Pd} . La clave es recordar que cuando se hace un cálculo de diferencia de energía DFT para sistemas múltiples se debe usar la misma energía de corte en todos los cálculos.

2.1.2. Bandas de energía en Cristales

Esquemas de zona unidimensionales

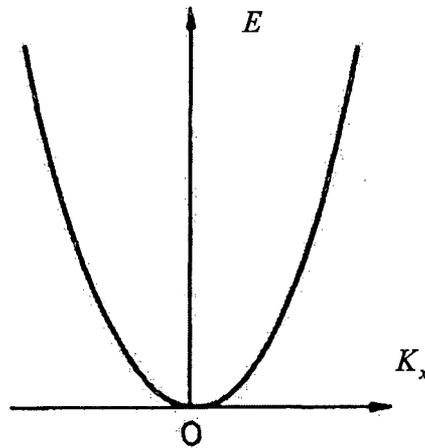
Empezamos nuestra discusión analizando la Fig. 2.1.8 de energía versus momentum de los electrones, o el vector de onda k .

La relación entre E y K_x es particularmente simple en el caso de electrones libres [2]:

$$K_x = cte E^{1/2} \quad (2.1.19)$$

Fig. N° 2.1.8

ENERGÍA DEL ELECTRÓN E VERSUS EL VECTOR DE ONDA k_x PARA ELECTRONES LIBRES



Fuente:

ROLF E. HUMMEL. "*Electronic properties of materials*". Springer, 2001, pp. 65

A partir de la expresión que enuncia que solo algunos valores de energía permitidos, deducida a partir de las condiciones de frontera para un electrón en un potencial periódico utilizando el modelo de Kronning-Penny [3]:

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka$$

Donde

$P = \frac{maV_0b}{\hbar^2}$, $\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, a es el espacio entre barreras de potencial, b es el ancho de la barrera y V_0 es la altura de la barrera, en el modelo de Kronning-Penny.

En el caso de electrones libres se tiene que $V_0 \rightarrow 0$ entonces $P = 0$ y tenemos la expresión:

$$\cos \alpha a = \cos ka$$

Además, debido a la periodicidad de la función coseno [2]:

$$\cos \alpha a = \cos k_x a = \cos(k_x a + n2\pi) \quad (2.1.20)$$

Donde $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Tenemos:

$$\alpha a = k_x a + n2\pi \quad (2.1.22)$$

Como: [2]

$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} E^{1/2}$, entonces:

$$k_x + n \frac{2\pi}{a} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} E^{1/2} \quad (2.1.23)$$

Vemos a partir de (2.1.23) que en el caso general la parábola de la Fig. 2.1.8 se repite periódicamente en intervalos de $n \frac{2\pi}{a}$ (Fig. 2.1.9). Así, la energía es una función periódica de k_x con periodicidad $\frac{2\pi}{a}$. [11]

Si un electrón se propaga en un potencial periódico siempre se observan discontinuidades de las energías cuando $\cos k_x a$ tiene un máximo o un mínimo, es decir, cuando $\cos k_x a = \pm 1$. Esto es [2]:

$$k_x a = n\pi, n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (2.1.24)$$

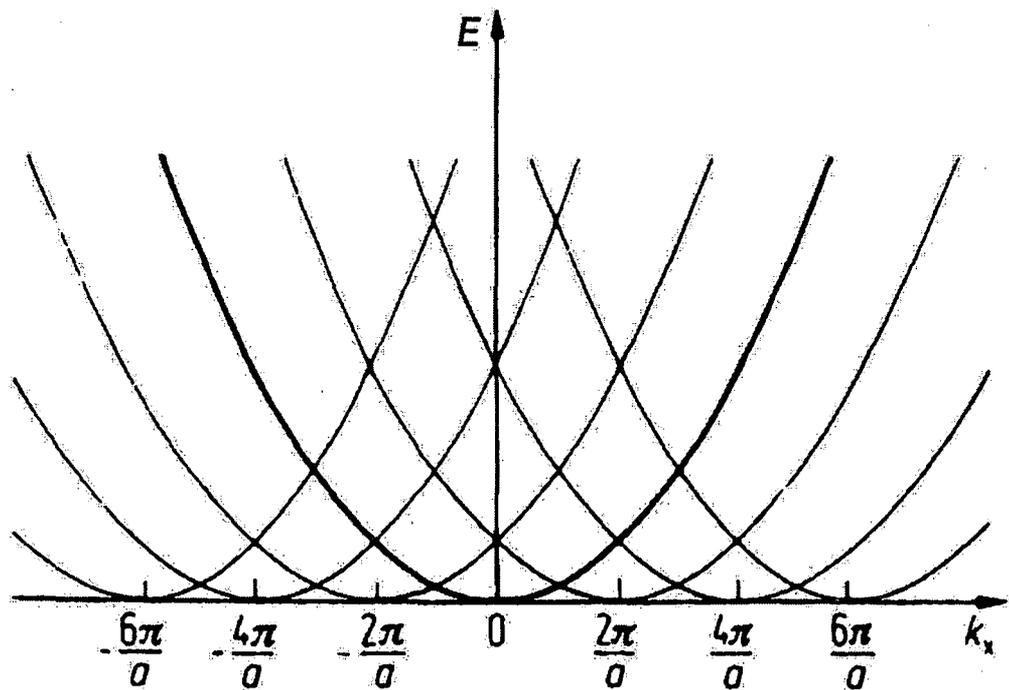
$$k_x = n \frac{\pi}{a} \quad (2.1.25)$$

En estas singularidades ocurre una desviación de la E versus k_x parabólica y las ramas de las parábolas individuales se funden en las vecinas. Esto se muestra en la Fig. 2.1.10

Estos resultados nos llevan a una conclusión muy importante: Los electrones en un cristal se comportan, para la mayoría de valores de k_x , como electrones libres, excepto cuando k_x tiende al valor $n\frac{\pi}{a}$.

Fig. N° 2.1.9

REPETICIÓN PERIÓDICA DE E VERSUS EL VECTOR DE ONDA k_x

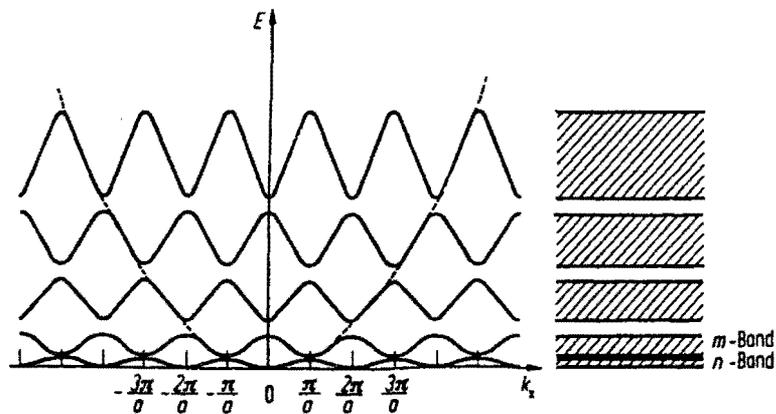


Fuente:

ROLF E. HUMMEL. "*Electronic properties of materials*". Springer, 2001, pp.70

Fig. N° 2.1.10

ESQUEMA DE ZONA PERIÓDICO



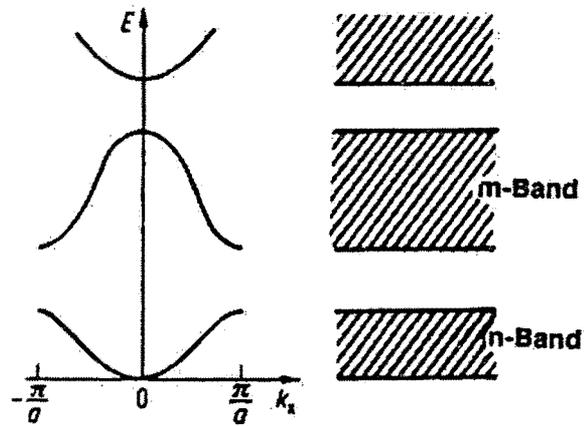
Fuente:

ROLF E. HUMMEL. "*Electronic properties of materials*". Springer, 2001, pp.70

Además de este esquema de zona periódica (Fig. 2.1.10), hay dos esquemas comunes. El esquema de zona reducida (Fig. 2.1.11), que es una sección de la Fig. 2.1.10 entre los límites $\pm\pi/a$. En el esquema de zona extendida (Fig. 2.1.12), las desviaciones de la parábola de electrones libres en los puntos críticos $k_x = n\pi/a$ son particularmente fáciles de identificar.

Fig. N° 2.1.11

ESQUEMA DE ZONA REDUCIDA

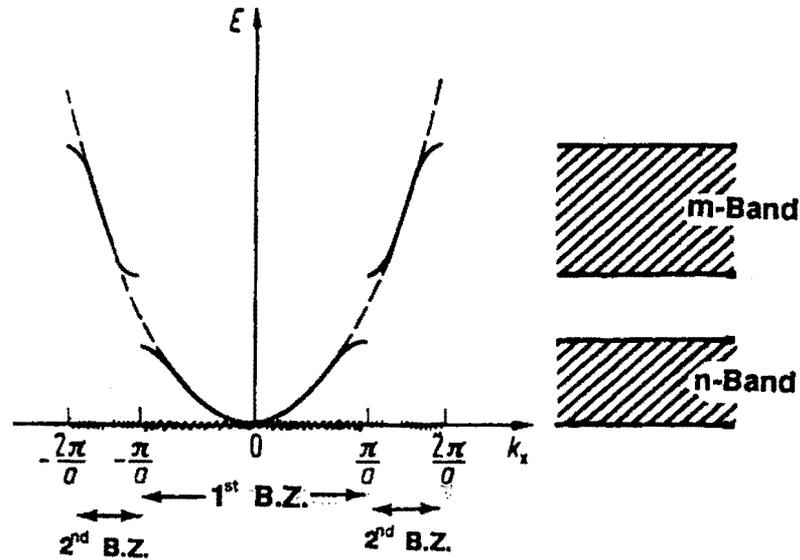


Fuente:

ROLF E. HUMMEL. "*Electronic properties of materials*". Springer, 2001, pp.71

Fig. N° 2.1.12

ESQUEMA DE ZONA EXTENDIDA



Fuente:

ROLF E. HUMMEL. "*Electronic properties of materials*". Springer, 2001, pp. 73

Algunas veces es útil representar electrones libres en un esquema de zona reducida. Al hacerlo, se considera el ancho de las bandas prohibidas a ser reducido hasta que el gap de energía entre las bandas individuales desaparece por completo. Esto lleva a las bandas de electrones libres que se muestran en la Fig. 2.1.13 para un caso especial. De esta manera, el carácter de banda desaparece para los electrones libres, sin embargo, se obtiene una región de energía continua. La forma de las ramas individuales en la Fig. 2.1.13 es por la periodicidad $2\pi/a$, como se observa de una comparación con Fig. 2.1.9. De (2.2.31) [2]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_x + n \frac{2\pi}{a} \right)^2, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.1.26)$$

Insertando diferentes valores de n en (2.1.12) se puede calcular la forma de las ramas de las bandas de electrones libres.

$$n = 0 \text{ produce } E = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 \text{ (parábola con 0 como origen);}$$

$$n = -1 \text{ produce } E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_x - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \text{ (parábola con } \frac{2\pi}{a} \text{ como origen);}$$

$$\text{Especialmente para } k_x = 0, E = 4 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2};$$

$$\text{Y para } k_x = \frac{\pi}{a}, E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

La data calculada se muestra en la Fig. 2.1.13

Entonces, ¿qué significan las curvas E versus $|k|$? Dicho en forma simple, relacionan la energía de un electrón con su vector \bar{k} , es decir, su momentum.

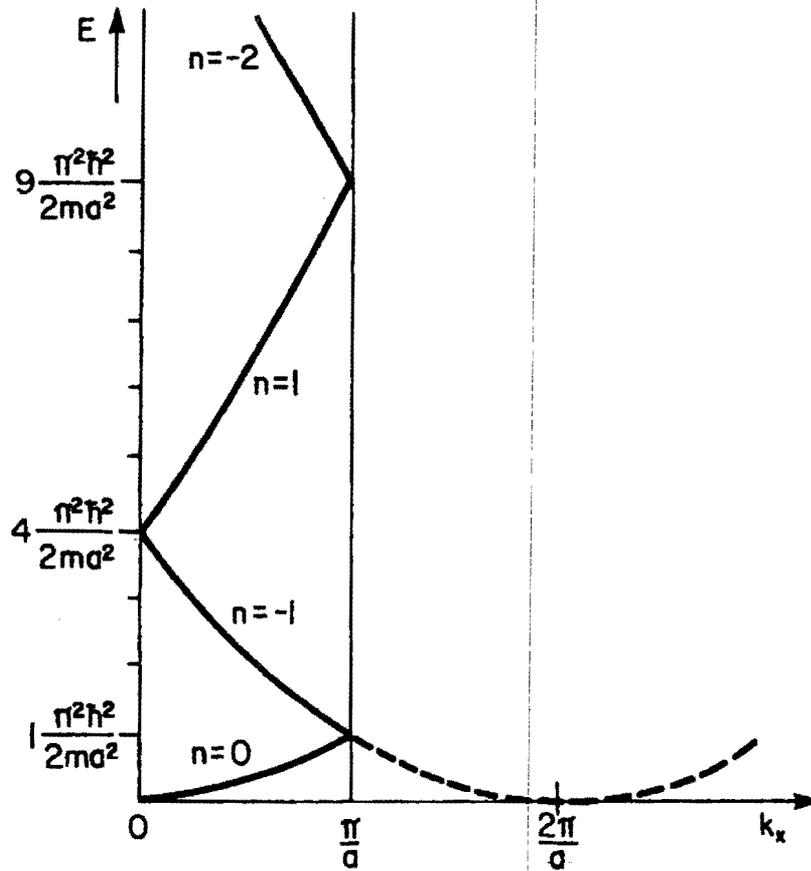
En las Figs. 2.1.10, 2.1.11 y 2.1.12, se ven claramente las regiones de energía permitidas individuales y las regiones de energía de no permitidas, llamadas *band gap*. Llamamos a las bandas permitidas, por el momento, la banda- n , o la banda- m .

Es bastante común usar la palabra “banda” para las regiones de energía permitidas, como la banda- n o la banda- m , así como para ramas individuales dentro de una banda como se ve en la Fig. 2.1.13.

El vector de onda k es inversamente proporcional a la longitud de onda de los electrones y es por tanto definido en el espacio recíproco. Hay que recordar que cada plano de red en el espacio real se puede representar por un vector que es normal a este plano y cuya longitud es proporcional al recíproco de la distancia interplanar.

Fig. N° 2.1.13

BANDAS DE ELECTRONES LIBRES



Fuente:

ROLF E. HUMMEL. "Electronic properties of materials". Springer, 2001, pp. 80

Estructuras de bandas para algunos metales y semiconductores

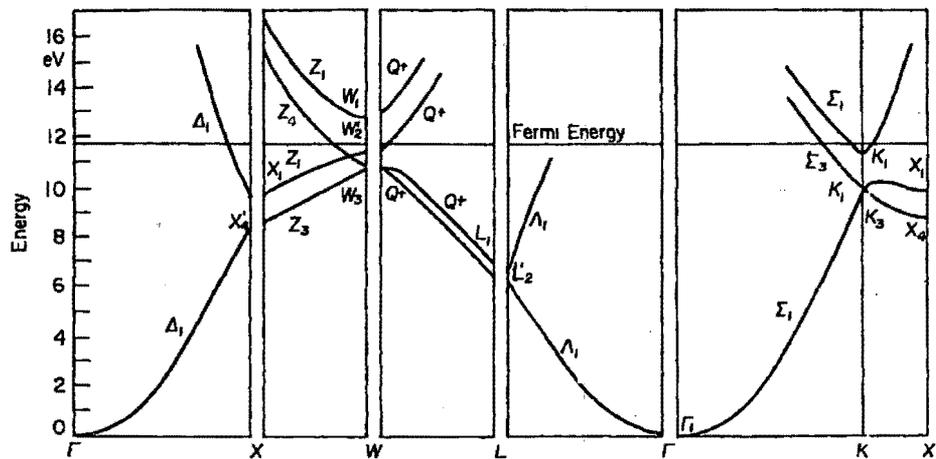
Estudiaremos ahora algunas estructuras de bandas de energía, representadas para más de una dirección en el espacio-k. Adicionalmente se muestran solo en la dirección positiva de k.

Empezamos con el diagrama de bandas para el aluminio (Fig. 2.1.14). Se reconoce inmediatamente la característica forma de parábola en la dirección $k_x(\Gamma - X)$ como se vio antes en la Fig. 2.1.11. Bandas parabólicas similares pueden detectarse en las direcciones $(\Gamma - K)$, $(\Gamma - L)$. El diagrama de banda para el aluminio es bastante similar al diagrama de bandas para electrones libre de la Fig. 2.1.13. Esto sugiere que los electrones en el aluminio se comportan esencialmente como electrones casi libres.

También se observa en la Fig. 2.1.14 algunos *gaps* de banda, entre los puntos de simetría X'_4 y X_1 , o entre W_3 y W'_2 . Sin embargo, observe que las bandas de energía individuales se superponen en diferentes direcciones en el espacio-k, entonces como un todo no hay *gap*. Las bandas con forma de parábola más bajas están asociadas con los electrones 3s del aluminio. Estas bandas son llamadas "bandas-3s". El origen de la escala de energía está posicionado por conveniencia en el extremo más bajo de esta banda-s.

Fig. N° 2.1.14

BANDAS DE ENERGÍA PARA EL ALUMINIO



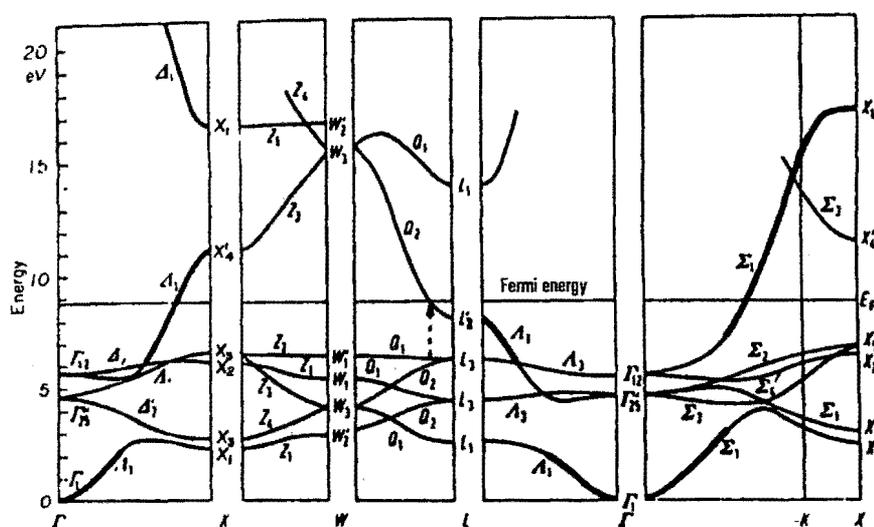
Fuente:

ROLF E. HUMMEL. "Electronic properties of materials". Springer, 2001, pp. 85

Ahora discutimos la estructura de bandas del cobre, (Fig. 2.1.15). Notamos en la mitad inferior del diagrama bandas con corto espaciado. Los cálculos muestran que estas pueden atribuirse a las bandas-3d del cobre. Ellas se superponen a las bandas-4s. La banda que empieza en Γ es, primero, tipo-s, y se convierte en tipo-d cuando se acerca al punto X. La primera mitad de esta banda es continuada a altas energías. Se puede ver por tanto, que las bandas-d superponen a las bandas-s. De nuevo, como para el aluminio, no hay *gap* si se consideran todas las direcciones del espacio-k.

Fig. N° 2.1.15

ESTRUCTURA DE BANDAS DEL COBRE (FCC)



Fuente:

ROLF E. HUMMEL. "Electronic properties of materials". Springer, 2001, pp. 86

Como un tercer ejemplo, se muestra la estructura de bandas del silicio (Fig. 2.1.16). Es de particular interés el área entre 0 y 1 eV en el cual no se muestran bandas de energía. Este "gap de energía" es responsable de las conocidas propiedades semiconductoras.

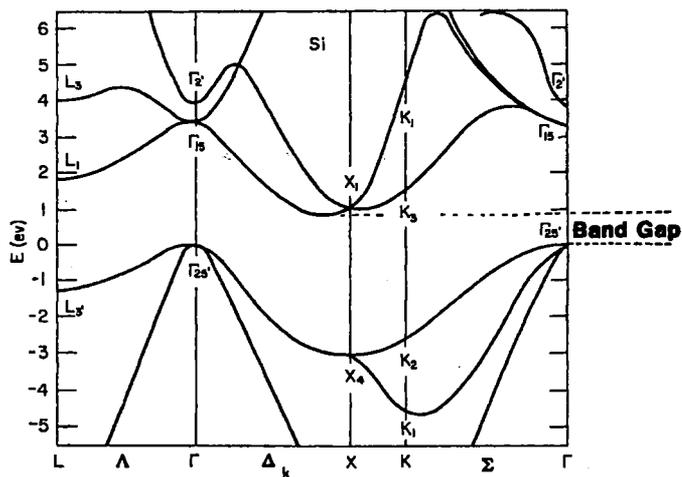
Finalmente, la estructura de bandas del arseniuro de galio se muestra en la Fig. 2.1.17. Los compuestos semiconductores llamados III-V, como el GaAs, son de

gran importancia técnica para los dispositivos optoelectrónicos. Tienen la misma estructura cristalina y el mismo número de electrones de valencia que el silicio. De nuevo se observa un *gap* claramente.

Debe mencionarse, que las estructuras de bandas de los verdaderos sólidos, como se muestran en las Figs. 2.1.14-2.1.17, son el resultado de cálculos computacionales, y que el uso de potenciales ligeramente distintos produce estructuras de bandas ligeramente distintas.

Fig. N° 2.1.16

ESTRUCTURA DE BANDAS DEL SILICIO

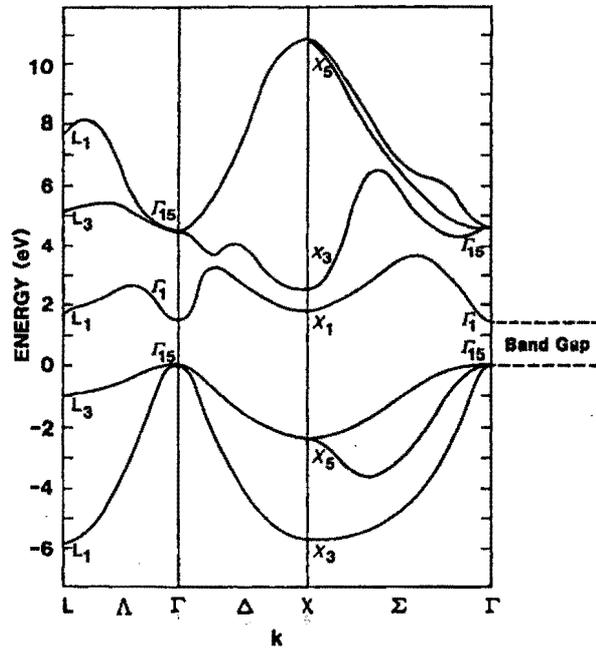


Fuente:

ROLF E. HUMMEL. "*Electronic properties of materials*". Springer, 2001, pp. 86

Fig. N° 2.1.17

ESTRUCTURA DE BANDAS DEL GaAs



Fuente:

ROLF E. HUMMEL. "Electronic properties of materials". Springer, 2001, pp. 87

2.2. ELECTRONES EN UN CRISTAL

En los capítulos anteriores se ha considerado esencialmente un solo electrón, que estaba confinado al campo de los átomos de un sólido. Este electrón ha sido en muchos casos uno externo, un electrón de valencia. Sin embargo, en un sólido de un centímetro cúbico se pueden hallar al menos 10^{22} electrones de valencia. A continuación describiré como estos electrones se distribuyen entre los niveles de energía disponibles. Es imposible calcular el lugar exacto y la energía cinética de cada electrón individual. Sin embargo, la teoría de probabilidades nos ofrece resultados significativos.

