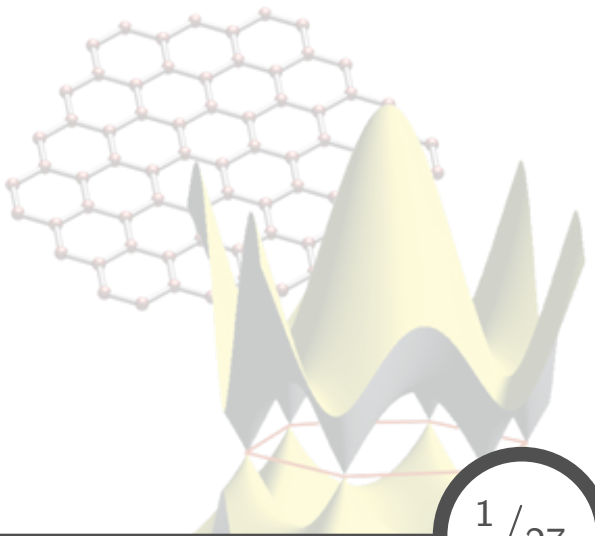
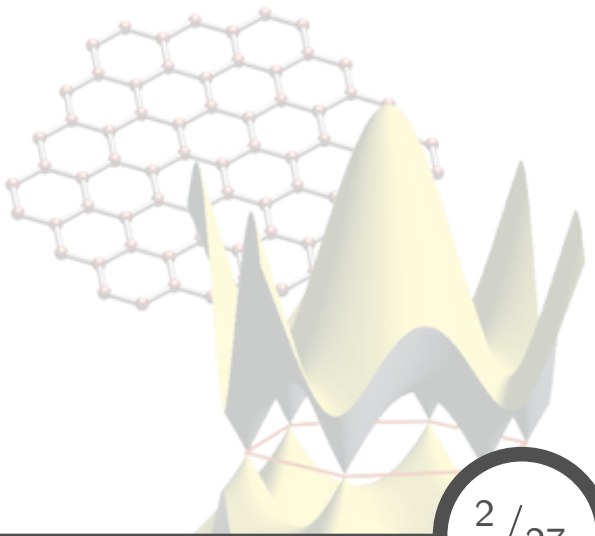
Contenido

5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta



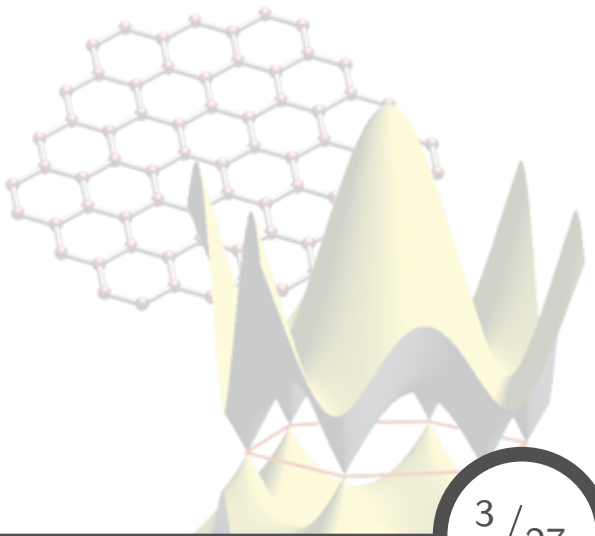
Contenido: Tema 05

5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta
5.1 Estructura electrónica: Estructura de bandas, formulación de Bloch y momento del cristal, densidad de estados



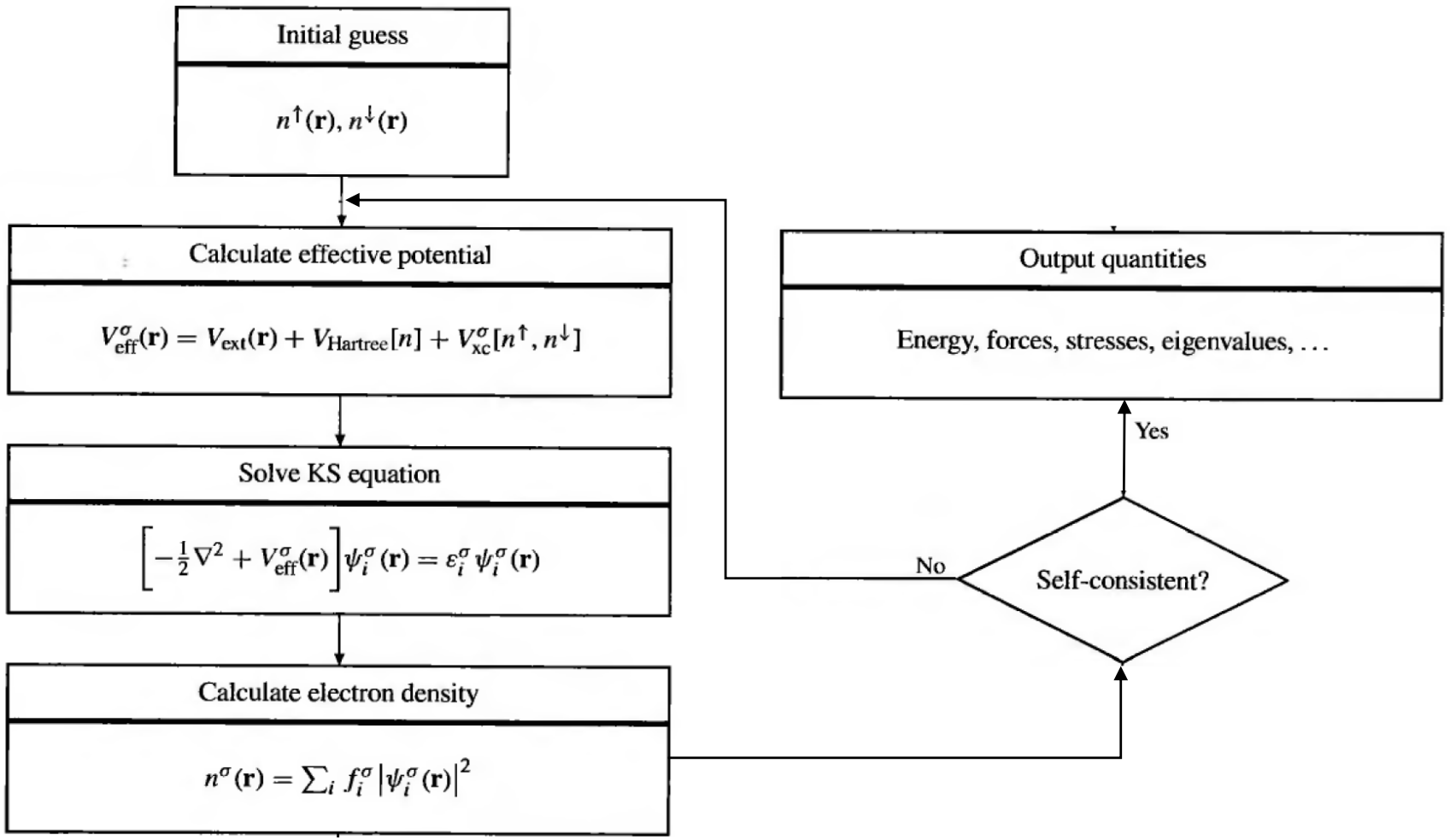
Contenido: Tema 05

5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta
5.1 Estructura electrónica: Estructura de bandas, formulación de Bloch y momento del cristal, densidad de estados



Estructura electrónica

DFT: Esquema de autoconsistencia



Enunciando los puntos del **esquema de autoconsistencia** de solución para las ecuaciones de Kohn-Sham:

1. Se inicia con una densidad de **prueba** $n^{in}(\mathbf{r})$.
2. Se construye con ella un potencial de **inicio** V^{in}.
3. Se resuelven las **ecuaciones de Kohn-Sham**, obteniendo así las funciones $\psi_i(\mathbf{r})$ y las energías ϵ_i.
4. Se construye una densidad de **salida** $n^{out}(\mathbf{r})$ mediante $\psi_i(\mathbf{r})$.
5. Se construye con $n^{out}(\mathbf{r})$ un **nuevo** potencial V^{in}_{new} y se procede a resolver nuevamente las ecuaciones de Kohn-Sham.
6. El proceso continua hasta que n^{in} y n^{out} sean tan **semejantes** como sea posible, asegurando así la **convergencia** del sistema.

DFT: Esquema de autoconsistencia

La expresión original del funcional de **energía** de **Kohn-Sham** es,

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + E_{pot}[n],$$
$$E_{pot}[n] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_c[n] + E_{II} + E_{xc}[n],$$

donde los eigenvalores de las ecs. de Kohn-Sham vienen dados por,

$$\epsilon_i = \langle \psi_i | H_{KS} | \psi_i \rangle .$$

Ahora, con la información obtenida en un ciclo de autoconsistencia, se puede expresar al funcional de la **energía cinética** como:

$$T_s = E_s - \int d\mathbf{r} V^{in}(\mathbf{r}) n^{out}(\mathbf{r}),$$

$$\forall \quad E_s = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \quad \Leftarrow \quad \text{energía del estado base del sist. K-S.}$$

DFT: Esquema de autoconsistencia

De manera práctica se puede considerar a la energía de Kohn-Sham como un funcional del **potencial** de entrada (V^{in}), ya que este potencial determina **todas** las cantidades en la expresión de la energía,

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + E_{pot}[n],$$

$$\Rightarrow \quad E_{KS}[V^{in}] = E_s - \int d\mathbf{r} V^{in}(\mathbf{r}) n^{out}(\mathbf{r}) + E_{pot}[n^{out}],$$

- Los dos primeros términos corresponden a la **energía cinética** T_s, siendo que E_s es determinado directamente por V^{in}.
- E_{pot} es la suma de **potenciales** actuando en el sistema, evaluados en n^{out}, la cual a su vez es determinada por V^{in}.

Al ser $E_{KS}[V^{in}]$ una cantidad variacional, entonces cualquier otro potencial $V^{in} \neq V_{KS}$ dará energías mayores, para $\delta n = n^{out} - n^0$:

$$E_{KS}[V^{in}] = E_{KS}[V_{KS}] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[\frac{\delta^2 E_{KS}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right] \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}').$$

Estructura electrónica

Estructura electrónica: Ondas planas como base de expansión

Los eigenestados de cualquier ec. tipo Schrödinger de part. independientes que están bajo la influencia de un potencial efectivo[1] satisfacen,

$$\hat{H}_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}),$$

donde se requiere lo siguiente para los eigenestados:

- Estén **normalizados**.
- Obedezcan las condiciones de **frontera y periodicidad** en un volumen Ω, el cual puede llegar al infinito.

Debido a que cualquier función periódica puede expandirse en un set completo de comp. de Fourier, se propone para los eigenestados:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum\nolimits_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \equiv \sum\nolimits_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left|\mathbf{q}\right\rangle,$$

$$\forall \quad \left\langle \mathbf{q}'|\mathbf{q}\right\rangle \equiv (1/\Omega)\int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}.$$

[1] Como la ecuaciones de Kohn-Sham.