2.2.1. Densidad electrónica de estados en cálculos DFT

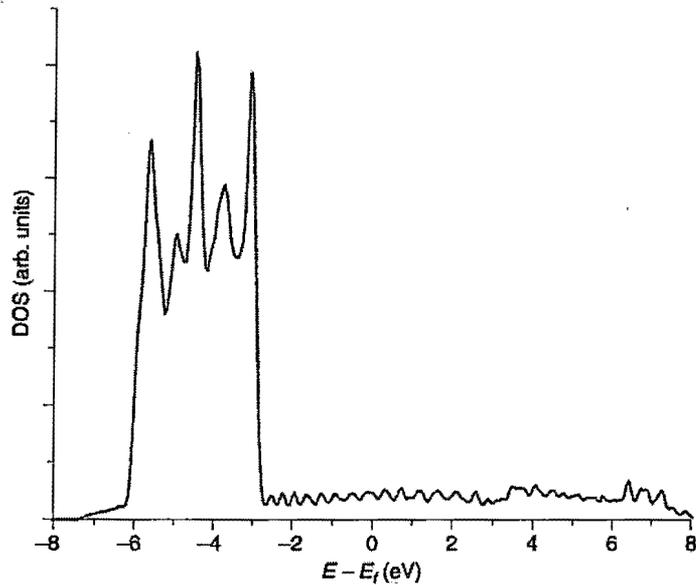
Hay que considerar que la idea básica de cálculos DFT de onda plana es expresar la densidad electrónica en funciones de la forma $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$. Los electrones asociados con ondas planas de esta forma tienen energía $E = (\hbar\vec{k})^2/2m$. Como resultado, una vez que se ha realizado un cálculo DFT, la densidad electrónica de estados (DOS⁴) puede determinarse integrando la densidad electrónica resultante en el espacio k.

Como primer ejemplo, se muestra el Ag-bulk en la Fig 2.2.1. Hay muchos puntos que notar respecto de los detalles numéricos de este cálculo. Primero, se usa un gran número de puntos k, al menos relativo al número de puntos k que hubiera sido necesario para determinar precisamente la energía total de Ag. Usar un gran número de puntos k para determinar la DOS es necesario porque los detalles de la DOS vienen de integrales en el espacio k.

⁴ *Density of states* por sus siglas en inglés. De aquí en adelante se usarán las siglas DOS para describir a la densidad electrónica de estados.

Fig. N° 2.2.1

DOS ELECTRÓNICA PARA Ag BULK



Fuente:

DAVID S. SHOLL. "*Density Functional Theory, a practical introduction*". Wiley, 2009, pp. 110

Un segundo punto es que se han graficado la energía en la Fig. 2.2.1, no en términos de la energía absoluta sino relativa a la energía de Fermi, E_f . Se observa en la Fig. 2.2.1 que la DOS para el Ag es diferente de cero a la energía de Fermi. La definición de un metal es que son materiales con DOS diferentes de cero al nivel de Fermi. Una forma útil de pensar en esto es considerar lo que sucede cuando se aplica un campo eléctrico al material.

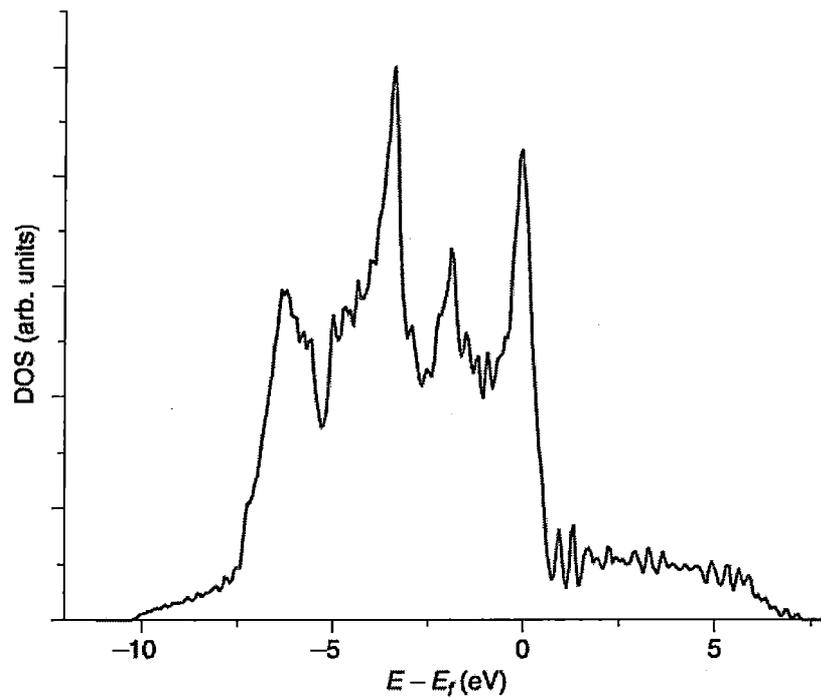
Un campo eléctrico acelera a los electrones a energías más altas. En un metal, hay estados electrónicos justo encima de la energía de Fermi que pueden ser poblados por estos electrones acelerados, y como resultado el material puede conducir electricidad. El resultado en la Fig. 2.2.1 está de acuerdo con lo que ya se sabía acerca de la plata, es un metal.

La Fig. 2.2.2 muestra un cálculo similar para la DOS electrónica de Pt *bulk*. Así como para Ag, la DOS Pt es diferente de cero respecto de la energía de Fermi, indicando que Pt es un metal. Las observaciones cualitativas que pueden hacerse en comparación de las DOS de Ag y Pt son (i) Ag tiene sus estados electrónicos concentrados en un rango más pequeño de energías que Pt y (ii) Ag tiene una densidad menor de estados desocupados por encima de la energía de Fermi que Pt. Estas observaciones pueden correlacionarse con la observación física de que Pt es mucho más químicamente reactivo que Ag.

El siguiente ejemplo es una clase diferente de material: Silicio. La Fig. 2.2.3 muestra la DOS calculada para Si *bulk* de un cálculo de DFT usando una supercelda de dos átomos y $12 \times 12 \times 12$ puntos k. Como se indica en la figura, la DOS puede dividirse en dos regiones separadas, la banda de valencia y de conducción. La banda de valencia es la colección de todos los estados electrónicos ocupados, mientras todos los estados en la banda de conducción están desocupados (a $T = 0 K$). La región de energía que separa las bandas de valencia y conducción no contiene estados electrónicos; este es el gap de banda. La descripción cualitativa de la conducción electrónica dada antes puede aplicarse a materiales con gap de banda, y está claro que la aplicación de un campo eléctrico en estos materiales no llevará a la conducción tan fácil como en un metal. Los materiales con *gap* se clasifican como semiconductores si el *gap* es pequeño o aislantes si el *gap* es ancho. La distinción entre estos dos tipos de materiales es ligeramente arbitraria, pero *gaps* de banda mayores a 3 eV son considerados *gaps* de banda anchos. -

Fig. N° 2.2.2

DOS ELECTRÓNICA PARA Pt



Fuente:

DAVID S. SHOLL. "*Density Functional Theory, a practical introduction*". Wiley, 2009, pp.102

Es importante notar que mientras el cálculo DFT en la Fig. 2.2.3 predice correctamente la existencia de un gap de banda para el Si, el ancho de este gap no es predicho exactamente por la DFT. El cálculo DFT predice un gap de banda de 0.67 eV, pero el gap de banda observado para el Si es de 1.1 eV. Esto se debe a dificultades en la integración en el espacio k.

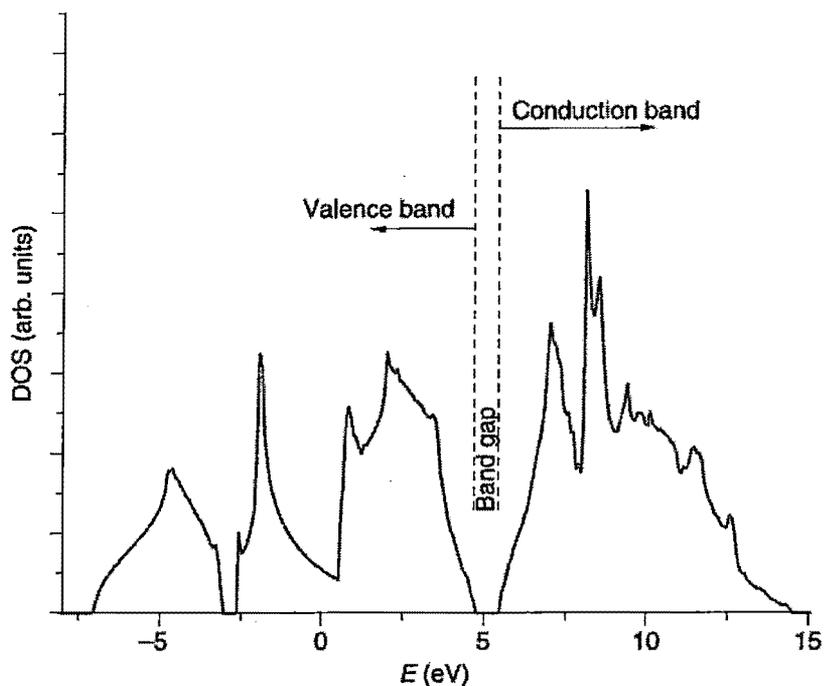
Una observación de la Fig. 2.2.3 es que hay un número de lugares donde la pendiente de la DOS cambia discontinuamente. Estas son conocidas como singularidades de Van Hove.

Las propiedades del gap de banda en semiconductores con frecuencia controlan la aplicabilidad de estos materiales. Para dar un ejemplo, el Silicio (Si) es de gran

importancia como material para celdas solares. El fenómeno básico que permite al Si ser usado de esta forma es que un fotón puede excitar un electrón en el Si desde la banda de valencia a la banda de conducción. Los estados desocupados en la banda de valencia se conocen como huecos, de modo que este proceso ha creado un par electrón-hueco. Si el electrón y el hueco pueden ser físicamente separados, entonces pueden crear una corriente eléctrica neta. Si, por otro lado, el electrón y el hueco se recombinan antes de ser separados, no hay corriente eléctrica. Un efecto que puede aumentar este ritmo de recombinación es la presencia de impurezas metálicas en la celda solar de Si.

Fig. N° 2.2.3

DOS ELECTRÓNICA PARA EL Si *BULK*



Fuente:

DAVID S. SHOLL. "*Density Functional Theory, a practical introduction*". Wiley, 2009, pp. 105

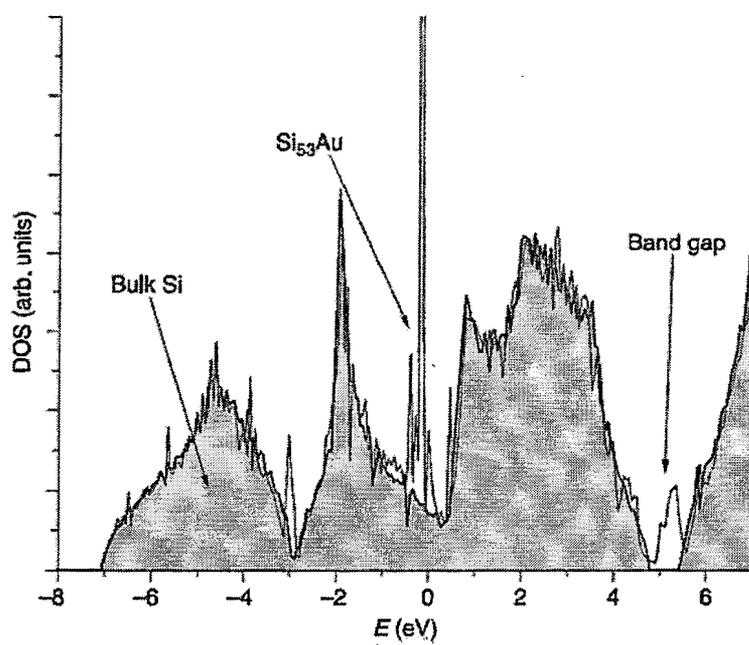
Este efecto se ilustra en la Fig. 2.2.4, que compara la DOS del Si *bulk* con la DOS de una supercelda de Si conteniendo una única impureza de Au. En la última supercelda, un átomo de Si en el material puro se reemplaza con un átomo de Au, y las posiciones de todos los átomos en la supercelda fueron relajadas hasta que la energía del sistema sea minimizada. La constante de red de la supercelda se mantuvo fija al valor del Si *bulk*, debido a la baja densidad de la impureza metálica.

La característica más importante de la Fig. 2.2.4 es la existencia de estados en la gap de banda del Si puro, en el Si dopado con Au. Estos nuevos estados hacen la recombinación de pares electrón-hueco más rápido en materiales dopados que en Si puro. Esto es, la existencia de impurezas de Au en Si cristalino tiene serios efectos negativos en las propiedades de un material como celda solar. Este problema no solo ocurre con el Au; un gran número de impurezas metálicas causan problemas similares.

Para dar un ejemplo de un material con gap de banda ancho, la Fig. 2.2.5 muestra las DOS calculadas de cuarzo *bulk* SiO_2 . El gap de banda de esta figura es de 5.9 eV. Aun considerando que la DFT típicamente subestima el gap de banda, está claro que el cuarzo es un aislante. A diferencia del Si, la banda de valencia del cuarzo incluye varias bandas de energía separadas gaps de energía distintos entre ellos.

Fig. N° 2.2.4

DOS ELECTRÓNICA PARA EL Si BULK Y $Si_{53}Au$ BULK

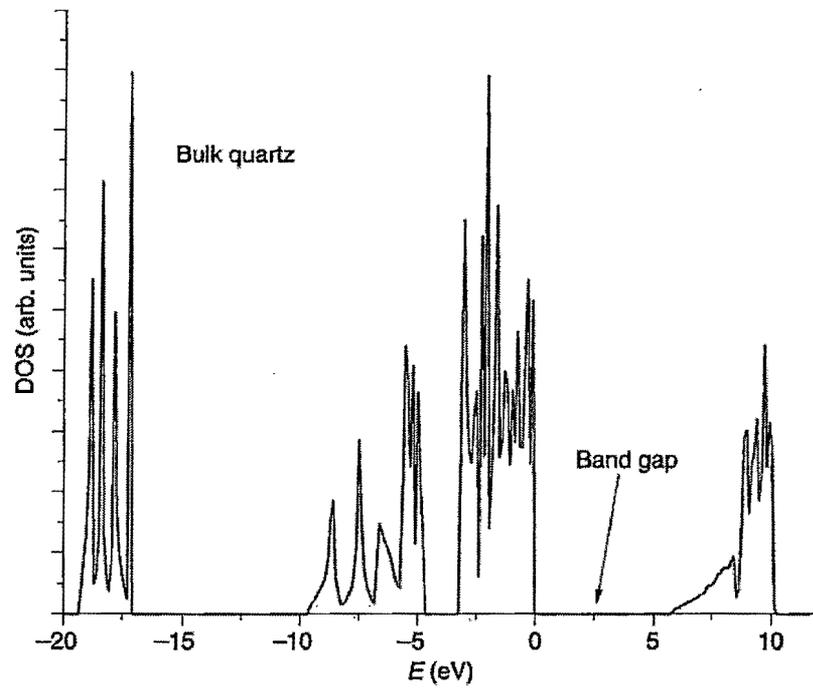


Fuente:

DAVID S. SHOLL. "*Density Functional Theory, a practical introduction*". Wiley, 2009, pp.107

Fig. N° 2.2.5

DOS ELECTRÓNICA PARA EL CUARZO *BULK*



Fuente:

DAVID S. SHOLL. *"Density Functional Theory, a practical introduction"*. Wiley, 2009, pp. 108

2.3. TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Los teoremas de Hohenberg-Kohn (HK)⁵ son la base para las ecuaciones de Kohn-Sham (KS)⁶ que permiten resolver la ecuación de Schrödinger para N electrones de forma bastante simplificada en términos de la densidad de probabilidad $n(\mathbf{r})$, es por esto que es importante conocer sus fundamentos y sus implicaciones antes de proseguir.

2.3.1. Teoremas

Teorema I

“Para cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, el potencial $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ está determinado únicamente, excepto por una constante, por la densidad del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ ” [16]

Como en el hamiltoniano para N electrones el $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ es el que define los eigenvalores y eigenfunciones del sistema, entonces la densidad del estado fundamental determina todas las propiedades del sistema.

Este teorema se demuestra de la siguiente manera:

Supongamos que existen dos potenciales externos $V_{\text{ext}}^{(1)}$ y $V_{\text{ext}}^{(2)}$ que corresponden a una misma densidad de estado fundamental $n(\mathbf{r})$. Entonces $V_{\text{ext}}^{(1)}$ corresponderá a un hamiltoniano $H^{(1)}$ y $V_{\text{ext}}^{(2)}$ corresponderá a un hamiltoniano $H^{(2)}$ cada uno con sus respectivas funciones de onda Ψ_1 y Ψ_2 , con energías $E^{(1)}$ y $E^{(2)}$.

Ya que Ψ_2 no representa al estado fundamental de $H^{(1)}$, se le considera como una función de prueba y por tanto:

$$E^{(1)} = \langle \Psi_1 | H^{(1)} | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H^{(1)} | \Psi_2 \rangle$$

⁵ Para abreviar, en ciertos casos simplemente se escribirá HK para denominar “Hohenberg-Kohn”.

⁶ Para abreviar, en ciertos casos simplemente se escribirá KS para denominar “Kohn-Sham”.

$$\begin{aligned}\langle \Psi_2 | H^{(1)} | \Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_2 | H^{(2)} | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi_2 \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3 r (V_{\text{ext}}^{(1)} - V_{\text{ext}}^{(2)}) n_0(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Así: [4]

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3 r (V_{\text{ext}}^{(1)} - V_{\text{ext}}^{(2)}) n_0(\mathbf{r}) \quad (2.3.1)$$

Análogamente para $E^{(2)}$ ya que Ψ_1 no representa a su estado fundamental, Ψ_1 es una función de prueba y se concluye: [4]

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3 r (V_{\text{ext}}^{(2)} - V_{\text{ext}}^{(1)}) n_0(\mathbf{r}) \quad (2.3.2)$$

Sumando (2.3.1) y (2.3.2) se obtiene: [4]

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (2.3.3)$$

Este resultado contradictorio demuestra que una densidad solo determina un único potencial externo [10].

Teorema II

“Se puede definir una funcional⁷ universal para la energía $E[n]$ en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$, válida para cualquier potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Para cualquier $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, la energía de estado fundamental del sistema es el valor mínimo global de esta funcional, y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza la funcional es la densidad del estado fundamental exacta $n_0(\mathbf{r})$.” [16]

Este teorema se demuestra de la siguiente manera:

La energía se puede expresar como: [4]

$$\begin{aligned}E_{\text{HK}}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3 r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}} \\ &= F_{\text{HK}}[n] + \int d^3 r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}}\end{aligned} \quad (2.3.4)$$

⁷ Una funcional es una función de una función

Donde:

$T[n]$ es la funcional de energía cinética

E_{II} es la funcional de energía de interacción entre núcleos

$E_{int}[n]$ es la energía potencial del sistema de electrones que interactúan

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] \quad (2.3.5)$$

[4] Es importante notar que $F_{HK}[n]$ es una funcional “universal”, es decir que es la misma para todos los sistemas electrónicos siendo independiente del potencial externo, ya que la energía cinética y la energía de interacción $E_{int}[n]$ solo dependen de la densidad.

Consideremos ahora un sistema con densidad de estado fundamental $n^{(1)}(\mathbf{r})$ correspondiente a un potencial externo $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$

La energía de este estado fundamental será:

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle$$

Ahora consideremos $n^{(2)}(\mathbf{r})$ con su función de onda respectiva $\psi^{(2)}$. Vemos que [4]:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | H^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle. \quad (2.3.6)$$

Por lo tanto la energía dada por (2.3.4) para la densidad de estado fundamental correcta $n_0(\mathbf{r})$ es menor que el valor esperado para otra densidad $n(\mathbf{r})$.

Así, la minimización de la energía en (2.3.4) con respecto a variaciones de la función densidad $n(\mathbf{r})$ permitirá hallar la densidad del estado fundamental y la energía.

2.4. EL ENFOQUE DE KOHN-SHAM

En este enfoque se reemplaza el problema original de muchos cuerpos por un problema auxiliar de partículas independientes.

Los términos complicados del problema de muchos cuerpos son incluidos en una funcional llamada la funcional de “Energía de *Exchange-Correlation*”: E_{XC}

Al resolver las ecuaciones auxiliares se hallan: la densidad del estado fundamental n_0 y la energía del estado fundamental E_0 correspondientes al problema original [3]:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{\hbar^2}{2M_l} \sum_l \nabla_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j|} \quad (2.4.1)$$

Donde $\frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$ representa a la energía cinética de los electrones, $\sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|}$ la interacción entre electrones y núcleos, $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ la interacción entre electrones, $-\frac{\hbar^2}{2M_l} \sum_l \nabla_l^2$ la energía cinética de los núcleos y $\frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j|}$ representa la interacción entre los núcleos.

La precisión depende solo de la aproximación de E_{XC} .

Ejemplos de aproximaciones son: la aproximación de densidad local (LDA⁸) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA⁹).

Hohenberg y Kohn demuestran que n_0 nos dice todo lo que necesitamos saber.

⁸ *Local density approximation* por sus siglas en inglés. De aquí en adelante se usará LDA como siglas.

⁹ *General gradient approximation* por sus siglas en inglés. De aquí en adelante se usará GGA como siglas.

2.4.1. Suposiciones del argumento de Kohn-Sham

- 1) La densidad del estado fundamental exacta se puede representar con la densidad del estado fundamental de un sistema auxiliar de partículas que no interactúan. Esto se llama V-Representatividad-NO-Interactuante.
- 2) El hamiltoniano se escoge de modo que tenga el operador de energía cinética usual y un potencial local efectivo V_{ef} actuando en un electrón en el punto \mathbf{r} . Se asume que el potencial externo es independiente del spin.

2.4.2. Las ecuaciones auto-consistentes

Definimos el hamiltoniano auxiliar en unidades atómicas [3]:

$$\hat{H}_{aux} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) \quad (2.4.2)$$

Definimos la densidad en el sistema auxiliar¹⁰: [5]

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \int |\Psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2 d^3r \quad (2.4.3)$$

La energía cinética para las partículas independientes [5]:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \Psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \Psi_i^{\sigma} \rangle = -\frac{1}{2} \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r \quad (2.4.4)$$

La energía de interacción de Coulomb [5]:

$$E_{Hartree} = J[n] = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (2.4.5)$$

Para Kohn y Sham la energía se expresa como:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + J[n] + E_{II} + E_{XC}[n] \quad (2.4.6)$$

Donde E_{II} es la energía de interacción entre los núcleos.

Recordando de (2.3.4):

¹⁰ Se ha obviado el símbolo que denota al spin σ en algunas ecuaciones, por ejemplo en la ec. (2.4.4) se sobreentiende su presencia.

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (2.4.7)$$

Comparando con (2.4.6), usando (2.3.5) y teniendo en cuenta que $E_{KS} = E_{HK}[n]$

$$E_{XC}[n] = E_{HK}[n] - (T_s[n] + J[n]) \quad (2.4.8)$$

$$E_{XC}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + E_{int}[n] - J[n] \quad (2.4.9)$$

$$E_{XC}[n] = (\langle \hat{T} \rangle + E_{int}[n]) - (T_s[n] + J[n]) \quad (2.4.10)$$

[4]Entonces E_{XC} es la diferencia de la energía verdadera del sistema y la energía del sistema auxiliar de partículas independientes.

Por lo tanto, si conociéramos E_{XC} podríamos conocer la energía verdadera del sistema.

Podemos ahora obtener las ecuaciones si utilizamos el método de los multiplicadores de Lagrange, para esto obtenemos la variación de la energía de KS respecto de la función de onda y sujeta a la condición [4]:

$$\int \Psi_j^* \Psi_i d^3r = \delta_{ij} \quad (2.4.11)$$

De (2.4.6) [4]:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*} = \frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n} + \frac{\delta J}{\delta n} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \right] \times \frac{\delta n}{\delta \Psi_i^*} - \varepsilon_i \frac{\delta (\int \Psi_i^* \Psi_i d^3r)}{\delta \Psi_i^*} = 0 \quad (2.4.12)$$

Donde

$$E_{ext} = \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$$

Usando [5]:

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] \quad (2.4.13)$$

$$\delta F = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{\delta F}{\delta f} \delta f dx \quad (2.4.14)$$

Y de (2.4.3) y (2.4.4) [4]:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(r) \quad (2.4.15)$$

$$\frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_i^*} = \Psi_i(r) \quad (2.4.16)$$

Tenemos entonces de (2.4.12) [4]:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(r) + \left[\frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n} + \frac{\delta J[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n} \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (2.4.17)$$

Ya que:

$$E_{\text{ext}} = \int d^3r V_{\text{ext}}(r) n(r)$$

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}$$

Usando (2.4.13) y (2.4.14) concluimos que [4]:

$$V_{\text{ext}}(r) = \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n} \quad (2.4.18)$$

$$\frac{\delta J[n]}{\delta n} = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' = V_{\text{Hartree}} \quad (2.4.19)$$

Por tanto [4]:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(r) + [V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{XC}}] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (2.4.20)$$

Así, (2.4.20) junto con [4]:

$$n(r) = \int |\Psi_i^\sigma(r)|^2 d^3r \quad (2.4.21)$$

Son las ecuaciones auto-consistentes que incluyen efectos de Intercambio-Correlación.

2.4.3. La aproximación de densidad local

Se necesita una forma explícita para el término de *Exchange-Correlation*. Una es la aproximación de densidad local [5]:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(r)\epsilon_{XC}(n) d^3r \quad (2.4.22)$$

Donde:

ϵ_{XC} es la energía de XC¹¹ por partícula en un gas de electrones uniforme con densidad $n(r)$ [5]

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta n(r)} = \epsilon_{XC}(n) + n(r) \frac{\delta \epsilon_{XC}(n)}{\delta n(r)} \quad (2.4.23)$$

Efectivamente:

$$\begin{aligned} E[n + \delta n] &= \int (n + \delta n)\epsilon_{XC}[n + \delta n]d^3r \\ &= \int n\epsilon_{XC}[n + \delta n]d^3r + \int \epsilon_{XC}[n + \delta n]\delta n d^3r \end{aligned}$$

Ya que:

$$\frac{\epsilon_{XC}(n + \delta n) - \epsilon_{XC}(n)}{\delta n} = \frac{\delta \epsilon_{XC}(n)}{\delta n}$$

$$\epsilon_{XC}(n + \delta n) = \delta \epsilon_{XC}(n) + \epsilon_{XC}(n)$$

Así:

¹¹ Se usará XC para *Exchange-Correlation*

$$\begin{aligned}
E[n + \delta n] &= \int n \epsilon_{XC}(n) d^3 r + \int n \delta \epsilon_{XC}(n) d^3 r + \int \delta \epsilon_{XC}(n) \delta n d^3 r \\
&+ \int \epsilon_{XC}(n) \delta n d^3 r = \int n \epsilon_{XC}(n) d^3 r + \int n \frac{\delta \epsilon_{XC}(n)}{\delta n} \delta n d^3 r \\
&+ \int \epsilon_{XC}(n) \delta n d^3 r
\end{aligned}$$

$$\delta E = \int \left[n \frac{\delta \epsilon_{XC}(n)}{\delta n} + \epsilon_{XC}(n) \right] \delta n d^3 r$$

$$\frac{\delta E_{XC}}{\delta n} = n \frac{\delta \epsilon_{XC}(n)}{\delta n} + \epsilon_{XC}(n)$$

La ecuación de Kohn-Sham será [5]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3 r' + V_{XC}^{\text{LDA}}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.4.24)$$

A la solución auto-consistente de (2.4.24) se le conoce como método LDA.

Podemos expresar $\epsilon_{XC}(n)$ como [5]:

$$\epsilon_{XC}(n) = \epsilon_X(n) + \epsilon_C(n) \quad (2.4.25)$$

Con la aproximación de Exchange de Dirac [5]:

$$\epsilon_X(n) = -C_X n^{1/3}, \quad C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.4.26)$$

Donde $\epsilon_C(n)$ es obtenido por cálculos de Monte Carlo cuántico, ver referencia [15] y [17].

2.4.4. Teoría funcional de densidad de *spin*

Tendremos en cuenta ahora sistemas con un potencial más general, adicionando un campo magnético al potencial escalar usual. [18]

En presencia de un campo magnético que solo actúa en los *spin* de los electrones, el hamiltoniano toma la forma [4]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.4.27)$$

Donde:

$\beta_e = \frac{e\hbar}{2mc}$ es el magnetón de Bohr

“e” es la carga del electrón, \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π , “m” es la masa del electrón y “c” es la velocidad de la luz.

\mathbf{s}_i es el vector de momento angular de *spin* del i-ésimo electrón

Definimos [4]:

$$\hat{V} = \sum_i^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.4.28)$$

Ya que el operador de densidad electrónica es [4]:

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.4.29)$$

Y el operador de densidad de magnetización electrónica es [4]:

$$\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = -2\beta_e \sum_i^N \mathbf{s}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.4.30)$$

Tenemos entonces que (2.4.28) puede expresarse [4]:

$$\hat{V} = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d^3r - \int \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.4.31)$$

Así [4]:

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r - \int \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.4.32)$$

Donde [4]:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (2.4.33)$$

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (2.4.34)$$

Considerando el caso especial de un caso en la dirección z: $b(\mathbf{r})$ [4]

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \int b(\mathbf{r}) \cdot m(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.4.35)$$

Hallemos $m(\mathbf{r})$ [4]:

$$\hat{m}(\mathbf{r}) = -2\beta_e \sum_i^N \mathbf{s}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

$$m(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{m}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = -2\beta_e \langle \Psi | \sum_i^N s_z(i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle$$

Recordando que:

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \int [O_1(x_1) \gamma_1(x'_1, x_1)]_{x'_1=x_1} dx_1$$

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N O_1(x_i)$$

$$\begin{aligned} m(\mathbf{r}) &= -2\beta_e \int s_z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \gamma_1(x', x') dx' = -2\beta_e \sum_{s=\alpha, \beta} s_z \gamma_1(\mathbf{r}s, \mathbf{r}s) = \\ &= -2\beta_e \left[\frac{1}{2} \gamma_1(\mathbf{r}\alpha, \mathbf{r}\alpha) - \frac{1}{2} \gamma_1(\mathbf{r}\beta, \mathbf{r}\beta) \right] = \beta_e [n^\beta(\mathbf{r}) - n^\alpha(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.4.36)$$

Las variables básicas ahora son: n y m ó $n^\beta(\mathbf{r}), n^\alpha(\mathbf{r})$ [4]

Obtendremos la teoría funcional de densidad de *spin* utilizando la búsqueda del mínimo de la energía de estado fundamental.

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_i^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N b(\mathbf{r}_i) \cdot s_z(i) | \Psi \rangle$$

$$E_0 = \min_{n^\alpha, n^\beta} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow n^\alpha, n^\beta} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) - b(\mathbf{r}) m(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \right\}$$

$$E_0 = \min_{n^\alpha, n^\beta} \left\{ F[n^\alpha, n^\beta] + \int d^3\mathbf{r} [(V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r})) n^\alpha + (V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \beta_e b(\mathbf{r})) n^\beta] \right\} \quad (2.4.37)$$

$$F[n^\alpha, n^\beta] = \min_{\Psi \rightarrow n^\alpha, n^\beta} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.4.38)$$

De (2.4.37) concluimos que n^α y n^β son todo lo que se necesita para describir el estado fundamental de un sistema de muchos electrones en la presencia de campo magnético. [4]

Pero aún queda un problema; no se conoce la forma de $F[n^\alpha, n^\beta]$.

Utilizando el enfoque de Kohn y Sham. [5]

$$F[n^\alpha, n^\beta] = T_s[n^\alpha, n^\beta] + J[n^\alpha + n^\beta] + E_{XC}[n^\alpha, n^\beta] \quad (2.4.39)$$

Definimos una búsqueda restringida de T_s . [4]

$$T_s[n^\alpha, n^\beta] = \text{Min} \left[\sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int d^3r \phi_{i\sigma}^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{i\sigma}(r) \right] \quad (2.4.40)$$

Aquí:

$\Psi_i(rs) = \phi_{i\sigma}(r)\sigma(s)$ y $n_{i\sigma}$ son números de ocupación, es decir, el número de electrones por orbital. Los $n_{i\sigma}$ se escogen de modo que los eigenestados más bajos estén ocupados $n_{i\sigma} = 1$ y el resto esté desocupado $n_{i\sigma} = 0$

La minimización es respecto del conjunto; $n_{i\sigma}$ y $\phi_{i\sigma}$ con las condiciones [4]:

$$\sum_i n_{i\alpha} |\phi_{i\alpha}|^2 = n^\alpha \quad (2.4.41.1)$$

$$\sum_i n_{i\beta} |\phi_{i\beta}|^2 = n^\beta(r) \quad (2.4.41.2)$$

Suponiendo que el conjunto $\phi_{i\sigma}(r)$ y $n_{i\sigma}$ minimizan (2.4.40) [4]

$$T_s[n^\alpha, n^\beta] = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int d^3r \phi_{i\sigma}^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{i\sigma}(r) \quad (2.4.42)$$

Reemplazando en (2.4.37)

$$E[n^\alpha, n^\beta] = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int d^3r \phi_{i\sigma}^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{i\sigma}(r) + J[n^\alpha + n^\beta] + E_{XC}[n^\alpha, n^\beta] + \int d^3r [(V_{\text{ext}}(r) + \beta_e b(r))n^\alpha + (V_{\text{ext}}(r) - \beta_e b(r))n^\beta] \quad (2.4.43)$$

Entonces la búsqueda variacional del mínimo de $E[n^\alpha, n^\beta]$ puede hacerse a través de los orbitales sujetos a: [4]

$$\int \phi_{i\sigma}(r) \phi_{i\sigma}(r) d^3r = 1 \quad (2.4.44)$$

A la cual se le asocia el multiplicador de Lagrange: $\epsilon'_{i\sigma}$

Así, obtenemos las ecuaciones de K.S que consideran *spin*:

$$\hat{h}_{\text{eff}}^\alpha \phi_{i\alpha}(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^\alpha \right] \phi_{i\alpha}(r) = \frac{\epsilon'_{i\alpha}}{n_{i\alpha}} \phi_{i\alpha}(r) = \epsilon_{i\alpha} \phi_{i\alpha}(r)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots N^\alpha \quad [4]$$

$$\hat{h}_{\text{eff}}^\beta \phi_{j\beta}(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^\beta \right] \phi_{j\beta}(r) = \frac{\epsilon'_{j\beta}}{n_{j\beta}} \phi_{j\beta}(r) = \epsilon_{j\beta} \phi_{j\beta}(r)$$

$$j = 1, 2, 3, \dots N^\beta$$

(2.4.45)

Donde [4]:

$$V_{\text{eff}}^\alpha = V_{\text{ext}}(r) + \beta_e b(r) + \int \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{XC}[n^\alpha, n^\beta]}{\delta n^\alpha(r)}$$

$$V_{\text{eff}}^\beta = V_{\text{ext}}(r) - \beta_e b(r) + \int \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{XC}[n^\alpha, n^\beta]}{\delta n^\beta(r)}$$

(2.4.46)

El número de electrones con *spin* α y β [4]:

$$N^\alpha = \int d^3r n^\alpha(r), N^\beta = \int d^3r n^\beta(r) \quad (2.4.47)$$

también tiene que ser variado para obtener la energía total mínima, bajo la condición [4]:

$$N = N^\alpha + N^\beta \quad (2.4.48)$$

Una forma aproximada de $E_{XC}[n^\alpha, n^\beta]$ es una mejor aproximación del sistema real que $E_{XC}[n]$.

Cuando se utiliza la LDA para E_{XC} la energía de XC se aproxima localmente a resultados para el gas de electrones homogéneo con *spin* compensado. Este procedimiento no es apropiado para sistemas con electrones desapareados.

2.4.5. El método GGA

Muchos autores han señalado que la principal fuente de errores en la LDA es la aproximación de la energía de “*Exchange*” y al usar la expansión de gradiente convencional no se obtienen resultados satisfactorios.

Imponiendo las condiciones para el hueco de *Exchange* correcto en la aproximación del hueco dado por la expansión de gradiente, Perdew propuso un modelo que deja solo un 1% de error en la energía de *Exchange*. Este modelo ha sido más simplificado [22] y se le ha llamado aproximación de gradiente generalizado (GGA).

$$E_X^{GGA}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r n^{4/3} F(s) \quad (2.4.49)$$

Aquí:

$$s = \frac{|\nabla n(r)|}{2k_F n} \quad (2.4.50)$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.4.51)$$

$$F(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15} \quad (2.4.52)$$

2.5. SOLUCIONANDO LAS ECUACIONES DE KOHN-SHAM

Cuando se usa la DFT como una aproximación, obtenemos un conjunto infinito de ecuaciones de un-electrón del siguiente tipo¹² [6]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_q^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' + V_\alpha + V_{ext}\right) \psi_q(\mathbf{r}) = \epsilon_q \psi_q(\mathbf{r}) \quad (2.5.1)$$

Para Hartree-Fock (HF¹³) V_α es el operador de *Exchange* y $\psi_q(\mathbf{r})$ son orbitales de un-electrón verdaderos. El *Exchange* se trata exactamente, pero los efectos de correlación no son incluidos. Pueden agregarse solo en elaboraciones del método HF. [21]

Para la DFT V_α es el operador de *Exchange-Correlation* en la aproximación L(S)DA, GGA u otra aproximación. El *exchange* y *correlation* son ambos considerados, pero aproximadamente. Los $\psi_q(\mathbf{r})$ son orbitales de una-partícula “matemáticos” no “físicos”.

La similitud entre las ecuaciones de Hartree-Fock y las ecuaciones de Kohn-Sham significa que las mismas técnicas matemáticas pueden usarse para resolverlas. La técnica matemática usada para solucionar estas ecuaciones es expandir los orbitales en una base $\{\phi_i\}$ y hallar los coeficientes c_i^q en [2]:

$$\psi_q(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^P c_i^q \phi_i \quad (2.5.2)$$

Las funciones de onda ψ_q pertenecen a un espacio de funciones que tiene dimensión infinita, P es por tanto en principio infinito. En la práctica se trabaja con un conjunto de bases limitado. Una base así nunca va poder describir exactamente a $\psi_q(\mathbf{r})$ pero podemos acercarnos un poco.

¹² “q” es un número entero que cuenta los elementos del conjunto

¹³ Se usará HF para designar Hartree Fock de aquí en adelante

Una vez que tenemos la base, podemos construir el problema de eigenvalores. Para un “q” dado sustituimos (2.5.2) en (2.5.1) y multiplicamos $\langle \phi_j |$ por la izquierda, obteniendo [3]:

$$\begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_j | H_{KS} | \phi_i \rangle - \varepsilon_q \langle \phi_j | \phi_i \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^q \\ \vdots \\ c_P^q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.5.3)$$

$S_{ji} = \langle \phi_j | \phi_i \rangle$ se llama matriz de superposición. Esta será la matriz identidad si el conjunto base es ortonormal. La diagonalización de la matriz hamiltoniana nos lleva a P eigenvalores (ε_q) y P conjuntos de coeficientes (los c_i^q) que expresan cada una de las P eigenfunciones en la base dada.

Hay que notar que mientras más grande sea P mejor será la aproximación, pero mayor será el tiempo para la diagonalización.

Mientras menos funciones de base se necesiten el conjunto base se llama “eficiente”

En casos en que el P necesario es mucho más alto que el permitido, limitar P nos llevaría a eigenfunciones aproximadas que no son aceptables. Estas aproximaciones se llevan muchas propiedades de la función base, a tal base se le llama “parcial”.

Si la base no fuerza la solución en una dirección específica se llama “imparcial”

La idea es obtener una base “imparcial¹⁴” y “eficiente”.

¹⁴ El término en inglés es “unbiased”

2.5.1. Métodos LAPW

El método LAPW

a) El método LAPW regular

El problema con el método APW es que $u_l^\alpha(r', E)$ tiene que construirse con la eigenenergía $E = \varepsilon_k^n$ de los eigenestados buscados que es desconocida. Sería conveniente conocer $u_l^\alpha(r', E)$ en el proceso a partir de cantidades conocidas. En esto consiste el método de Ondas Planas Aumentadas Linearizadas (LAPW). Si hemos calculado $u_l^\alpha(r', E_0)$ para una energía E_0 , se puede hacer una expansión de Taylor para hallar $u_l^\alpha(r', E)$ en valores de energía que no difieren mucho de E_0 [6]:

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \bigg|_{u_l^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - \varepsilon_k^n)^2 \quad (2.5.4)$$

Donde $\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)$ es la derivada de $u_l^\alpha(r', E)$ con respecto a la energía evaluada en E_0 .

Sustituyendo los dos primeros términos de la expansión en la APW para un E_0 fijo se obtiene la definición de la LAPW.

Hay que notar lo siguiente:

La diferencia de energía ($E_0 - \varepsilon_k^n$) es desconocida, y por tanto un término $B_{lm}^{\alpha, k+K}$ tiene que introducirse [6].

$$\phi_K^k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r}, \quad r \in I$$

$$\phi_K^k(r) = \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, k+K} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, k+K} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_l^m(\theta', \phi'), \quad r \in S_\alpha \quad (2.5.5)$$

Para poder hallar $A_{lm}^{\alpha, k+K}$ y $B_{lm}^{\alpha, k+K}$, se va a requerir que la función en la esfera coincida con la función de onda plana en valor y en pendiente, en la frontera de la esfera: esto puede hacerse usando una expresión similar a la expansión de la onda plana usada en (2.5.6) y su derivada radial. De aquí se obtiene un sistema 2x2 del cual se pueden hallar ambos coeficientes.

La ecuación (2.5.5) no es la versión definitiva de LAPW. Supongamos que queremos describir un eigenestado ψ_k^n que tiene un carácter “p” predominante ($l = 1$) para un átomo α . Esto quiere decir que en su expansión en LAPW, los $A_{(l=1)m}^{\alpha, k+K}$ son grandes. Es por tanto beneficioso escoger E_0 cerca del centro de la banda-p. De este modo, el término $O(E_0 - \epsilon_k^n)^2$ en (2.5.4) permanece pequeño, y el corte después del término lineal es permitido. Se puede repetir este argumento para todo l físicamente importante ($l = 0, 1, 2, 3$) y para todo átomo. Así, no se debe escoger un E_0 universal, sino un conjunto de $E_{1,l}^0$ bien escogidos hasta $l = 3$. (El significado del subíndice 1 se explica después). Para l grande se puede mantener un valor fijo. La versión definitiva de un LAPW es entonces [6]:

$$\phi_k^k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K)r}, \quad r \in I$$

$$\phi_k^k(r) = \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, k+K} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^0) + B_{lm}^{\alpha, k+K} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^0) \right) Y_l^m(\theta', \phi'), \quad r \in S_\alpha$$

(2.5.6)

Con el $E_{1,l}^0$ siendo fijo, las funciones base pueden calcularse. El mismo procedimiento usado para la base de ondas planas puede aplicarse ahora. Una diagonalización produce P diferentes energías de banda para este k .

La precisión de la base de ondas planas estaba determinada por K_{max} . Para las bases de APW y LAPW no está mal usar el mismo criterio, sin embargo una mejor

cantidad para juzgar la precisión es el producto $R_{\alpha}^{min}K_{max}$ entre el radio de muffin-tin más pequeño y K_{max} . Esto se puede entender de la siguiente manera:

Si el radio de muffin-tin más pequeño aumenta, el punto más cercano que una onda plana puede acercarse a un núcleo se mueve más lejos del núcleo. La parte de la función de onda que ya no tiene que ser descrita con ondas planas, en general habrá mostrado el comportamiento más “empinado”¹⁵, más “empinado” que cualquier lugar en la región intersticial (estaba más cerca al núcleo). Se necesitan menos ondas planas para describir lo restante, partes más suaves de la función de onda. K_{max} puede reducirse, y una buena regla es que el producto $R_{\alpha}^{min}K_{max}$ debe permanecer constante para tener una precisión comparable. Reducir K_{max} significa reducir el tamaño de las matrices, y como una diagonalización matricial es costosa, un R_{α}^{min} más grande puede reducir significativamente el tiempo de computación. Por otro lado, R_{α}^{min} no puede ser muy grande, ya que los armónicos esféricos no pueden describir las funciones de onda en una región muy alejada del núcleo.

Comparada al conjunto base de ondas planas, la base LAPW puede ser mucho más pequeña. El K_{max} requerido resulta ser $K_{max} = \frac{7.5 \leftrightarrow 9.0}{R_{\alpha}^{min}} \approx 4 u. a^{-1}$, dependiendo de la precisión deseada. Esto produce $P \approx 145$ como tamaño de la base, comparado con el $P \approx 270$ para ondas planas. El tiempo de cálculo (principalmente determinado por la diagonalización de la matriz) está en el orden de la tercera potencia del tamaño de la base, lo que hace a la base LAPW de 2 a 3 veces más rápida que la de ondas planas. Hay que notar que bases no-ortogonales hacen la rapidez de LAPW comparable a la de ondas planas.

b) LAPW con orbitales locales (LAPW+LO)

Hasta ahora no se ha establecido que estados electrónicos son calculados con el método LAPW. Por ejemplo, no tendría sentido calcular el orbital 1s del Fe en Fe-BCC, porque este electrón está extremadamente ligado al núcleo (-514Ry), y se

¹⁵ Con mayor pendiente

comportará casi exactamente como si estuviera en el átomo libre de Fe. Un estado así se llama “estado del *core*”. El criterio para un estado del *core*, es que no participa directamente en el enlace químico con otros átomos, por tanto debe estar contenido completamente en la esfera de muffin-tin. Los estados que “fugan” de la esfera de muffin-tin se llaman “estados de valencia”. Los estados de valencia participan en los enlaces químicos, y estos estados son tratados por LAPW. Los estados del *core* son tratados como si estuvieran en átomos libres, pero sujetos al potencial causado por los estados de valencia.

Cuando se aplica esta definición, frecuentemente sucede que los estados con el mismo l pero diferente número principal n son ambos estados de valencia. Por ejemplo, debido a la hibridización, el Fe en Fe-BCC tendrá una cantidad considerable de carácter-4p en sus estados de valencia que están alrededor de 2.0 Ry por debajo del nivel de Fermi. Pero los estados-3p que están a 4.3 Ry por debajo del nivel de Fermi no están completamente confinados en el *core* tampoco. Tales estados de valencia “bajos” se llaman estados *semi-core*. No está claro como $E_{1,(l=1)}^{Fe}$ debe escogerse: cercano a 3p, cercano a 4p, en un valor intermedio... Ninguna de las opciones es óptima.

Este problema se resuelve agregando otro tipo de base a la base LAPW, llamada ORBITAL LOCAL (LO). Un orbital local se define como [6]:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(r) = 0, \quad r \notin S_{\alpha}$$

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha,LO}^{lm}(r) = & \\ & \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) \right) Y_l^m(\theta', \phi'), \quad r \in S_{\alpha} \end{aligned} \quad (2.5.7)$$

Un orbital local está definido para un l y m particular, y para un átomo particular. Un orbital local es cero en la región intersticial y en las esferas de muffin-tin de otros átomos, de ahí su nombre “orbital local”. En la esfera de muffin-tin del átomo α , se usan los mismos $u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})$ y $\dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})$ que en LAPW, con $E_{1,l}^{\alpha}$ como energía de linearización, un valor adecuado para el más alto de los estados

de valencia (4p en este caso). El estado de valencia más bajo-que es más el de un átomo libre está fuertemente empujado a una energía $E_{2,l}^{\alpha}$. Una única función radial $u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha})$ a esa misma energía será suficiente para describirlo.

Los orbitales locales no están conectados a las ondas planas en la región intersticial, por tanto no tienen una dependencia de k o K . Los tres coeficientes $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ y $C_{lm}^{\alpha,LO}$ se determinan con las condiciones de que el "LO" esté normalizado y tenga valor y pendiente cero en la frontera de muffin-tin (ya que no sale de la esfera de muffin-tin).

Agregar orbitales locales aumenta el tamaño de la base LAPW. Si por cada átomo se agregan orbitales locales para los estados p y d, la base aumenta con 3+5 funciones por átomo en la celda unitaria. Este número es pequeño comparado con el tamaño de las bases LAPW de unos cientos de funciones. El tiempo computacional adicional es un pequeño precio para la precisión mucho mejor que ofrecen los orbitales locales, y que por tanto siempre se usan.

2.6. TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD RELATIVISTA (RDFT¹⁶)

Sistemas de átomos pesados no son correctamente descritos con el modelo mecánico cuántico no relativista. En este caso se tiene que considerar la ecuación de Dirac, que satisface ambos postulados; de la teoría especial de relatividad y los de la mecánica cuántica. En este capítulo se exponen los principales conceptos de una formulación de funcional de densidad.