Sustituyendo la expansión en ondas planas de $\psi_i(\mathbf{r})$ en la ecuación de eigenvalores,

$$\hat{H}_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}),$$

$$\Rightarrow \quad \hat{H}_{eff}(\mathbf{r})\sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}}\left|\mathbf{q}\right\rangle = \epsilon_i\sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}}\left|\mathbf{q}\right\rangle,$$

$$\therefore \quad \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}}\left\langle\mathbf{q}'\right|\hat{H}_{eff}\left|\mathbf{q}\right\rangle = \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_i c_{i,\mathbf{q}}\left\langle\mathbf{q}'\right|\left.\mathbf{q}\right\rangle,$$

$$\sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}}\left\langle\mathbf{q}'\right|\hat{H}_{eff}\left|\mathbf{q}\right\rangle = \epsilon_i c_{i,\mathbf{q}'}.^{2}$$

Analizando los elementos de matriz del Hamiltoniano efectivo $\hat{H}_{eff}$,

$$\left\langle\mathbf{q}'\right|-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2\left|\mathbf{q}\right\rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e}|q|^2\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}.$$

[2] Aplicando la condición de ortonormalidad: $\left\langle\mathbf{q}'\right|\left.\mathbf{q}\right\rangle = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$.

El potencial $V_{eff}(\mathbf{r})$ es **periódico** en el cristal, y por tanto se puede expresar como una suma de componentes de Fourier,

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}},$$

$$\forall \;\; V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

por tanto, se tiene para los elementos de matriz del potencial:

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{q}' | V_{eff}(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle &= \left\langle \mathbf{q}' \middle| \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}} \middle| \mathbf{q} \right\rangle, \\
&= \sum_m \frac{1}{\Omega} \int_\Omega d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} V_{eff}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \\
&= \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q},\mathbf{G}_m}.
\end{aligned}$$

Finalmente, definiendo:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \quad \& \quad \mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \quad \forall \quad \mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m,$$

es posible expresar la ecuación de eigenvalores como:

$$\langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff} | \mathbf{q} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |q|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} + \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q},\mathbf{G}_m},$$

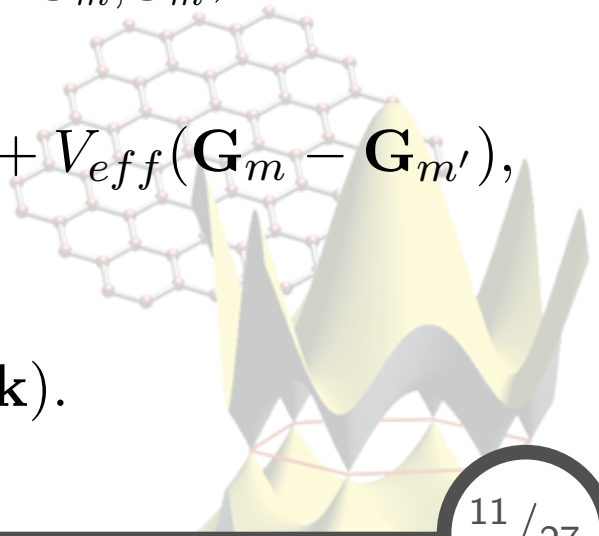
$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} | \hat{H}_{eff} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + \ldots$$

$$\ldots + \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{G}_{m'}-\mathbf{G}_m,\mathbf{G}_m},$$

$$\therefore \quad H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}),$$

obteniendo la expresión para la **ecuación secular**,

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}).$$



Los eigenestados pueden ser descritos en términos de $\mathbf{k}$, donde la suma se restringe a $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

$$\Rightarrow \quad \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{m} c_{i,m}(\mathbf{k}) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}},$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{m} c_{i,m}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

donde: $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_{m} c_{i,m}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}} \quad \forall \quad \Omega = N_{cell} \times \Omega_{cell}.$

El resultado anterior representa el **teorema de Bloch**, el cual establece que cualquier eigenvector viene dado como el producto de una **onda plana** atenuada por una función **periódica**, la cual posee la **periodicidad del cristal**.

Para conocer el significado físico del vector $\mathbf{k}$, se considera al **teorema de Bloch**,

$$\psi_{i,\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

y aplicando el **operador de momento** al eigenestado anterior,

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{p}}\psi_{i,\mathbf{k}} &= -i\nabla \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right], \\ &= \mathbf{k}\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{k}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[\frac{-i}{\sqrt{N_{cell}}} \nabla u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right].\end{aligned}$$

En el caso de un **electrón libre**, se tiene:

$$\nabla u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0,^{3} \quad \therefore \quad \hat{\mathbf{p}}\psi_{i,\mathbf{k}} = \mathbf{k}\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{k}),$$

es decir, $\mathbf{k}$ representa el momento del electrón y se le conoce como el **momento del cristal**.