2.6.1. RDFT a partir de electrodinámica cuántica

El punto de comienzo apropiado para una descripción completamente relativista de la estructura de átomos, moléculas y sólidos es la electrodinámica cuántica (QED). Sin embargo, en general las ecuaciones de QED representan un problema computacional muy grande, entonces las aproximaciones son inevitables. Una aproximación es la ecuación de Dirac. La evolución mecánico cuántica de un sistema de N electrones interactuando en la presencia de potenciales escalares y vectoriales dependientes del tiempo $v(\mathbf{r}, t)$ y $A(\mathbf{r}, t)$, respectivamente, es descrita por el siguiente hamiltoniano [7]:

$$\sum_i^N (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi}_i + \beta c^2 + v(\mathbf{r}_i, t)) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2.6.1)$$

Con $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ siendo la interacción electrón-electrón y βc^2 la masa en reposo del electrón. Aquí $\boldsymbol{\pi}_i = \mathbf{p}_i + A(\mathbf{r}_i, t)/c$, $\boldsymbol{\alpha}$ es el operador de velocidad [7]:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{bmatrix} \quad (2.6.2)$$

Con $\boldsymbol{\sigma}$ siendo las matrices de Pauli de dos por dos [7]:

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.6.3)$$

¹⁶ *Relativistic Density functional theory* por sus siglas en inglés. De aquí en adelante se usan estas siglas.

Y β es la matriz cuatro por cuatro [7]:

$$\beta = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix} \quad (2.6.4)$$

Donde I es la matriz de identidad de dos por dos. El hamiltoniano de Dirac puede, así, ser expresado como una matriz de cuatro por cuatro que opera en la función de onda Ψ . Esto significa que la solución a (2.6.1) nos lleva a funciones de onda de cuatro componentes o *spinors*. La ecuación de Dirac admite soluciones con energía positiva, asociada con electrones, y de energía negativa, asociada con positrones, es decir, partículas con la misma masa que los electrones, pero carga opuesta. Normalmente nos interesamos en los estados electrónicos. Si la energía de masa en reposo para estados con energías positivas es sustraída de la ecuación de Dirac (cambio de Gauge), las soluciones de interés son aquellas en las cuales el *spinor* superior de dos componentes de la función de onda es predominante. Esta componente es llamada la componente mayor, mientras el *spinor* inferior de dos componentes es llamado componente menor. Los estados de electrón y positrón pueden ser completamente desacoplados por medio de transformaciones unitarias, como por ejemplo, la transformación de Foldy-Wouthuysen. Los estados electrónicos son entonces descritos por un hamiltoniano de dos componentes.

Las ecuaciones de Dirac-Kohn-Sham estacionarias y dependientes de tiempo

La teoría funcional de densidad relativista (RDFT) ha sido formulada en el marco de la electrodinámica cuántica, donde el proceso de renormalización provee un principio de mínimo que hace posible la extensión relativista del teorema de Hohenberg-Kohn. Usando la energía de estado fundamental renormalizada E_{OR} y la cuadricorriente del estado fundamental $j_R^\mu(r)$, se puede demostrar que existe una correspondencia uno a uno entre la clase de potenciales externos que solo difieren por transformaciones de gauge, $V_{ext}^\mu(r) = (v_{ext}(r), A_{ext}(r))$, ($\mu = 0,1,2,3$), la clase asociada de funciones de onda de estado fundamental (no denegerada) $|\Phi_0\rangle$ y la cuadri-corriente de estado fundamental $j_R^\mu(r)$. Esto significa que la función de onda de estado fundamental es una funcional única y

universal de la cuadricorriente de estado fundamental. Como consecuencia, también la energía de estado fundamental del sistema es una funcional de la corriente de estado fundamental, $E_{0R}[j_R]$. El $j_R^\mu(r)$ exacto minimiza $E_{0R}[j_R]$ bajo la condición de la conservación de corriente, y así la conservación de la carga total Q [7]:

$$\sum_\mu \partial_\mu j_R^\mu(r) = 0 \quad (2.6.5)$$

$$\frac{1}{c} \int j_R^0(r) dr = Q \quad (2.6.6)$$

Donde se usa la notación $\partial_\mu = \left(\frac{\partial_t}{c}, \nabla\right)$. Para derivar las ecuaciones de Kohn-Sham relativistas se tiene que asumir la existencia de un sistema auxiliar de partículas que no interactúan en un potencial efectivo $V_s^\mu(r)$ con exactamente la misma cuadri-corriente de estado fundamental que el sistema que interactúa. Esta suposición no ha sido examinada en el caso relativista, pero se espera enunciados análogos a los del caso no relativista. En el esquema de Kohn-Sham relativista la cuadri-corriente de estado fundamental y la energía puede representarse en términos de cuadri-spinors ψ_i uni-partícula auxiliares. Esta representación en general también contribuciones de polarización del vacío. Sin embargo en las aplicaciones más recientes de RDFT estos efectos electrodinámicos son irrelevantes, es por ello que los ignoraremos por simplicidad (aproximación sin pares) [25]. La cuadri-corriente puede expresarse como [7]:

$$j^\mu(r) = c \sum_{-mc^2 < \epsilon_i \leq \epsilon_F} \psi_i^\dagger(r) \alpha^\mu \psi_i(r) \quad (2.6.7)$$

Donde ϵ_F es el nivel de Fermi del sistema auxiliar y la suma es sobre los estados electrónicos. En (2.6.7) el símbolo \dagger indica adjunta hermitiana, y $\alpha^\mu = (\alpha^0, \alpha)$ es un cuadri-vector de cuatro por cuatro matrices, con $\alpha^0 = I$ la matriz de identidad y α dado en (2.6.2). En el esquema de Kohn-Sham la funcional de energía total del estado fundamental $E_0[j^\mu]$ puede descomponerse en términos de la energía cinética de un sistema auxiliar, $T_s[j^\mu]$, la energía potencial externa, $E_{ext}[j^\mu]$, la energía de Hartree, $E_H[j^\mu]$ y la funcional de exchange-correlation, $E_{xc}[j^\mu]$ [7]:

$$E_0[j^\mu] = T_s[j^\mu] + E_{ext}[j^\mu] + E_H[j^\mu] + E_{xc}[j^\mu] \quad (2.6.8)$$

La minimización de la energía total de estado fundamental $E_0[j^\mu]$ con respecto a los cuadri-*spinors* uni-partícula ψ_k nos lleva a las ecuaciones de Kohn-Sham relativistas tipo Dirac [7]:

$$\{c\alpha \cdot \pi + \beta c^2 + v_s(r)\}\psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.6.9)$$

Donde $\pi = p + A_s(r)/c$. El cuadri-potencial de Kohn-Sham $V_s^\mu = (v_s(r), A_s(r))$ consiste de cuadri-potenciales externo, de Hartree, y de *exchange-correlation*, respectivamente [7]:

$$v_s(r) = v_{ext} + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + v_{xc}(r) \quad (2.6.10)$$

[7] Además,

$$A_s(r) = A_{ext}(r) + \frac{1}{c} \int dr' \frac{j_T(r')}{|r-r'|} + A_{xc}(r) \quad (2.6.11)$$

Donde $j_T(r')$ es la densidad de corriente transversa. Aquí el cuadri-potencial de *exchange-correlation* $V_{xc}^\mu(r)$ está determinado hasta una transformación de gauge $V_{xc}^{\mu'}(r) \rightarrow V_{xc}^\mu(r) + \delta_\mu \Lambda_{xc}(r)$ como [7]:

$$\begin{aligned} \int V_{xc}^{\mu'}(r) \delta j^\mu(r) dr &= \int V_{xc}^\mu(r) \delta j^\mu(r) dr - \int \Lambda_{xc}(r) (\delta_\mu \delta j^\mu(r)) dr \\ &= \int V_{xc}^\mu(r) \delta j^\mu(r) dr \end{aligned} \quad (2.6.13)$$

Aquí se ha usado la condición de conservación de corriente dada en (2.6.5). El conjunto de ecuaciones (2.6.7), (2.6.9)-(2.6.11) se tiene que resolver auto-consistentemente para obtener la cuadri-corriente $j^\mu(r)$ exacta del sistema interactuante. Se puede extender (2.6.9) al dominio del tiempo [26].

$$\{c\alpha \cdot \pi + \beta c^2 + v_s(r)\}\psi_i(r, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(r, t) \quad (2.6.14)$$

[7] Donde $\pi = p + A_s(r, t)/c$. La corriente de cuatro componentes $j^\mu(r, t)$ es ahora dependiente del tiempo y está dada por:

$$j^\mu(r, t) = c \sum_i \psi_i^\dagger(r, t) \alpha^\mu \psi_i(r, t) \quad (2.6.15)$$

Donde la suma es sobre los estados que representan la evolución de los estados electrónicos iniciales con energías $-mc^2 < \epsilon_i \leq \epsilon_F$. La componente escalar de la cuadi-corriente es la densidad [7]:

$$\rho(r, t) = \frac{j^0(r, t)}{c} = \sum_i \psi_i^\dagger(r, t) \psi_i(r, t) \quad (2.6.16)$$

Mientras que la componente vectorial es [7]:

$$j(r, t) = c \sum_i \psi_i^\dagger(r, t) \alpha \psi_i(r, t) \quad (2.6.17)$$

Donde se ha usado la notación: $j^\mu = (c\rho, j)$.

CAPÍTULO III

VARIABLES E HIPÓTESIS

3.1. Variables de la Investigación

1. Las posiciones de cada átomo en la estructura cristalina de cada compuesto del sistema Fe-V (\vec{r})
2. Los números atómicos de los átomos que componen el sistema (Z)
3. Energía (E)

3.2. Operacionalización de la variable¹⁷

Variable	Definición conceptual	Definición operacional	Dimensiones	Indicadores
Posiciones de cada átomo. (independiente)	Posición del átomo en coordenadas según los vectores primitivos de la celda.	Las posiciones que se introducen en las ecuaciones de Kohn-Sham para resolver el ciclo auto-consistente.	-Vectores primitivos en coordenadas cartesianas -Estructura	-Los radios de Muffin-Tin se superponen -El número de puntos k es insuficiente -El tiempo computacional -El parámetro de red - $R. K_{max}$
Números atómicos (independiente)	Número de protones en un átomo	Lo que define al sistema y se introduce en el término de potencial externo para resolver el ciclo auto-consistente.	-El sistema que se analiza	-El tiempo computacional -El número de puntos k es insuficiente
Energía total (dependiente)	Eigenvalor del hamiltoniano del sistema de muchos cuerpos	Funcional de la densidad obtenida del ciclo auto-consistente	-Eigenvalores de los orbitales de Kohn-Sham -Densidad de probabilidad -Números atómicos	-Orbitales de Kohn-Sham - L_{max}

¹⁷ El número de puntos k, $R. K_{max}$ y L_{max} son indicadores de convergencia, el equivalente a la pureza de una muestra para un físico experimental. Los datos referentes a la convergencia están en el ANEXO 3.

3.3. Hipótesis general e hipótesis específica

Hipótesis general

Resolviendo la ecuación de Schrödinger con el enfoque de la Teoría Funcional de la Densidad, implementada en el código WIEN2k se puede hallar la energía total.

Hipótesis específica

A partir del análisis de la energía total producida por el código WIEN2k se puede obtener propiedades tales como: parámetro de red, módulo de compresibilidad, momento magnético, y estructura de bandas, del sistema Fierro-Vanadio en la estructura BCC.

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA

4.1. Tipo de Investigación

El presente proyecto pertenece al área de la Física Computacional, asociada a la Ciencia de los Materiales y corresponde al tipo de investigación básica.

4.2. Diseño de la investigación

Se calculó cada compuesto del sistema Fe-V en la estructura BCC con el código WIEN2k-10, basado en el método ab-initio DFT (Teoría Funcional de la Densidad), usando la minimización de la energía total que dice que la estructura verdadera es aquella con la mínima energía. Para lo cual se siguieron las etapas:

- a. Se genera una densidad de prueba.
- b. Se utiliza esta densidad de prueba para determinar el potencial de Hartree y el potencial de *Exchange-Correlation*.
- c. Se introducen estos potenciales en el Hamiltoniano de Kohn-Sham.
- d. Se resuelve la ecuación de Kohn-Sham.
- e. Con los orbitales de Kohn-Sham se construye una nueva densidad.
- f. Se compara la densidad obtenida con la densidad inicial. Si hay coincidencia se ha hallado la densidad verdadera. De lo contrario se repite el ciclo auto-consistente.
- g. Se halla la energía total, pues ésta es un funcional de la densidad.

4.3. Población y muestra

Las muestras son Fe, V, y FeV en las estructuras B2, B32, y D03. Todos estos sistemas fueron generados en la computadora, para cada uno de los compuestos indicados.

4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Para la realización de este trabajo se utilizó el código WIEN2k y las siguientes herramientas de este:

STRUCTGen genera la estructura cuando se introducen los datos de ésta (tipo de red, tamaño de los parámetros de red, número atómico, posiciones de los átomos en la estructura)

x nn: calcula los vecinos más cercanos hasta una distancia específica para comprobar que los radios de Muffin-Tin no se superpongan.

instgen_lapw: genera un archivo case. Inst y se define la polarización de cada átomo

x lstart: genera las densidades atómicas, se escoge el potencial de exchange-correlation deseado y la energía de corte.

x kgen: genera puntos k en la zona de Brillouin

x dstart: genera la primera densidad para el ciclo auto consistente por medio de superposición de las densidades atómicas generadas con **lstart**.

Run SCF: empieza el ciclo auto consistente

LAPW0: genera el potencial a partir de la densidad

LAPW1: calcula las bandas de valencia (eigenvalores y eigenvectores)

LAPW2: computa las densidades de valencia para eigenvectores

LCORE: computa los estados de *core* y densidades

MIXER: mezcla las densidades *input* y *output*

El archivo SCF generado luego de varios ciclos auto-consistentes hasta alcanzar la convergencia contiene la energía total.

4.5. Procedimiento de recolección de datos

El tipo de estructura, los números atómicos y las posiciones de cada átomo en la estructura se introducen en la interface *STRUCTGen* del código WIEN2k, y son todo lo que se necesita para que el código comience el ciclo auto-consistente que arroja la energía total del sistema en particular.

4.6. Procesamiento estadístico y análisis de datos

No se requiere debido a la naturaleza de la investigación

CAPÍTULO V

RESULTADOS

5.1. Energías Totales

Las energías totales halladas al resolver la ecuación de Schrödinger, para cada uno de los sistemas Fe-V, usando la teoría funcional de la densidad, con la aproximación GGA [22] para el potencial de *exchange-correlation* son:

Tabla N° 5.1

ENERGÍAS TOTALES DE LOS SISTEMAS Fe-V

Sistema	Energía Total (Ry)
Fe	-2545.5952
V	-1898.646
B2	-4444.2807
B32	-8888.5576
Fe3V	-9535.5260
FeV3	-8241.5994

5.2. Parámetros de red

Parámetros de red optimizados, a partir de los datos de energías totales. Para cada uno de los sistemas, se escogió aquel parámetro asociado a la mínima energía. Las figuras de optimización para cada sistema están en el ANEXO 4. Se puede apreciar que el error respecto de valor experimental [2] para el Fe y V es bajo

Tabla N° 5.2

PARÁMETROS DE RED DE LOS SISTEMAS Fe-V

Sistema	Parámetro de red (Bohr)	Experimental	Error
Fe	5.3618	5.4235	1.13%
V	5.6701	5.7258	0.97%
B2	5.4545	No disponible	-
B32	10.9136	No disponible	-
Fe3V	10.8026	No disponible	-
FeV3	11.0304	No disponible	-

5.3. Energías de cohesión

Energía necesaria para romper todos los enlaces entre los componentes del sistema.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cohe}}(\text{B2}) &= E_{\text{T}}(\text{B2}) - E_{\text{ato}}^{\text{BCC}}(\text{Fe}) - E_{\text{ato}}^{\text{BCC}}(\text{V}) \\
 &= -4444.2807 - (-2545.5952) - (-1898.646) = -0.0395 \text{ Ry} \\
 &= -0.537 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cohe}}(\text{B32}) &= E_{\text{T}}(\text{B32}) - 2E_{\text{ato}}^{\text{BCC}}(\text{Fe}) - 2E_{\text{ato}}^{\text{BCC}}(\text{V}) \\
 &= -8888.5576 - 2(-2545.5952) - 2(-1898.646) \\
 &= -0.0752 \text{ Ry} = -1.023 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cohe}}(\text{Fe3V}) &= E_{\text{T}}(\text{Fe3V}) - 3E_{\text{ato}}^{\text{BCC}}(\text{Fe}) - E_{\text{ato}}^{\text{BCC}}(\text{V}) \\
 &= -9535.5260 - 3(-2545.5952) - (-1898.646) \\
 &= -0.0944 \text{ Ry} = -1.284 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{\text{cohe}}(\text{FeV3}) &= E_{\text{T}}(\text{FeV3}) - E_{\text{ato}}^{\text{BCC}}(\text{Fe}) - 3E_{\text{ato}}^{\text{BCC}}(\text{V}) \\
&= -8241.5994 - (-2545.5952) - 3(-1898.646) \\
&= -0.0662 \text{ Ry} = -0.900 \text{ eV}
\end{aligned}$$

Tabla N° 5.3

ENERGÍAS DE COHESIÓN

Sistema	Energía de cohesión (Ry)
B2	-0.0395
B32	-0.0752
Fe3V	-0.0944
FeV3	-0.0662

5.4. Momentos magnéticos

Tabla N° 5.4

MOMENTOS MAGNÉTICOS DEL SISTEMA Fe-V

Sistema		MM $\left(\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}\right)$	Observaciones
Fe	Intersticial	-0.05251	
	Átomo 1: Fe	2.23232	
	Celda	2.17981	
V	Intersticial	0.00474	
	Átomo 1: V	0.01713	
	Celda	0.02187	
B2	Intersticial	-0.10637	El V reduce el carácter magnético
	Átomo 1: Fe	1.14877	
	Átomo 2: V	-0.19980	
	Celda	0.84260	
B32	Intersticial	-0.29023	El V reduce el carácter magnético
	Átomo 1: Fe1	1.66234	
	Átomo 2: Fe2	1.66279	
	Átomo 3: V1	-0.43320	
	Átomo 4: V2	-0.43291	
	Celda	2.16879	
Fe3V	Intersticial	-0.29152	El V reduce el carácter magnético
	Átomo 1: Fe1	2.47905	
	Átomo 2: V	-0.71959	
	Átomo 3: Fe2	1.71804	
	Celda	4.90402	
FeV3	Intersticial	-0.01058	El momento magnético del Fe se ha reducido notablemente
	Átomo 1: V1	0.01071	
	Átomo 2: V2	-0.01037	
	Átomo 3: Fe	0.02041	
	Celda	-0.00020	

5.5. Módulos de compresibilidad

Módulo de compresibilidad de los sistemas en la tabla, que mide su resistencia a la compresión uniforme y, por tanto, indica el aumento de presión requerido para causar una disminución unitaria de volumen dada.

Tabla N° 5.5

MÓDULOS DE COMPRESIBILIDAD DE LOS SISTEMAS Fe-V

Sistema	Módulo de Compresibilidad (GPa)
Fe	191.133
V	201.83
B2	189.58
B32	190.3059
Fe3V	192.6618
FeV3	212.1276

5.6. Densidades de estado y estructura de bandas

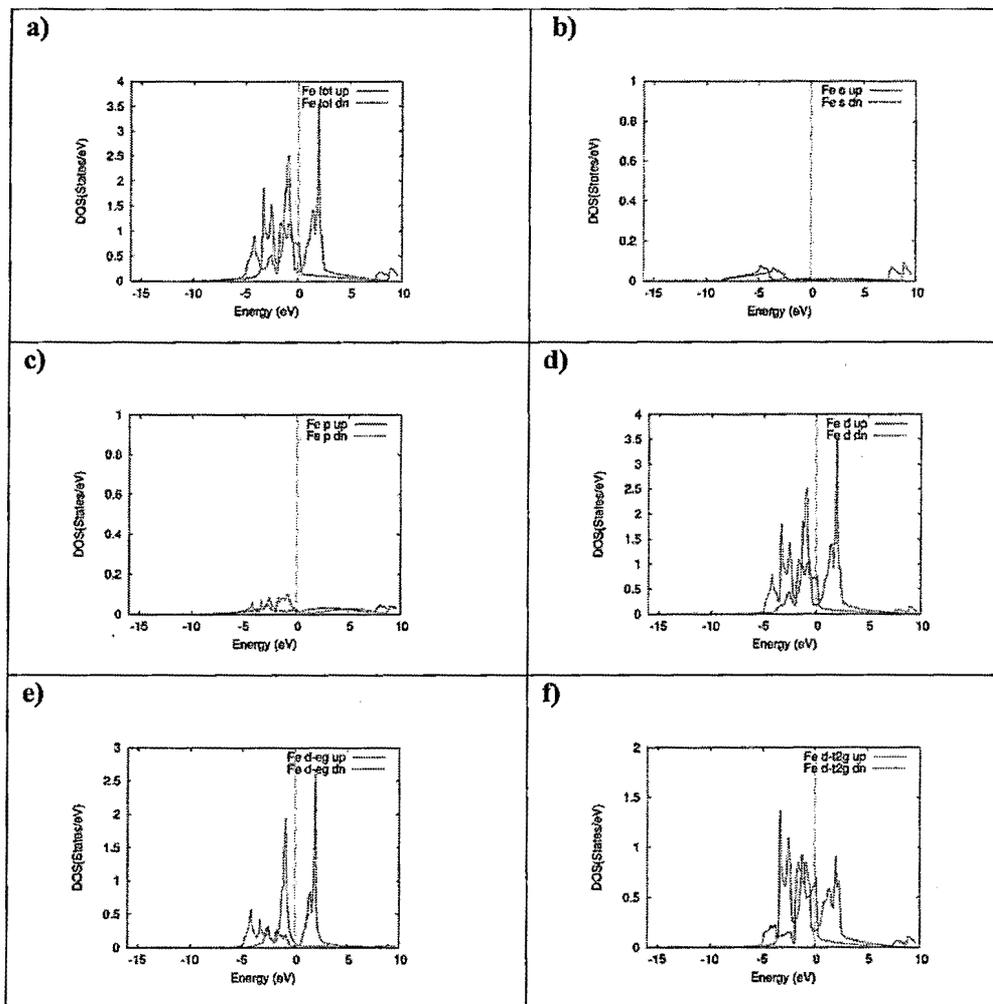
Densidad de estados (DOS) de los sistemas mencionados anteriormente. Estas gráficas caracterizan el número existente de estados por cada intervalo de energía.

El “cero” en el eje horizontal indica la energía de Fermi. El eje horizontal se debe entender como la energía respecto de la energía de Fermi: $E - E_F$.

5.6.1 DOS del “Fe”

Fig. N° 5.1

DOS DEL FIERRO (Fe)



5.6.2. Estructura de Bandas del Fe

Estructura electrónica del Fe, como una estructura de bandas electrónicas, o simplemente estructura de bandas de energía. La teoría se basa en el hecho de que en una molécula los orbitales de un átomo se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares. Para este y los otros sistemas el “cero” indican la energía de Fermi. Las líneas continuas indican estados disponibles en las direcciones especiales de la IBZ.

Fig. N° 5.2
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN DOWN* DEL FIERRO (Fe)

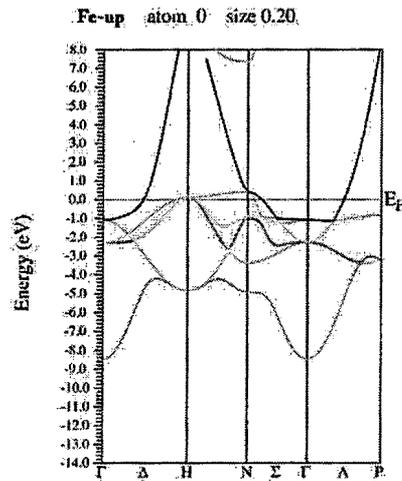
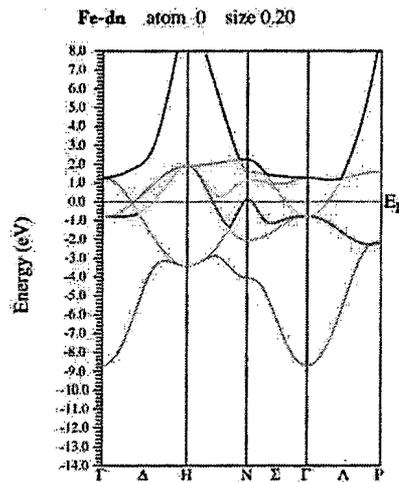
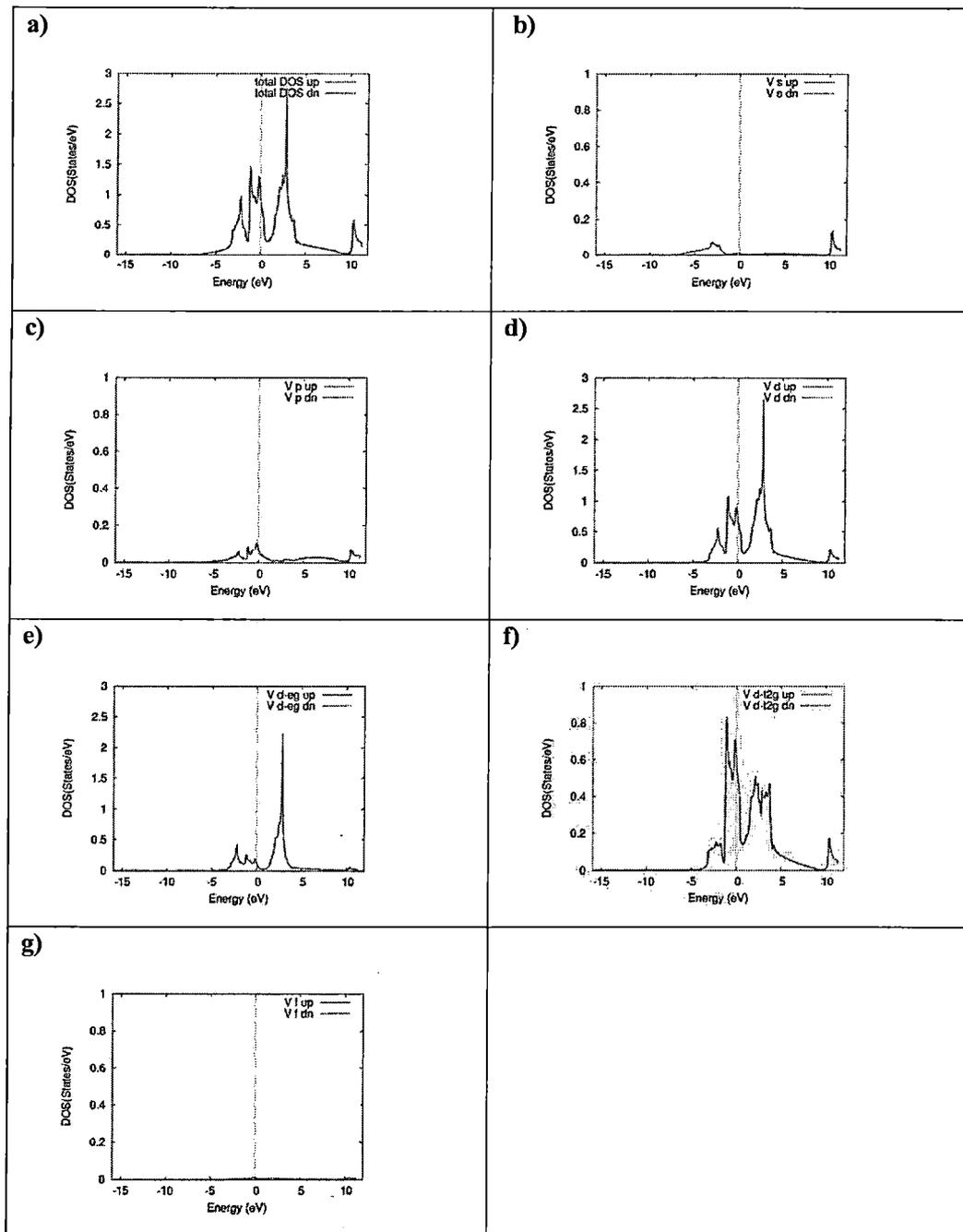


Fig. N° 5.3
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN UP* DEL FIERRO (Fe)



5.6.3. DOS de "V"

Fig. N° 5.4



5.6.4. Estructura de Bandas del V

Fig. N° 5.5
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN DOWN* DEL
VANADIO (V)

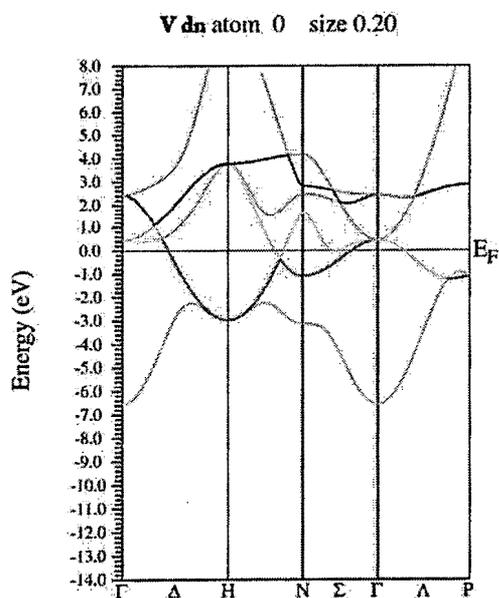
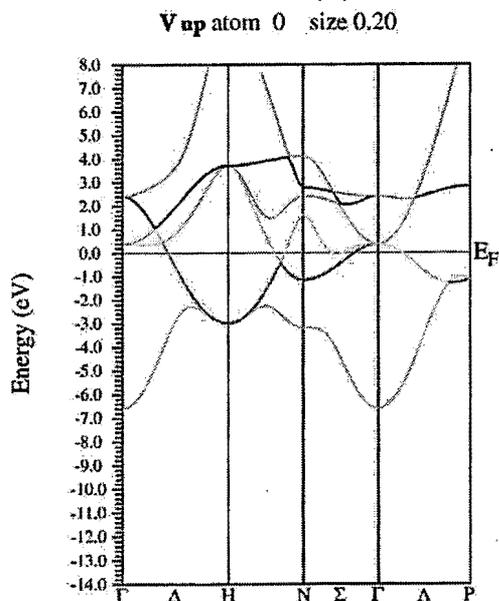
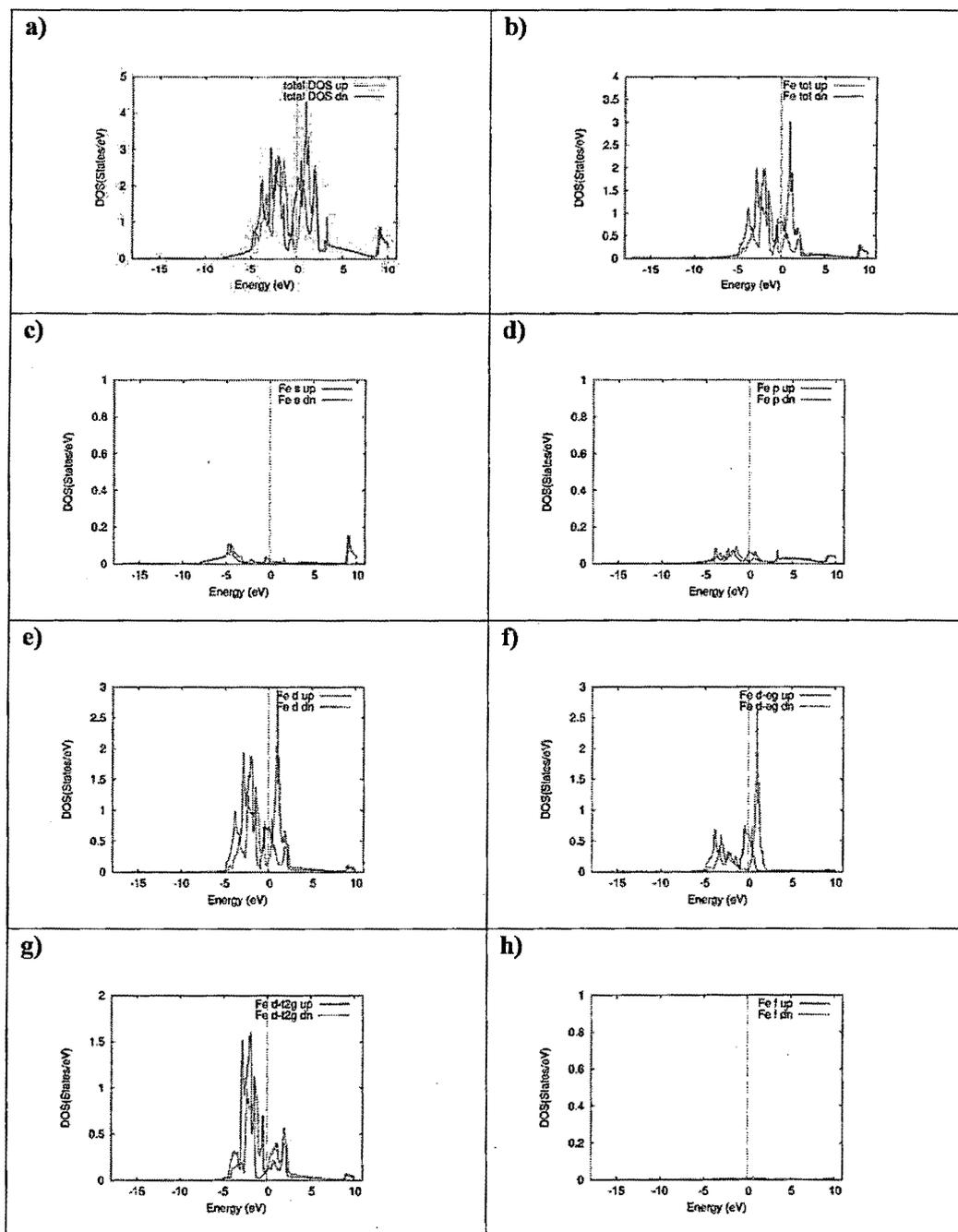


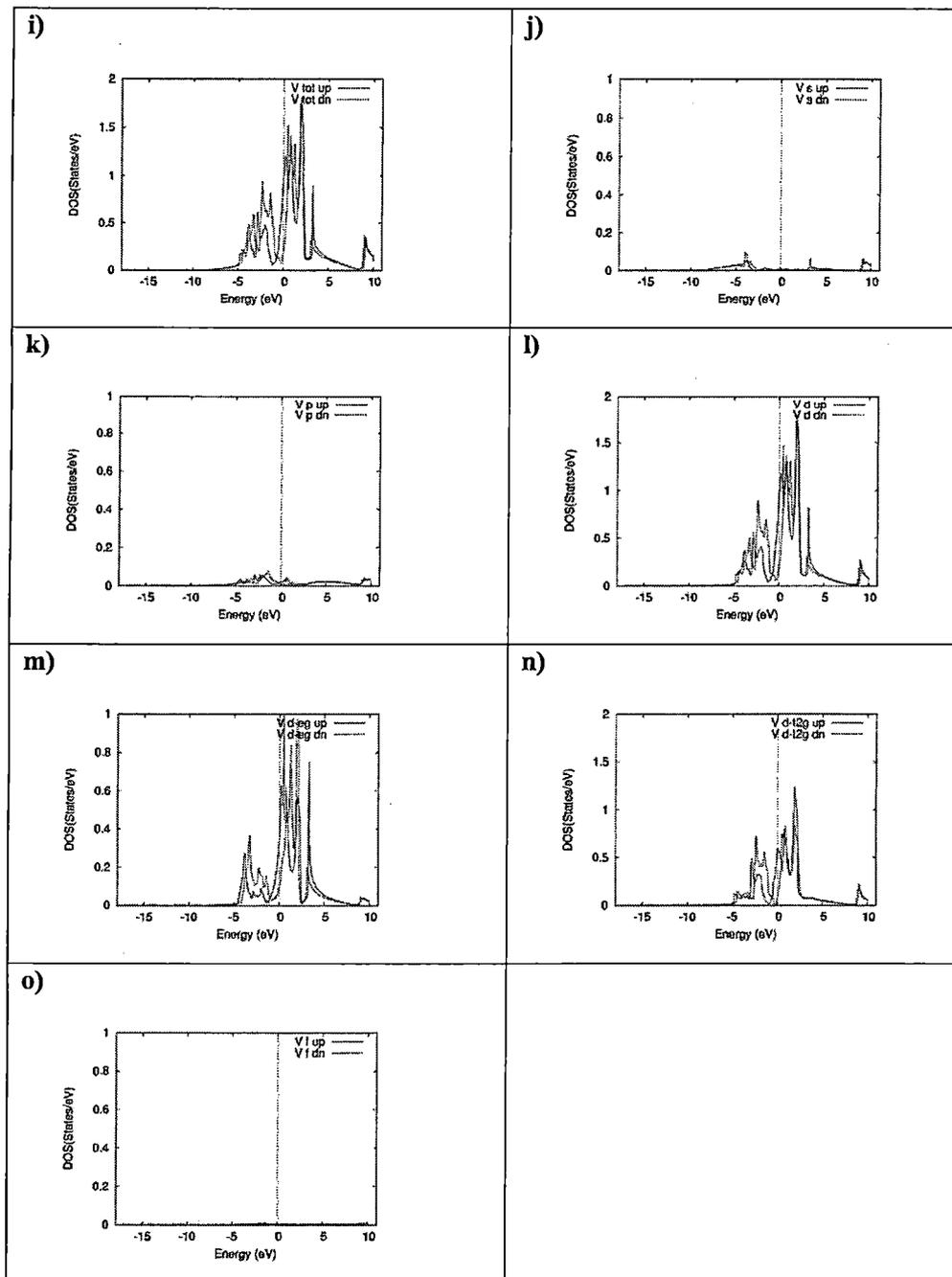
Fig. N° 5.6
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN UP* DEL
VANADIO (V)



5.6.5. DOS de "B2"

Fig. N° 5.7





5.6.6. Estructura de Bandas de B2

Fig. N° 5.8
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN DOWN* DE B2

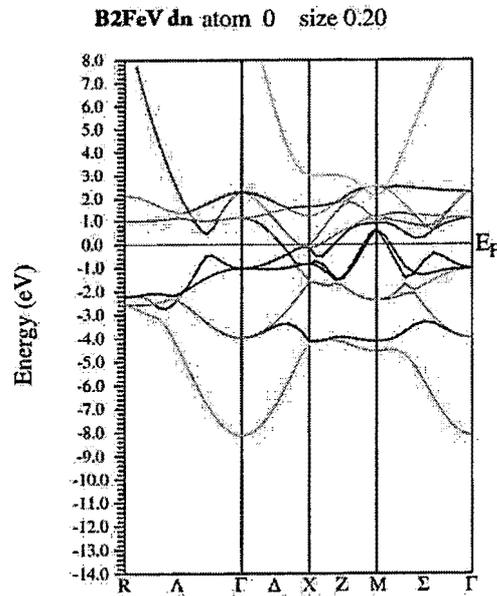
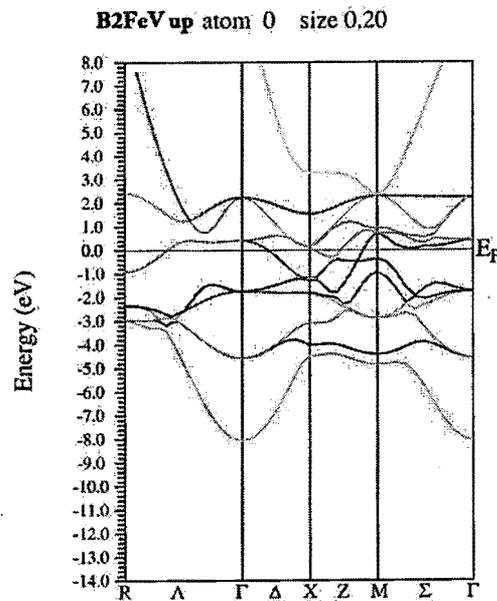
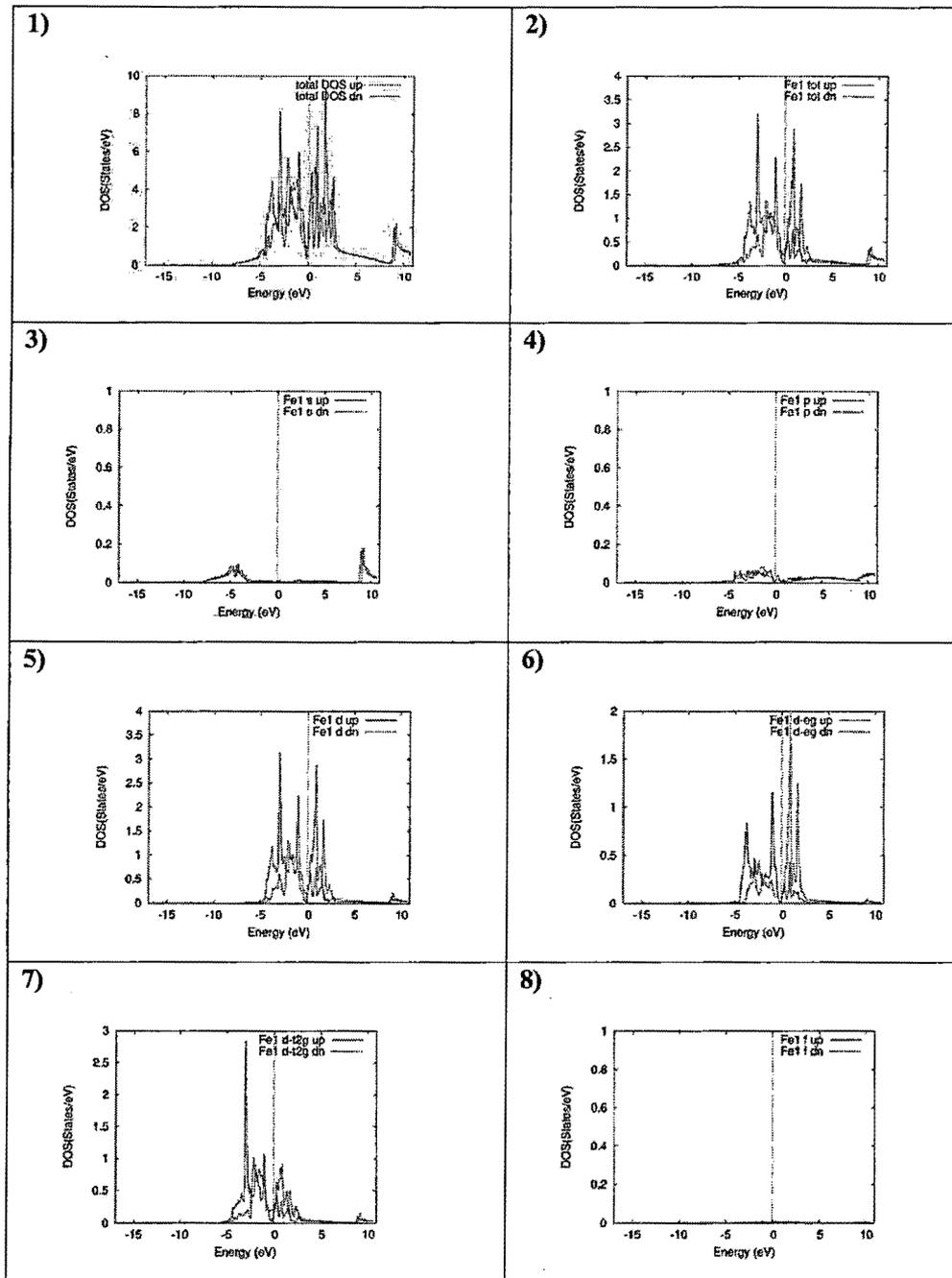


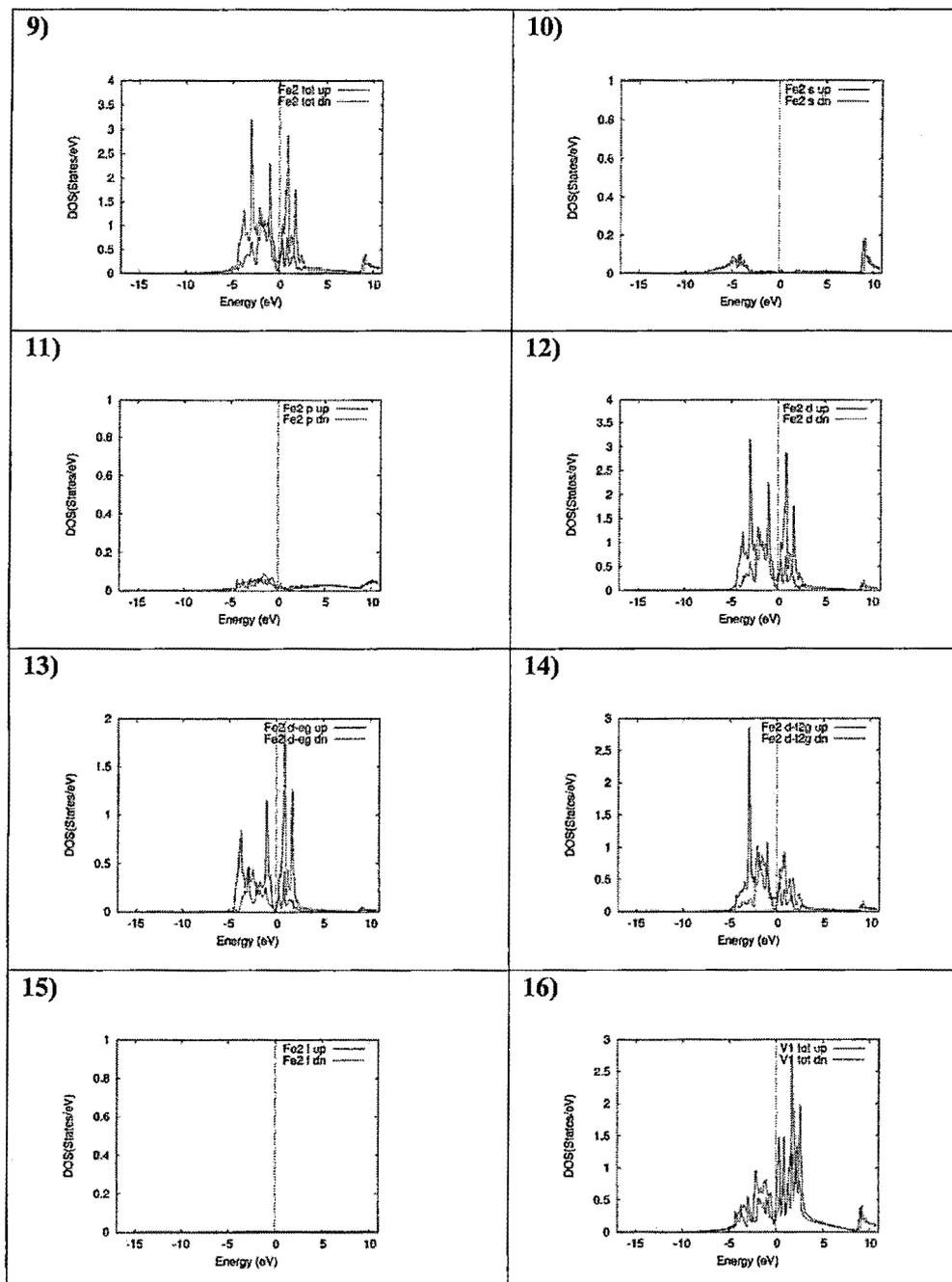
Fig. N° 5.9
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN UP* DE B2