[3] Ya que $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \text{cte}$.

Estructura de bandas: Free electron system

Considerando nuevamente el modelo de **electrón libre**, en ese caso se tiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \forall \quad V_{eff} = 0,$$

en donde los electrones se encuentran confinados en un cubo de arista L, siendo entonces $V_{cell} = L^3$.

Para este sistema se propone como solución para los eigenestados:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \forall \quad A = (1/L)^{3/2}.^{4}$$

Por tanto, calculando el espectro de energía,

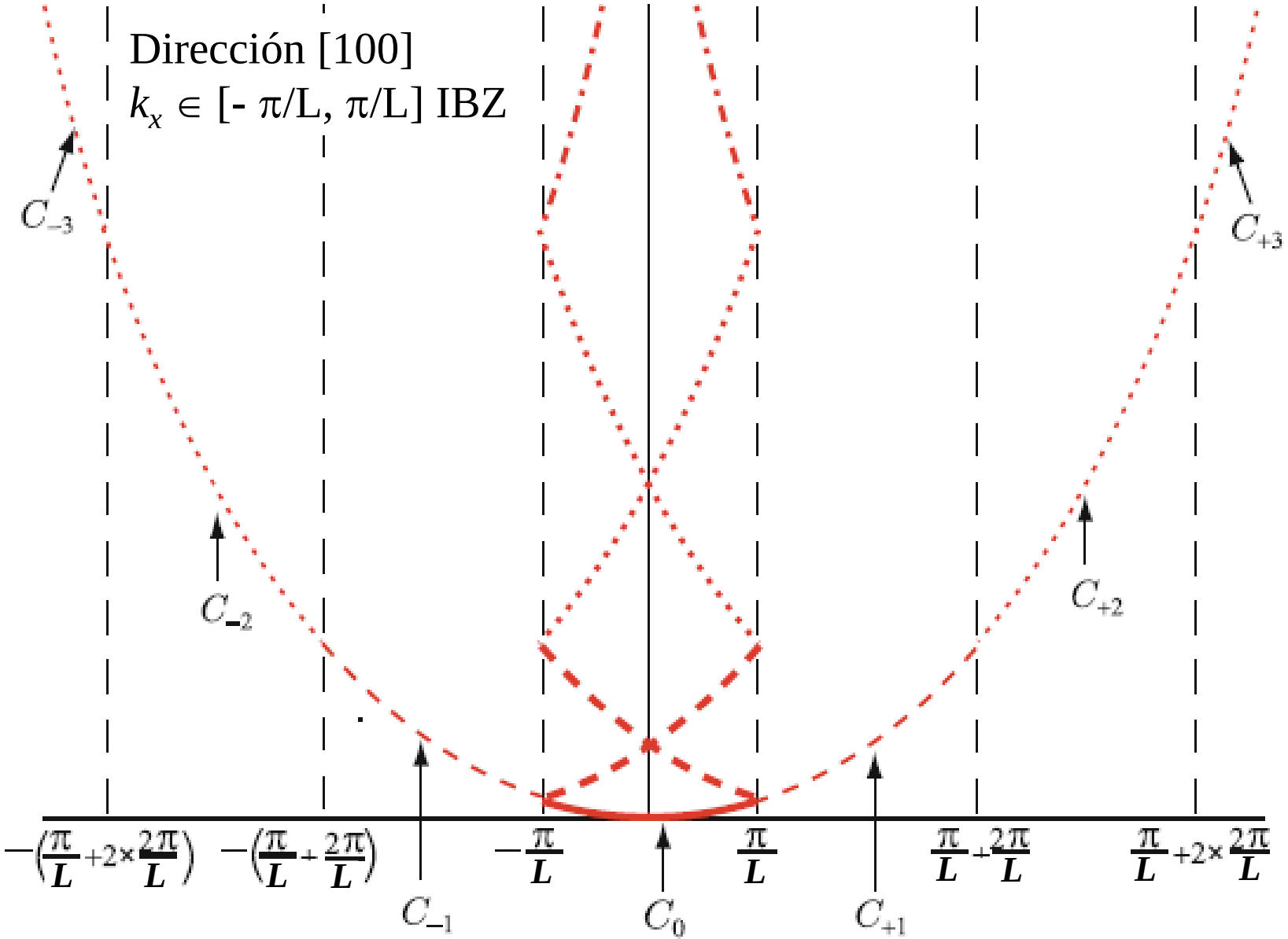
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