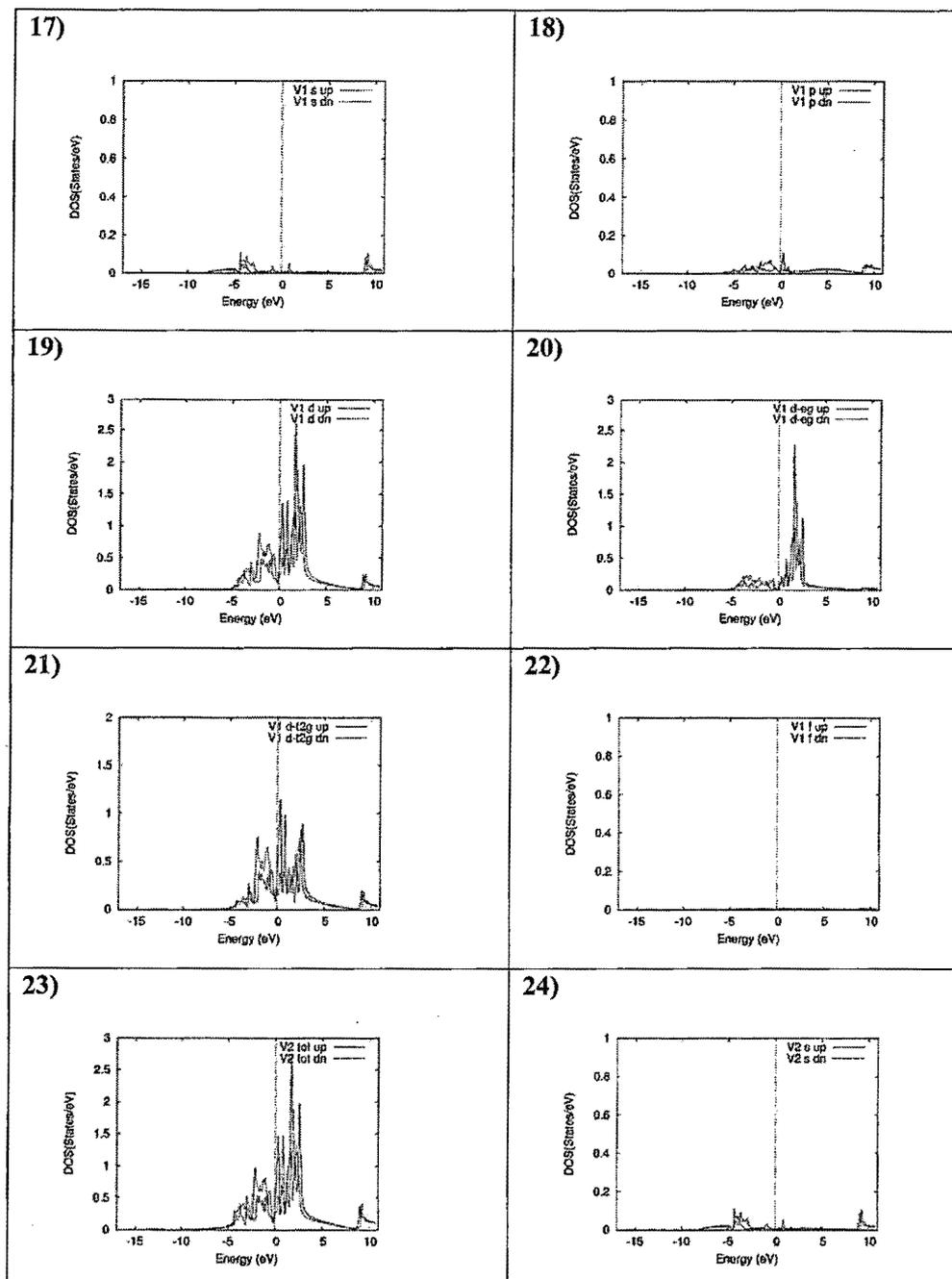


5.6.7. DOS de "B32"

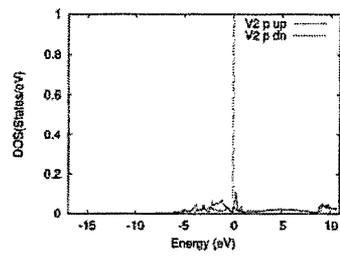
Fig. N° 5.10



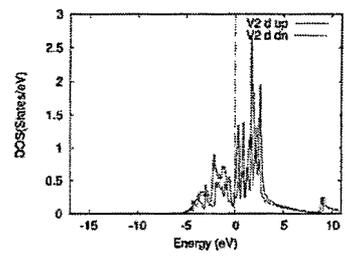




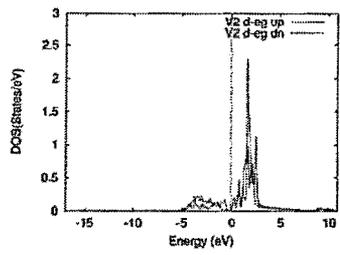
25)



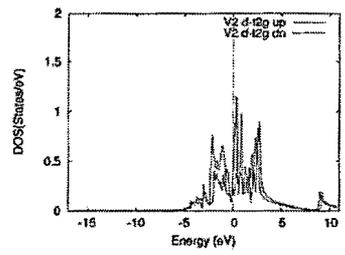
26)



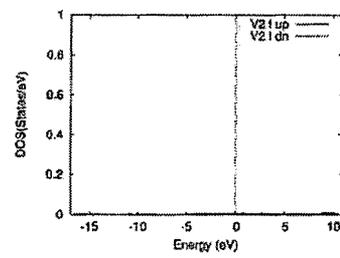
27)



28)



29)



5.6.8. Estructura de bandas de B32

Fig. N° 5.11
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN DOWN* DE B32

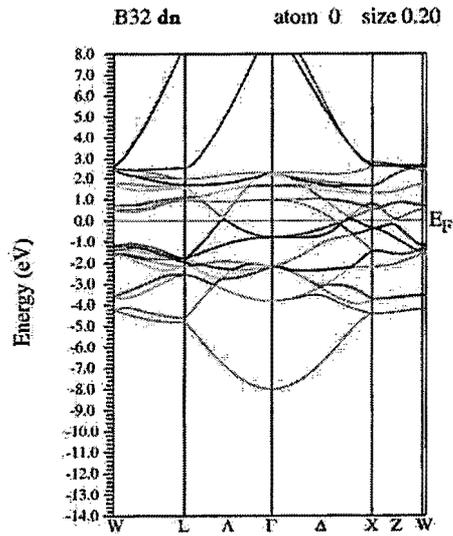
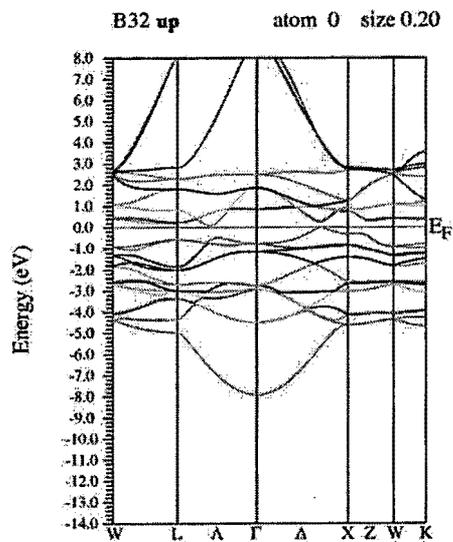
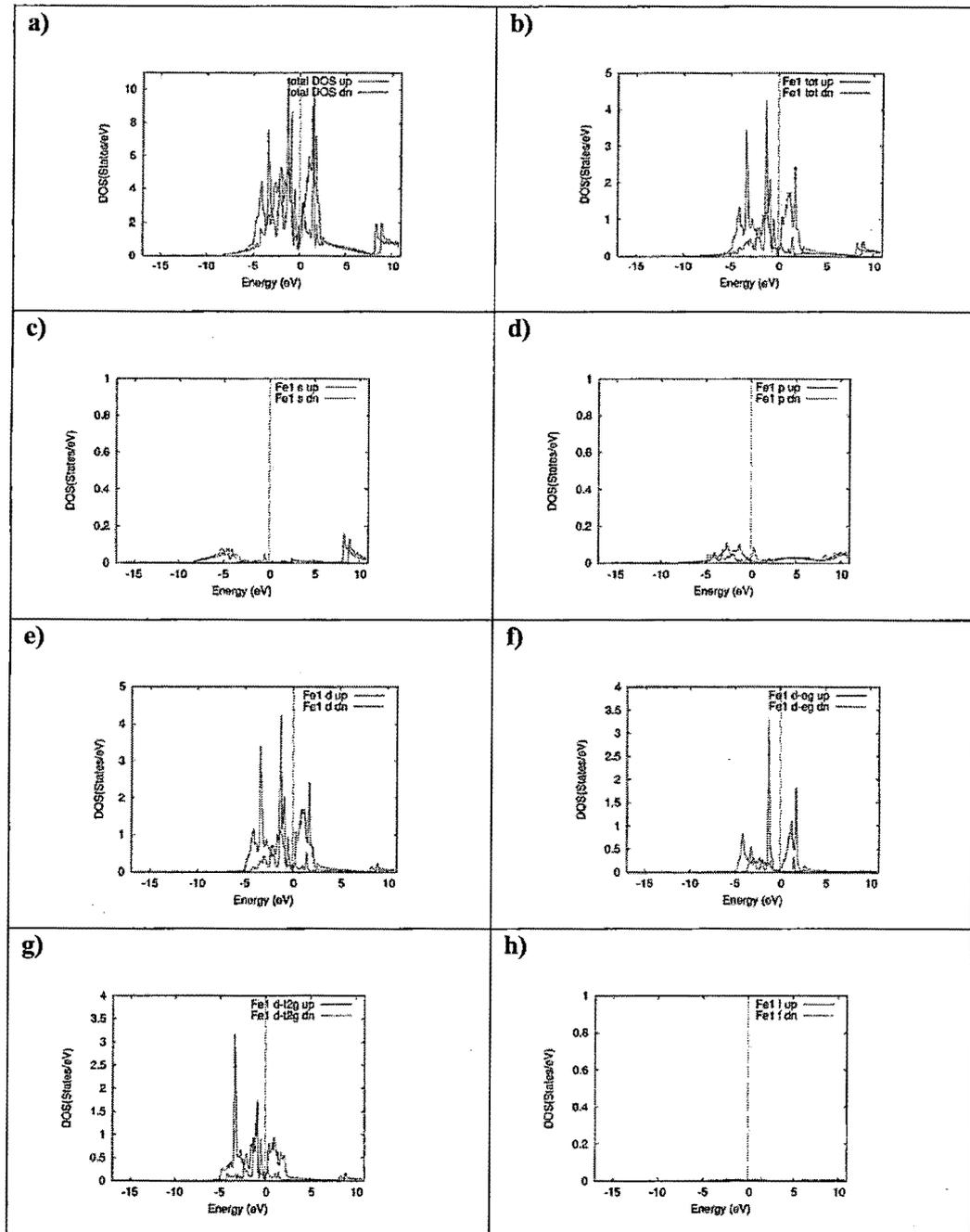


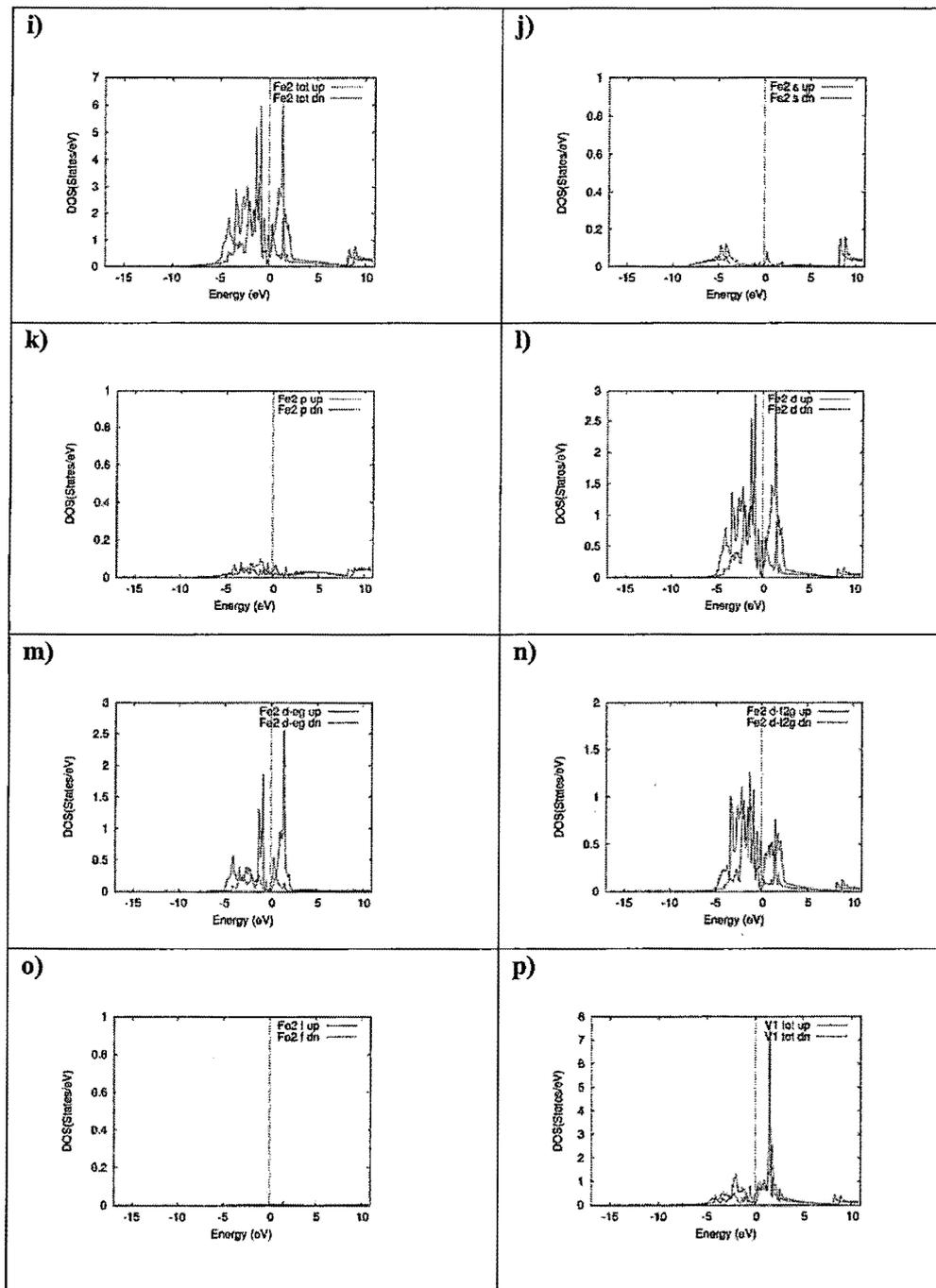
Fig. N° 5.12
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN UP* DE B32

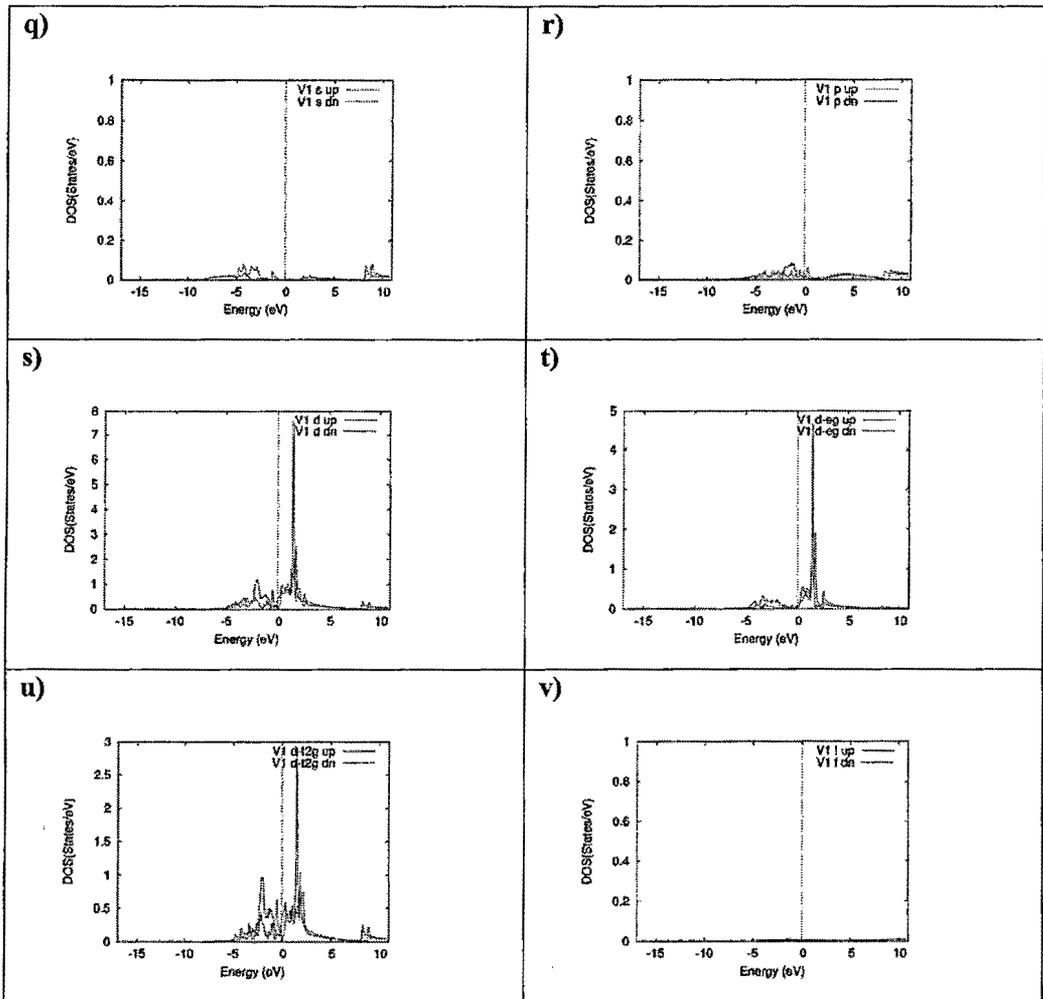


5.6.9. DOS de "Fe3V"

Fig. N° 5.13







5.6.10. Estructura de Bandas de Fe3V

Fig. N° 5.14
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN DOWN* DE
Fe3V

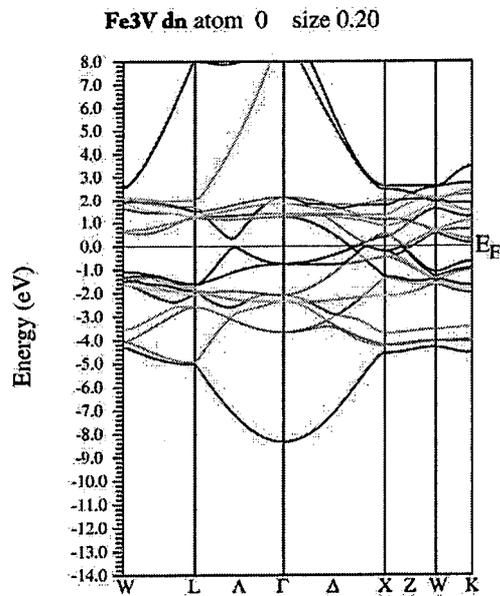
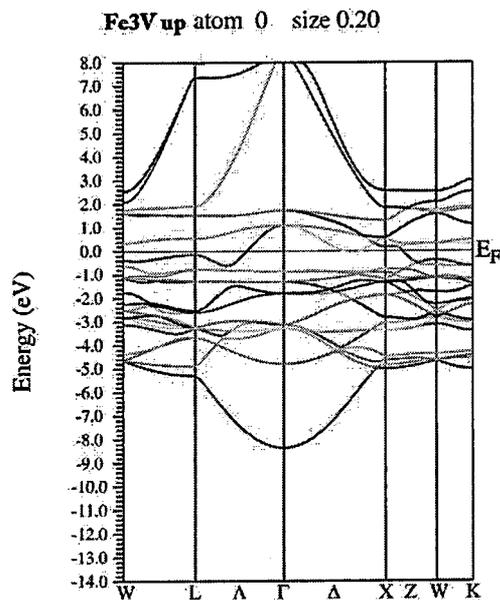
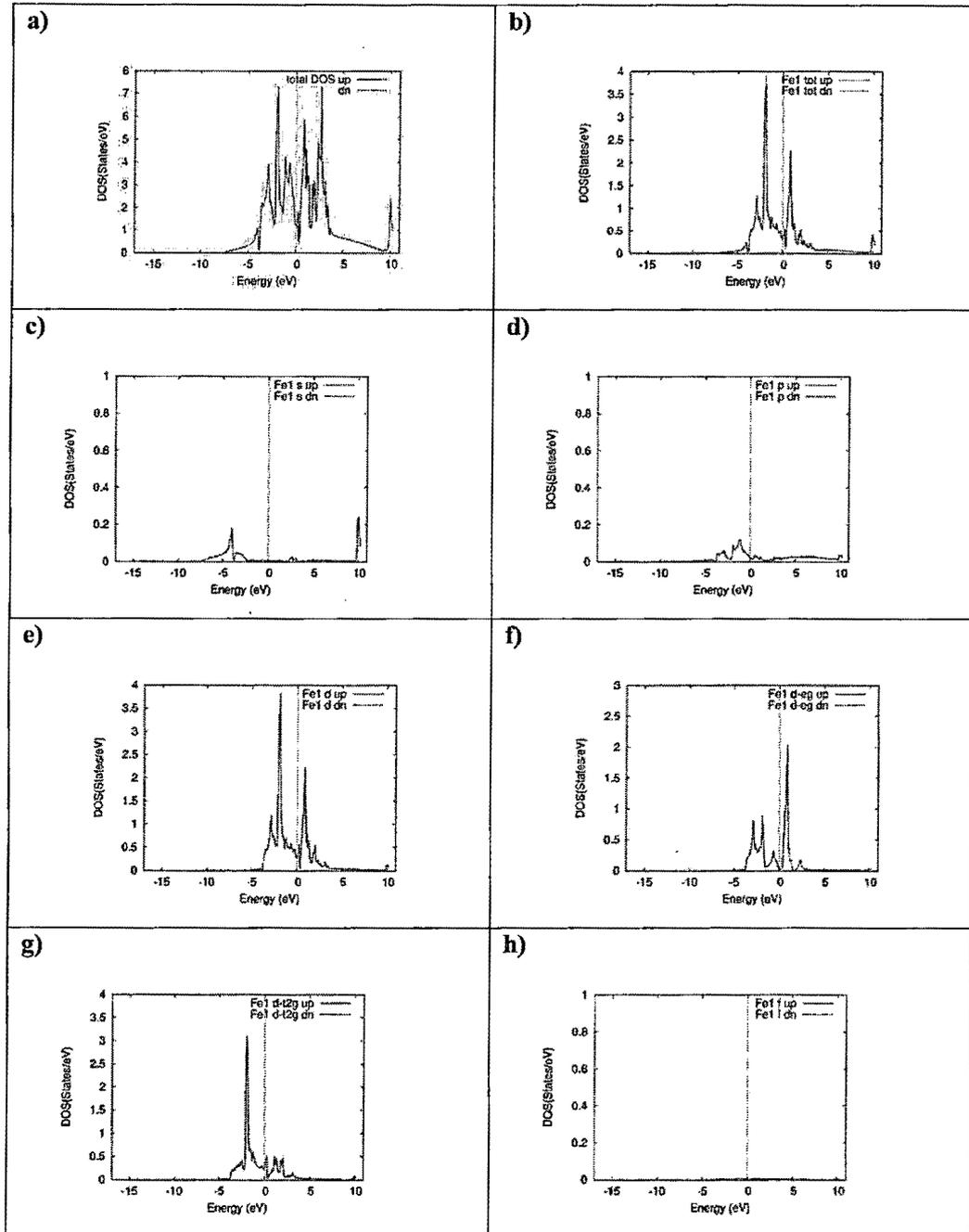


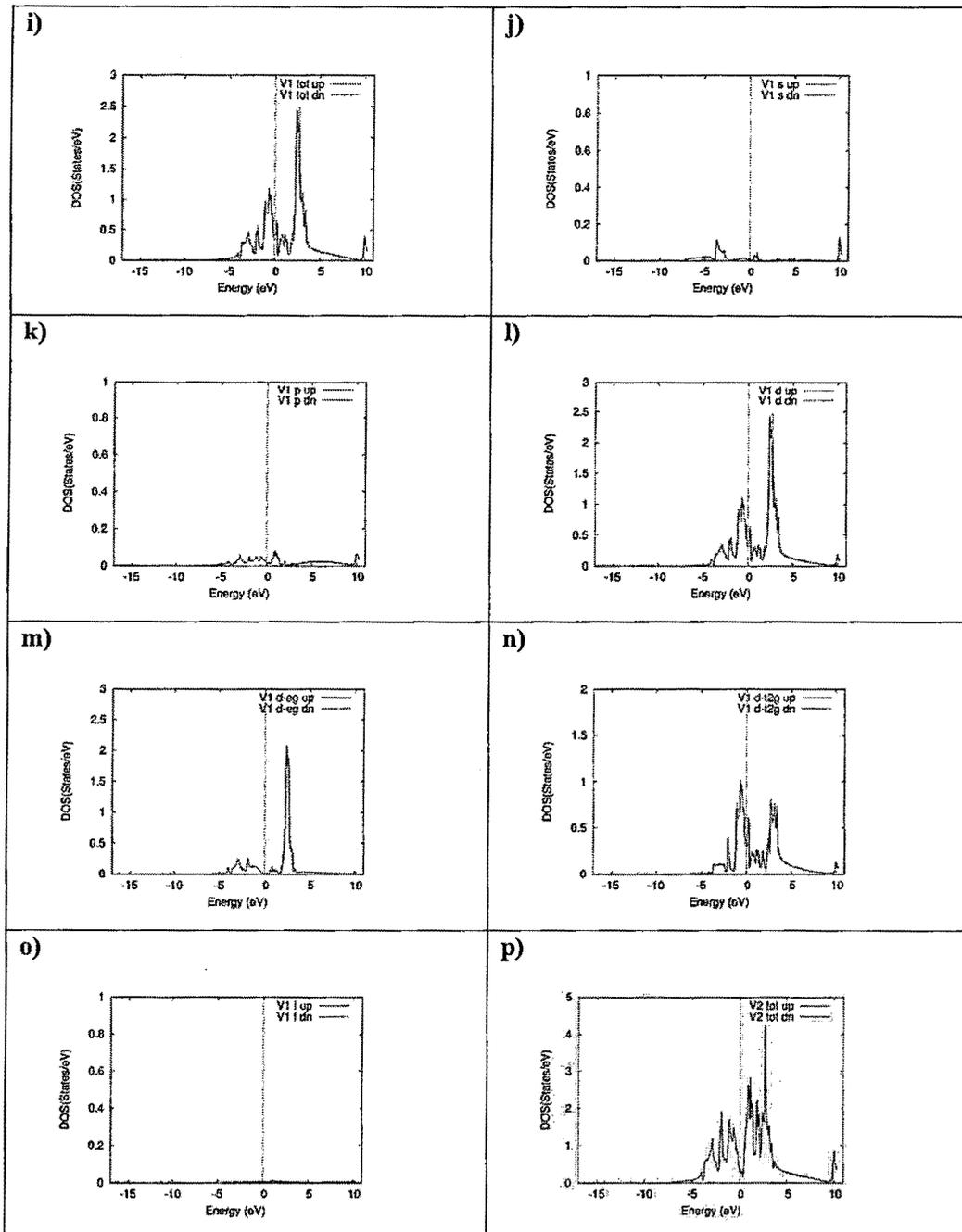
Fig. N° 5.15
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN UP* DE Fe3V

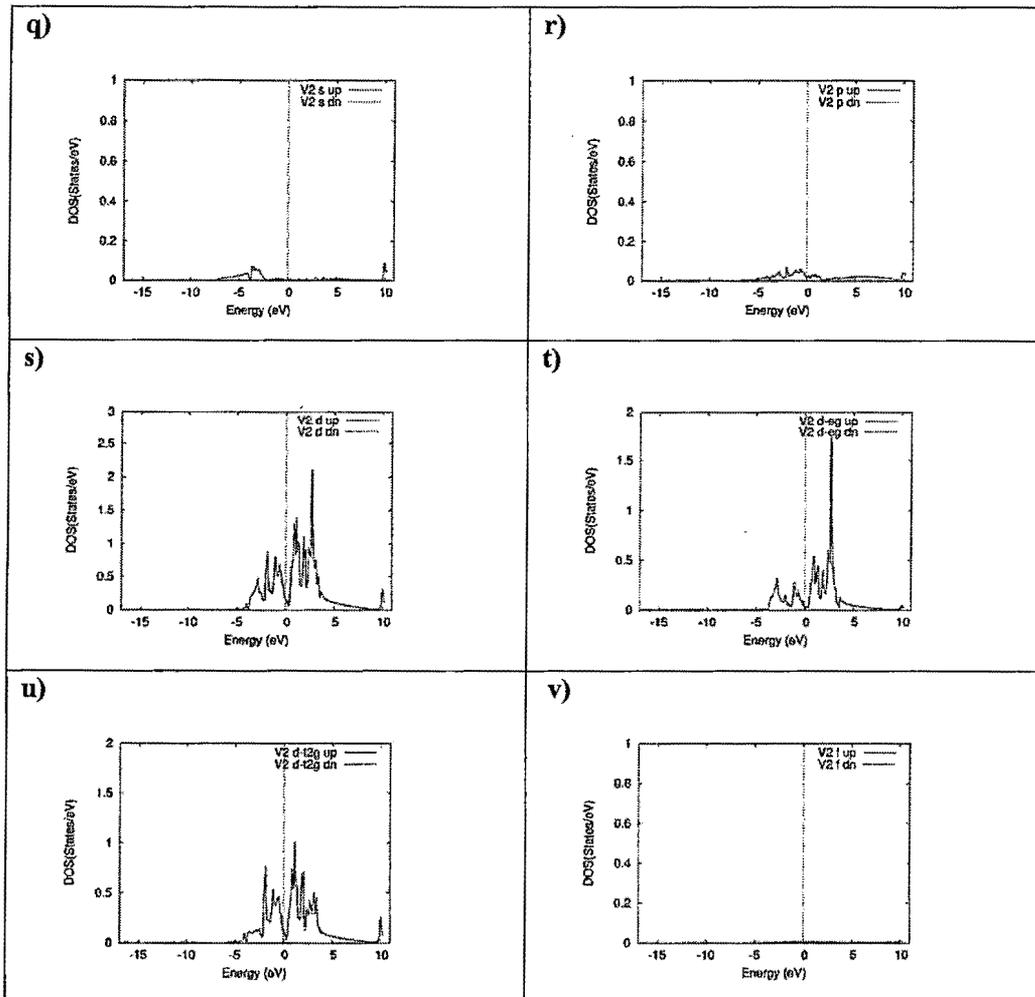


5.6.11. DOS de "FeV3"

Fig. N° 5.16







5.6.12. Estructura de Bandas de FeV3

Fig. N° 5.17
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN DOWN* DE FeV3

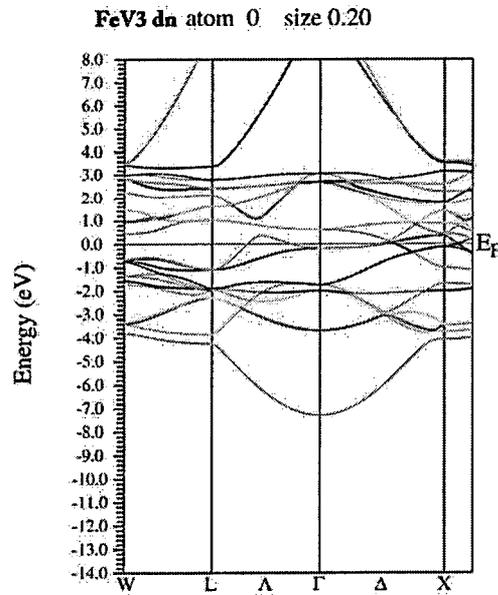
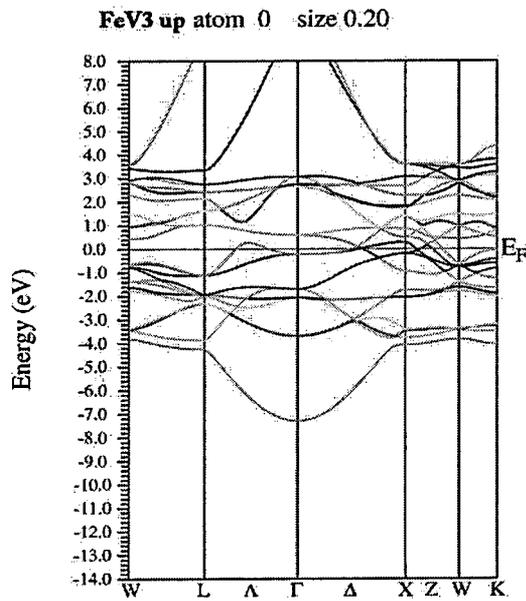


Fig. N° 5.18
ESTRUCTURA DE BANDAS PARA ELECTRONES CON *SPIN UP* DE FeV3



CAPÍTULO VI

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contrastación de hipótesis con los resultados

- a) La presencia del V disminuye el carácter magnético del Fe en FeV3 en 99% y la presencia predominante del Fe aumenta el carácter magnético de la celda en Fe3V respecto de B32 en 26.11%. Estos porcentajes se obtienen a partir de la Tabla. 5.4. con las fórmulas $\left(\frac{|\mu_{Fe}-\mu_{FeV3}|}{\mu_{Fe}}\right) \times 100\%$ y $\left(\frac{|\mu_{Fe3V}-\mu_{B32}|}{\mu_{B32}}\right) \times 100\%$. Donde μ_{Fe} es el momento magnético del Hierro (Fe), μ_{FeV3} es el momento magnético de FeV3, μ_{B32} es el momento magnético de B32 y μ_{Fe3V} es el momento magnético de Fe3V.
- b) Se nota la presencia del V en la estructura con mayor módulo de compresibilidad (FeV3). Se aprecia una diferencia de 11.46 % respecto de B32. Este porcentaje se obtiene a partir de la Tabla.5.5 usando la fórmula $\left(\frac{|B_{FeV3}-B_{B32}|}{B_{B32}}\right) \times 100\%$. Donde B_{FeV3} es el módulo de compresibilidad de FeV3 y B_{B32} es el módulo de compresibilidad de B32.
- c) Cuando las DOS de *spin up* y *down* se superponen casi por completo no hay carácter magnético y cuando la superposición es imperfecta el carácter magnético es notable. Esto se observa en Fig. 5.1 y Fig. 5.16.
- d) Las estructuras de banda nos muestran que si bien hay *gaps* en diferentes direcciones en todas las estructuras, la superposición de bandas disponibles en las otras direcciones nos permite considerar a todas las fases del sistema FeV como metales. Esto se observa en Fig. 5.2 y Fig. 5.5.

- e) Las estructuras de bandas revelan que las fases: Fe, V, y B2 (Figs. 5.2, 5.5, 5.8) tienen un carácter metálico menor a los de B32, Fe3V, y FeV3. (Figs. 5.11, 5.14, 5.17). Esto se aprecia por la mayor cantidad de líneas en la estructura, lo que significa mayor cantidad de estados disponibles.

6.2. Contrastación de resultados con otros estudios similares

- a) F. Litimein, R. Khenata, Sanjeev K. Gupta, G. Murtaza, Ali. H. Reshak, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, Masood Yousaf, y Prafulla K. Jha (2014) realizan cálculos ab initio usando FPLAPW con la aproximación de densidad local (LDA) implementada en el código WIEN2k para las fases ortorrómbica (α) y triclinica (β) de $BiNbO_4$. Se usó el potencial de exchange modificado de Becke-Johnson (mBJ)-LDA para mejorar las propiedades electrónicas. Los parámetros de red calculados para ambas estructuras usando LDA están en buen acuerdo con los valores experimentales, del mismo modo que en esta investigación donde en lugar de la aproximación de densidad local (LDA) se usó la aproximación de gradiente generalizado (GGA). [23]

- b) H.A. Rahnamaye Aliaba, V. Hesam, Iftikhar Ahmad y Imad Khan, (2013) estudian los efectos de la polarización de *spin* en las propiedades electrónicas del $LaCoO_3$ y compuestos dopados ($La_{0.5}Y_{0.5}CoO_3$, $LaCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$) en la fase romboédrica, empleando el método FP-LAPW con la aproximación de gradiente generalizado (GGA+U), la misma aproximación usada en esta investigación, en el marco de la Teoría Funcional de la Densidad. Las estructuras de bandas con las densidades de estados totales y parciales revelaron que las impurezas de Y y Mn tienen un efecto significativo en las propiedades electrónicas de $LaCoO_3$. Se halló que Mn altera el comportamiento aislante del compuesto a uno medio-metálico para el estado *spin-up*. Así como el V influye en las propiedades magnéticas en la estructura FeV3 de este trabajo. [24]

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

- a) Se concluye que la estructura Fe3V tiene mayor carácter magnético y la del V es prácticamente no magnético al igual que FeV3. Siendo la diferencia de 99.55 % y 99.99% con V y FeV3, respecto de Fe3V. Esto se obtiene mediante las fórmulas $\left(\frac{|\mu_V - \mu_{Fe3V}|}{\mu_{Fe3V}}\right) \times 100\%$ y $\left(\frac{|\mu_{FeV3} - \mu_{Fe3V}|}{\mu_{Fe3V}}\right) \times 100\%$ con los datos de la Tabla 5.4. Aquí; μ_V es el momento magnético del Vanadio (V) μ_{Fe3V} es el momento magnético de Fe3V y μ_{FeV3} es el momento magnético de FeV3.
- b) Se concluye que la estructura FeV3 tiene mayor parámetro de red mientras la estructura del Fe el menor. Siendo la diferencia 105.72% respecto del Fe. Esta diferencia se obtiene con la fórmula $\left(\frac{|a_{FeV3} - a_{Fe}|}{a_{Fe}}\right) \times 100\%$ a partir de los datos de la Tabla 5.2. Aquí; a_{FeV3} es el parámetro de red de FeV3 y a_{Fe} es el parámetro de red del Hierro (Fe).
- c) Se concluye que la estructura FeV3 tiene el mayor módulo de compresibilidad mientras que la B2 el menor. Siendo la diferencia de 11.89% respecto de B2 Esto se obtiene por medio de la fórmula $\frac{|B_{FeV3} - B_{B2}|}{B_{B2}}$ con los datos de la Tabla 5.5. Aquí; B_{FeV3} es el módulo de compresibilidad de FeV3 y B_{B2} es el módulo de compresibilidad de B2.
- d) Se concluye que todas las fases del sistema FeV tienen naturaleza metálica. Esto se deduce a partir de todas las gráficas de densidad de estados.

- e) Se concluye que el V presenta naturaleza magnética en las estructuras: B2, B32, Fe3V; (Figs. 5.7.i, 5.10.16, 5.13.p) donde la presencia del Fe es considerable.

CAPÍTULO VIII

RECOMENDACIONES

- a) Se recomienda el uso de CentOS, un sistema Linux, para la instalación del código WIEN2k. Otras versiones de Linux como Ubuntu, no permiten una instalación satisfactoria.
- b) Se recomienda el uso del potencial de Exchange-Correlation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)-1997, un potencial GGA, para el ciclo auto-consistente. Potenciales LDA generan resultados muy alejados de los resultados experimentales debido a que solo aproximan una sola densidad sin tener en cuenta sus variaciones alrededor de un punto específico.

CAPÍTULO IX

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DAVID S. SHOLL. "*Density Functional Theory, a practical introduction*". Wiley, 2009
- [2] CHARLES KITTEL. "*Introduction to Solid State Physics*". Wiley, 1953
- [3] ROLF E. HUMMEL. "*Electronic properties of materials*". Springer, 2001
- [4] PARR, R.G. y YANG, W. "*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*". Oxford University Press, 1989
- [5] R.M. MARTIN, "*Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*". Cambridge University Press, 2004
- [6] S. COTTENIER, "*Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by step introduction*", Instituut voor Kern en Stralingsfysica, K.U. Leuvaen, Belgium, 2002
- [7] PINA ROMANIELLO. "*Time dependent current density functional theory for metals*". P. Romaniello. 2006
- [8] HENDRICK J. MONKHORST y HAMES D. PACK. "**Special points for Brillouin-zone integrations**", Physical Review, 1976 (B13), 5188
- [9] M.L COHEN y T.K BERGSTRESSER, "*Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures*", Phys. Rev., 1966 (14), 789
- [10] F. HERMAN y W.E. SPICER, F. Herman y W.E. Spicer, Phys. Rev. 174, 906 (1968)

- [11] R. DE. L. KRONING y W.G. PENNEY, "*Kronning-Penney Model*", Proc. Roy. Soc. London, 1931 (130), 499
- [12] F. BLOCH, "*Bloch Theorem*", Z. Phys, 1928 (208), 555-558
- [13] P.E. BLÖCHL, O. JEPSEN, y O.K. ANDERSEN, "*Improved Tetrahedron Method for Brillouin-Zone Integrations*". Phys. Rev, 1994 (B49), 16223-16225
- [14] M. METHFESSEL y A. T. PAXTON, "*High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals*". Phys. Rev. 1989 (B40), 3616-3618
- [15] LEE, C. y PARR, R.G. , "*Gaussian and other approximations to the first order density matrix of electronic systems, and the derivation of various local-density theories*". Phys. Rev. 1987 (A35), 2377-2383
- [16] HOHENBERG, P. y KHON, W., "*Inhomogeneous electron gas*", Phys. Rev. 1964 (136), 864
- [17] COPERLEY, D.M. y ALDER, B.J. "*Ground State of the electron gas by stochastic method*". Phys. Rev. Lett. 1980 (45), 566-569
- [18] VON BARTH, U. y HEDIN L., "*A local exchange-correlation potential for the spin-polarized case*". I.J. Phys , 1972 (C5), 1629-1642
- [19] GUNNARSSON, O. y LUNDQVIST, B.I., "*Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism*". Phys. Rev. 1976 (B13), 4274-4298
- [20] VOSKO, S.J., WILK, L., y NUSSAIR, M., "*Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*". Can. J. Phys. 1980 (58), 1200-1211.
- [21] TONG, B.Y. y SHAM, L.J., "*Application to self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms*". Phys. Rev. 1966 (144)

- [22] PERDEW, J.P. y YUE, W., “*Accurate and simple density functional theory for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*”. Phys. Rev. 1986 (B33), 8800-8802
- [23] F. Litimein, R. Khenata, Sanjeev K. Gupta, G. Murtaza, Ali. H. Reshake, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, Masood Yousaf, Prafulla K. Jha, “*Structural, electronic and optical properties of orthorhombic and triclinic BiNbO₄ determined via DFT calculations*”. Journal of Materials Science , 49, 7809-7818 (2014)
- [24] H.A. Rahnamaye Aliabad, V. Hesam, Iftikhar Ahmad, Imad Khan. “*Electronic band structure of LaCoO₃/Y/Mn compounds*”. Physica B: Condensed Matter, 410, 217–221, 2013

ANEXOS

ANEXO 1: Matriz de consistencia

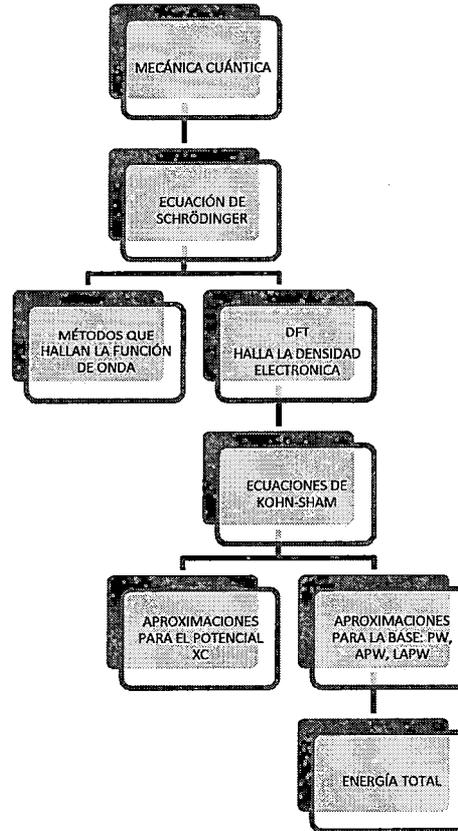
Problema	Objetivos	Hipótesis	Metodología	Población
<p>Cuando se analiza un material, en especial los compuestos intermetálicos ordenados utilizados con fines estructurales, es importante conocer propiedades como: el parámetro de red, el módulo de compresibilidad, el momento magnético, la densidad de estados y la estructura de bandas. Esta información es importante para predecir la eficiencia y utilidad del material. Por otro lado, se puede obtener estas propiedades mediante métodos experimentales, pero estos tienen un alto costo económico ya que requieren de una muestra preparada adecuadamente y de equipos sofisticados, además de la desventaja de no siempre disponer de las aleaciones que el investigador desea analizar.</p> <p>Con el desarrollo de la Mecánica Cuántica y en especial, de la ecuación</p>	<p>Objetivo General Calcular la energía total del sistema Fe-V mediante simulación computacional, utilizando un método <i>ab-initio</i> o de primeros principios.</p> <p>Objetivos Específicos 1) Calcular el parámetro de red de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃. 2) Calcular el módulo de compresibilidad de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃. 3) Calcular el momento magnético de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃. 4) Calcular la estructura de bandas de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃. 5) Calcular la densidad de estados de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃.</p>	<p>Hipótesis general</p> <p>Resolviendo la ecuación de Schrödinger con el enfoque de la Teoría Funcional de la Densidad, implementada en el código WIEN2k es posible hallar la energía total</p> <p>Hipótesis específica</p> <p>1) A partir del análisis de la energía total producida por el código WIEN2k se puede obtener propiedades tales como: parámetro de red, de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃. 2) A partir del análisis de la energía total producida por el código WIEN2k se puede obtener propiedades tales como: módulo de compresibilidad de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃.</p>	<p>Tipo de Investigación</p> <p>El presente proyecto pertenece al área de la Física Computacional, asociada a la Ciencia de los Materiales y corresponde al tipo de investigación básica.</p> <p>Método</p> <p>Simulación computacional</p> <p>Diseño de la investigación</p> <p>Se calculó cada compuesto del sistema Fe-V en la estructura BCC con el código WIEN2k-10, basado en el método <i>ab-initio</i> DFT (Teoría Funcional de la Densidad), usando la minimización de la energía total</p>	<p>Las muestras fueron generadas en la computadora, para cada uno de los compuestos indicados.</p>

<p>de Schrödinger la física tenía la potestad de decir que, al menos en principio, era posible predecir las propiedades de cualquier sistema, ya que la función de onda, solución a la ecuación de Schrödinger, contiene toda la información necesaria. Sin embargo, esto estaba muy lejos de poder realizarse en la época de Schrödinger porque los cálculos para resolver el sistema más simple, el átomo de Hidrógeno, eran de por sí extensos. Fue por esto que la Mecánica Cuántica, si bien poderosa en fundamento era inaplicable a los problemas de los sólidos, ya que estos son sistemas en extremo más complejos por la inmensa cantidad de electrones.</p> <p>Este problema fue superado con la aparición de la Teoría Funcional de la Densidad,—que con el ingenio de reemplazar un problema por otro con la misma solución, resolvió el inconveniente de muchos cuerpos. El argumento; demostrar que existe un hamiltoniano de función de onda de un cuerpo sin el elemento inconveniente, el de</p>		<p>3) A partir del análisis de la energía total producida por el código WIEN2k se puede obtener propiedades tales como: momento magnético de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃.</p> <p>4) A partir del análisis de la energía total producida por el código WIEN2k se puede obtener propiedades tales como: estructura de bandas de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃.</p> <p>5) A partir del análisis de la energía total producida por el código WIEN2k se puede obtener propiedades tales como: densidad de estados de los compuestos A2, B2, B32 y D0₃.</p>	<p>que dice que la estructura verdadera es aquella con la mínima energía. Para lo cual se siguieron las etapas:</p> <p>a) Se genera una densidad de prueba.</p> <p>b) Se utiliza esta densidad de prueba para determinar el potencial de Hartree y el potencial de <i>Exchange-Correlation</i>.</p> <p>c) Se introducen estos potenciales en el Hamiltoniano de Kohn-Sham.</p> <p>d) Se resuelve la ecuación de Kohn-Sham.</p> <p>e) Con los orbitales de Kohn-Sham se construye una nueva densidad.</p> <p>f) Se compara la densidad obtenida con la densidad inicial. Si hay coincidencia se ha hallado la densidad verdadera. De lo contrario se repite el ciclo auto-consistente.</p> <p>g) Se halla la energía total, pues</p>	
--	--	--	---	--

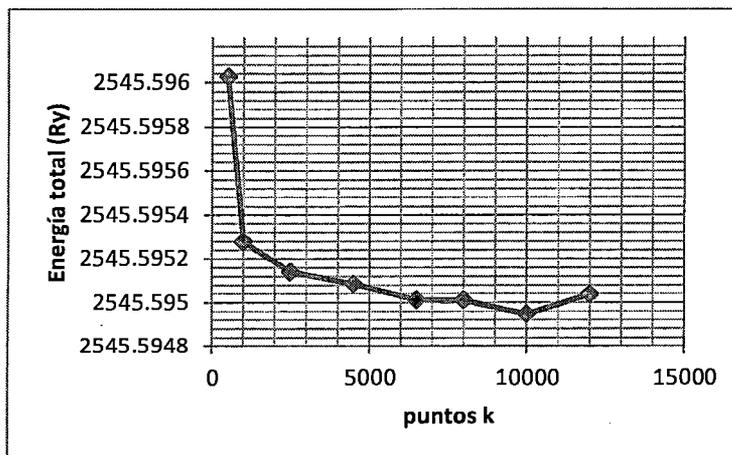
<p>interacción electrónica, que da la misma densidad de probabilidad que el problema original, y demostrar que esta densidad contiene toda la información necesaria. Esto hizo del gran problema algo manejable para las computadoras.</p> <p>En el presente trabajo de investigación pretendemos analizar los resultados de las propiedades electrónicas (el parámetro de red, el momento magnético, el módulo de comprensibilidad, la densidad de estados y las bandas de energía) de las diferentes fases del sistema Fierro-Vanadio (Fe-V), en la estructura cúbica de cuerpo centrado (BCC), obtenidos con el método ab-initio o de primeros principios llamado <i>Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave</i> (FP-LAPW) en la versión del código computacional WIEN2k-10; este método está basado en la Teoría Funcional de la Densidad y utiliza como aproximación para la base de los orbitales del hamiltoniano alterno, llamado de Kohn y Sham, las ondas planas aumentadas linealizadas.</p>			<p>ésta es un funcional de la densidad.</p>	
--	--	--	---	--

<p>Las compuestos que analizaremos del sistema Fe-V, en la estructura cúbica de cuerpo centrado, son: (a) Compuesto A2 (Fierro y Vanadio); (b) Compuesto B2 (FeV); (c) Compuesto B32 (FeV); (d) Compuesto D0₃ (Fe₃V y FeV₃).</p> <p>Formulación del problema</p> <p>En este contexto, surge la interrogante: ¿Es posible conocer la energía total de los diferentes compuestos del sistema Fe-V, en la estructura cúbica de cuerpo centrado?</p>				
---	--	--	--	--

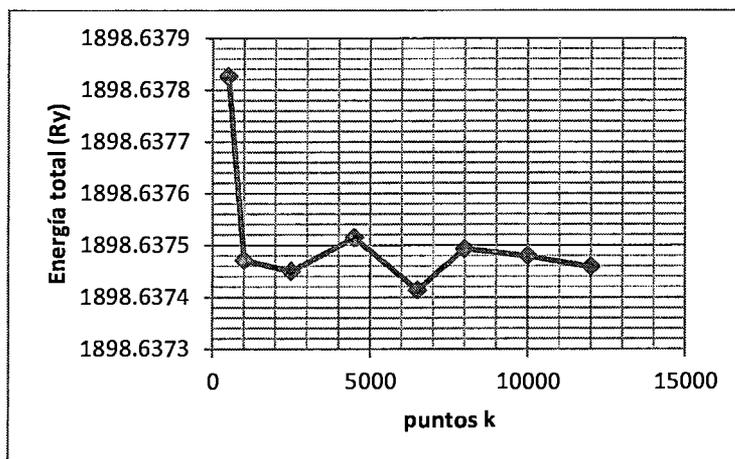
ANEXO 2: Mapa conceptual



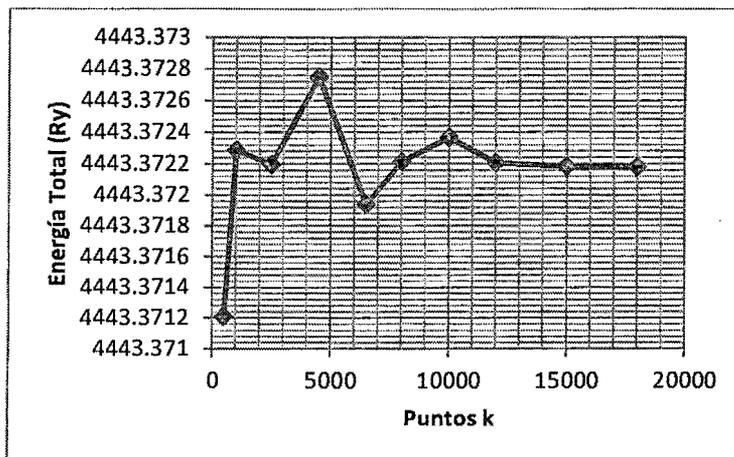
ANEXO 3: Convergencias



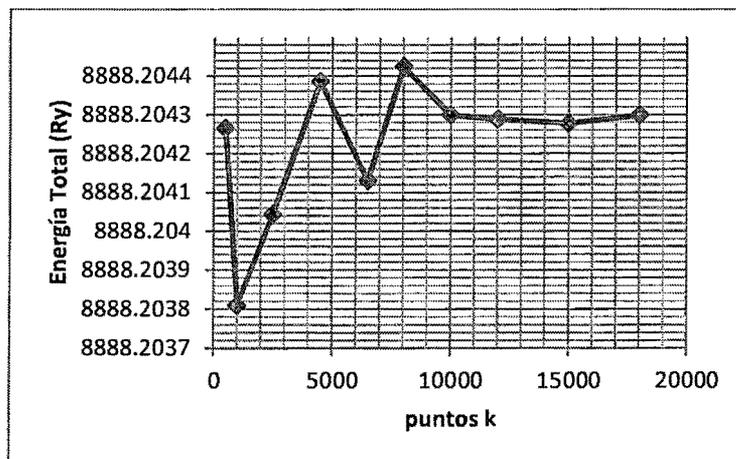
A.3.1. Convergencia de puntos k para el Fe (6 500 puntos k)



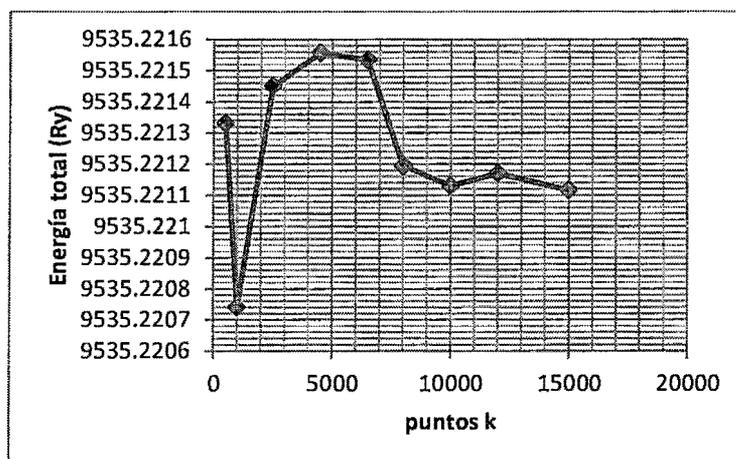
A.3.2. Convergencia de puntos para para el V (8 000 puntos k)



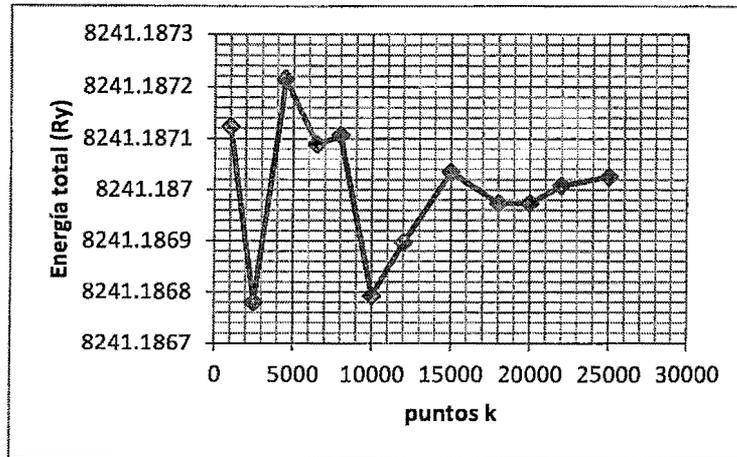
A.3.3. Convergencia de puntos k para B2 (14 000 puntos k)



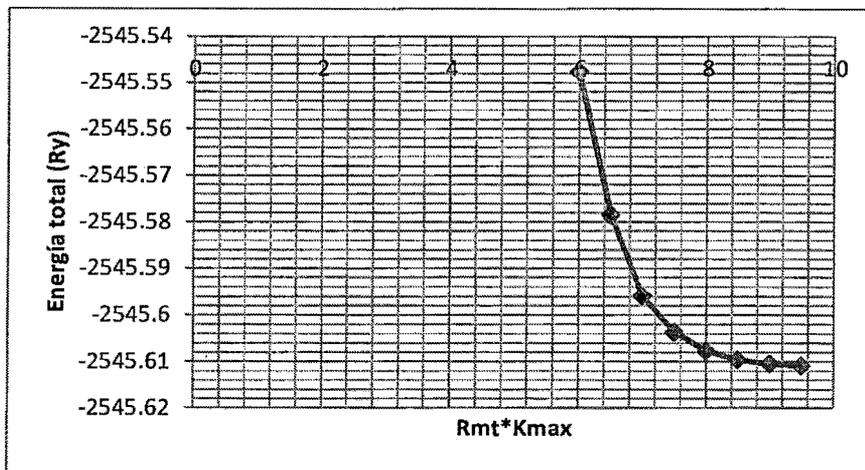
A.3.4. Convergencia de puntos k para B32 (10 000 puntos k)



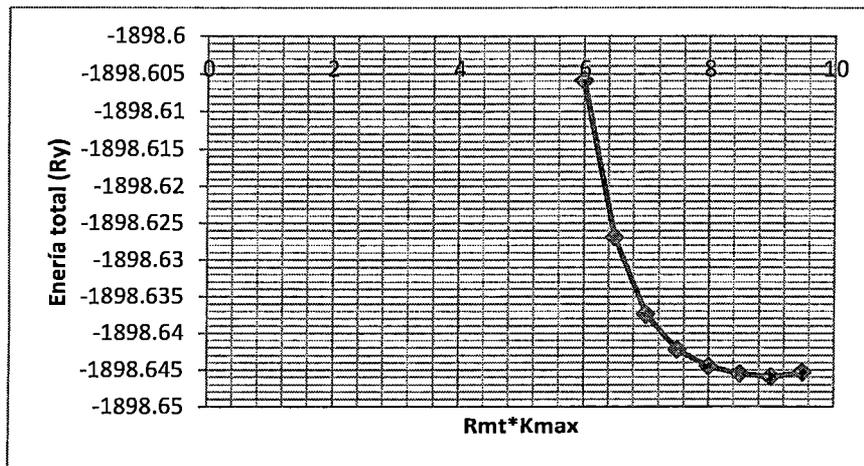
A.3.5. Convergencia de puntos k para Fe3V (8 000 puntos k)



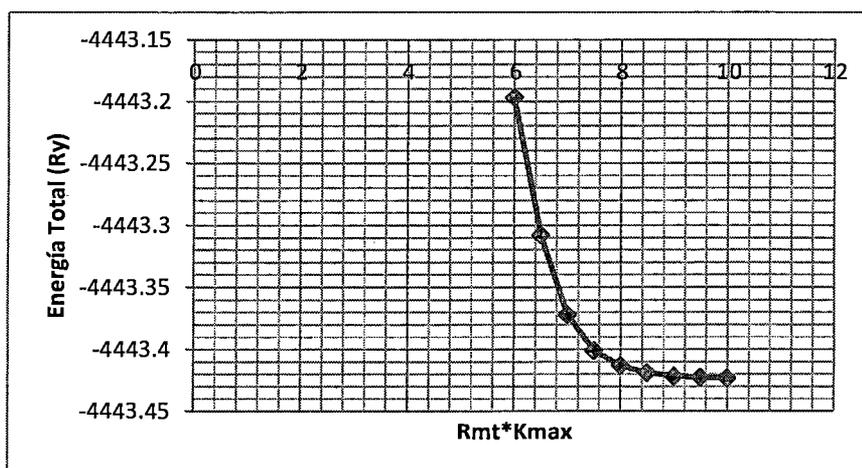
A.3.6. Convergencia de puntos k para FeV3 (18 000 puntos k)



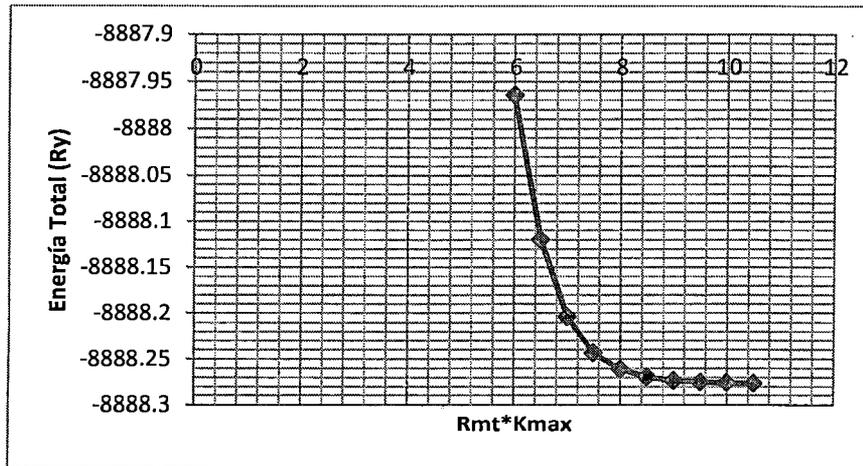
A.3.7. Convergencia Rmt*Kmax para Fe (Se usó 8.5)



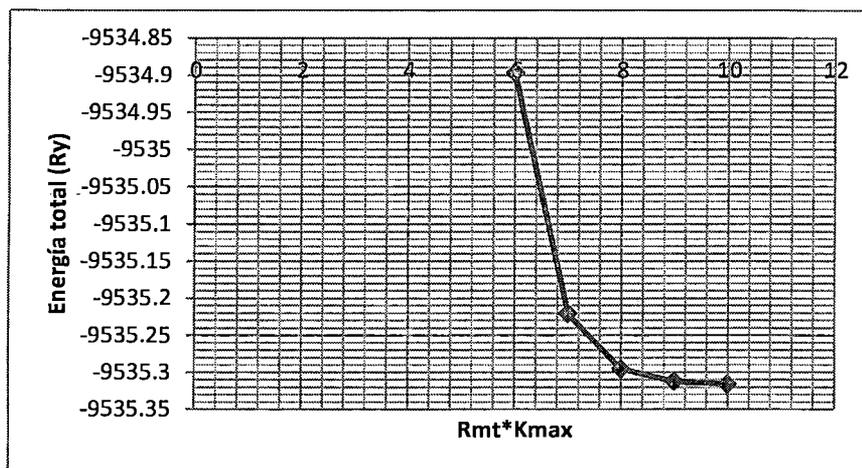
A.3.8. Convergencia Rmt*Kmax para V (Se usó 8.5)



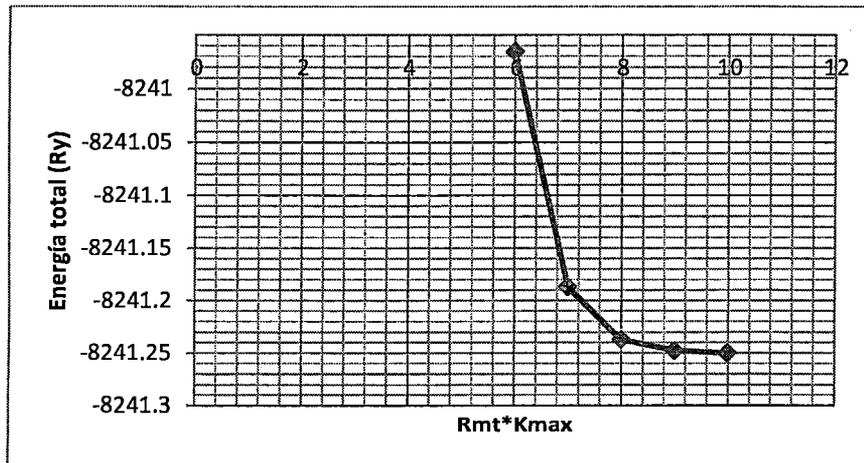
A.3.9. Convergencia Rmt*Kmax para B2 (Se usó 10)



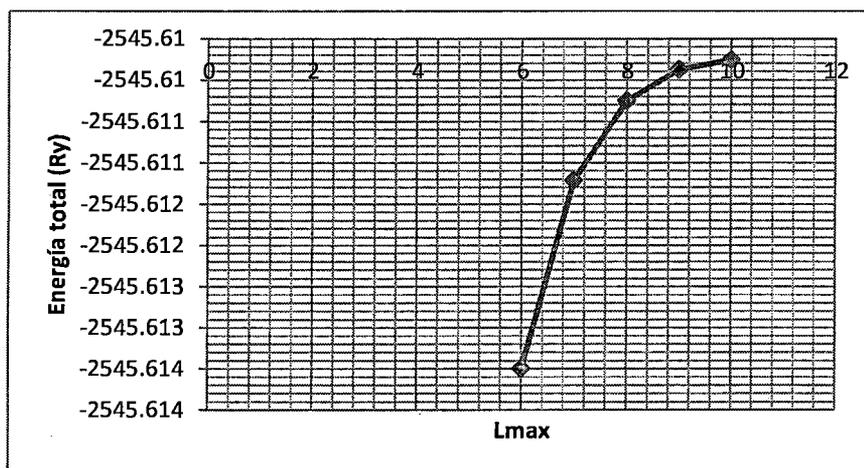
A.3.10. Convergencia Rmt*Kmax para B32 (Se usó 10)



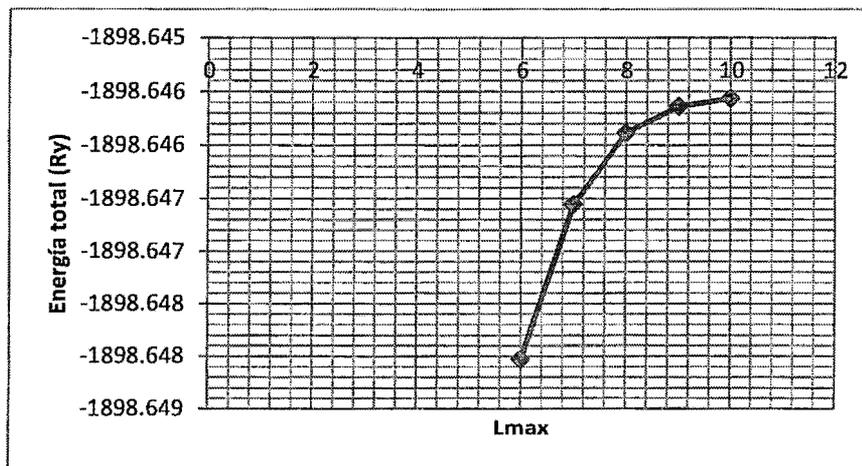
A.3.11. Convergencia Rmt*Kmax para Fe3V (Se usó 10)



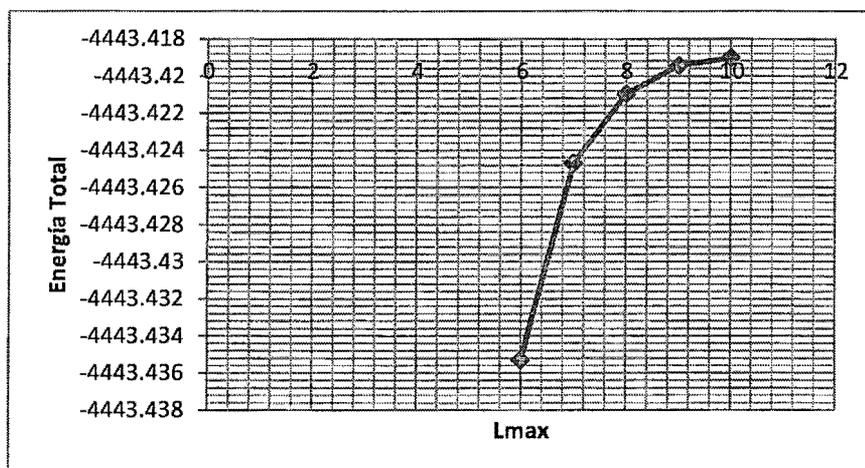
A.3.12. Convergencia Rmt*Kmax para FeV3 (Se usó 10)



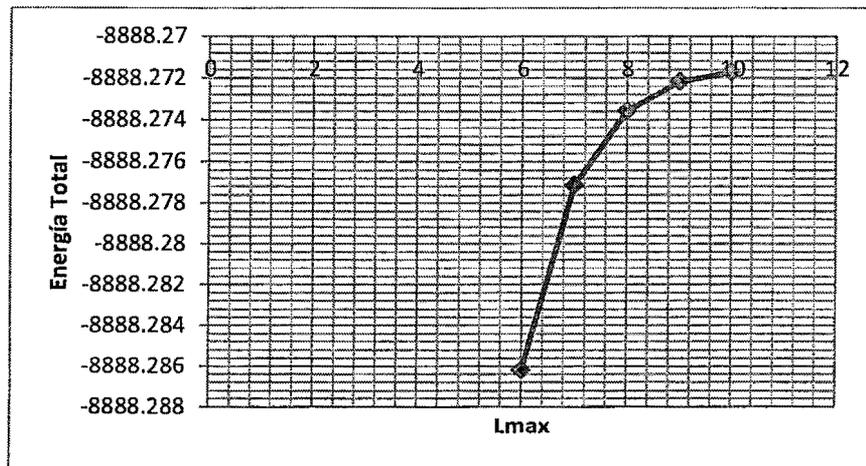
A.3.13. Convergencia de Lmax para Fe (Se usó 10)



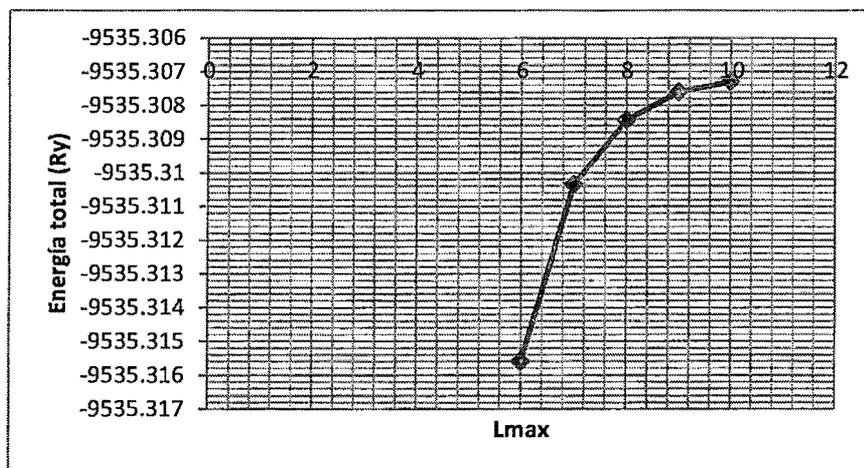
A.3.14. Convergencia de Lmax para V (Se usó 10)



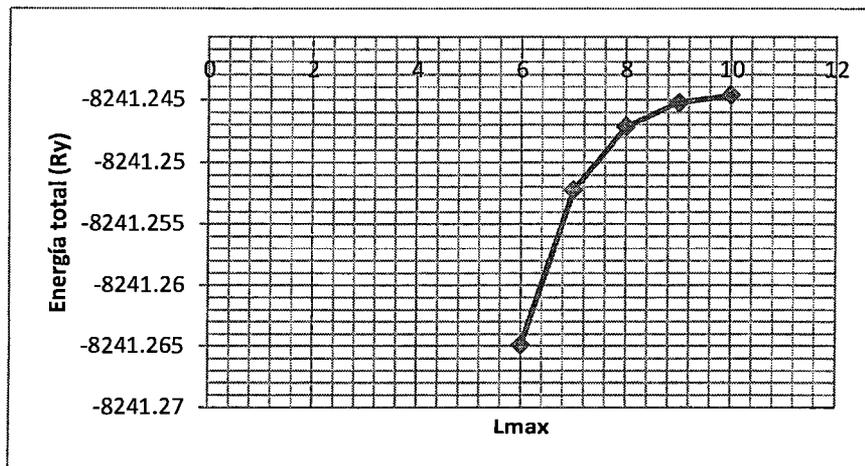
A.3.15. Convergencia de Lmax para B2 (Se usó 10)



A.3.16. Convergencia de Lmax para B32 (Se usó 10)



A.3.17. Convergencia de Lmax para Fe3V (Se usó 10)



A.3.18. Convergencia de Lmax para FeV3 (Se usó 10)

ANEXO 4: Optimizaciones de estructuras