$$\Rightarrow \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m_e}|\mathbf{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right).$$

[4] Por la condición de normalización de los eigenestados.

Estructura electrónica

Estructura de bandas: Free electron system, zona extendida



Estructura electrónica

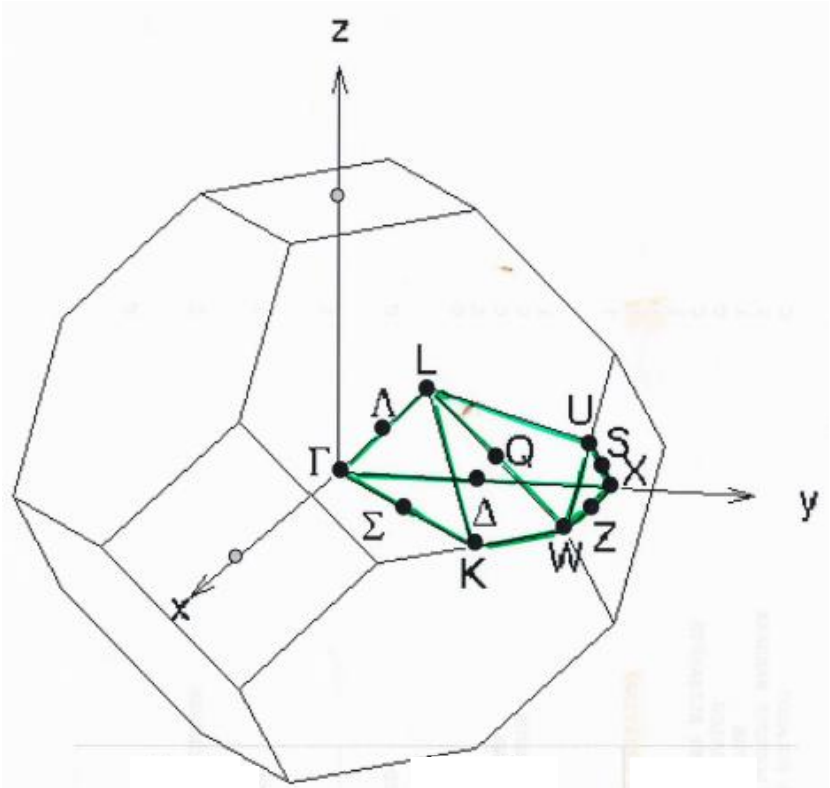
Estructura de bandas: Free electron system

Red primitiva fcc

$$\mathbf{a}_1 = (0,\, 1,\, 1)\, a/2,$$
$$\mathbf{a}_2 = (1,\, 0,\, 1)\, a/2,$$
$$\mathbf{a}_3 = (1,\, 1,\, 0)\, a/2.$$

Red recíproca primitiva

$$\mathbf{b}_1 = (-1,\, 1,\, 1)\, 2\pi/a,$$
$$\mathbf{b}_2 = (1,\, -1,\, 1)\, 2\pi/a,$$
$$\mathbf{b}_3 = (1,\, 1,\, -1)\, 2\pi/a.$$



Coordenadas puntos de alta simetría

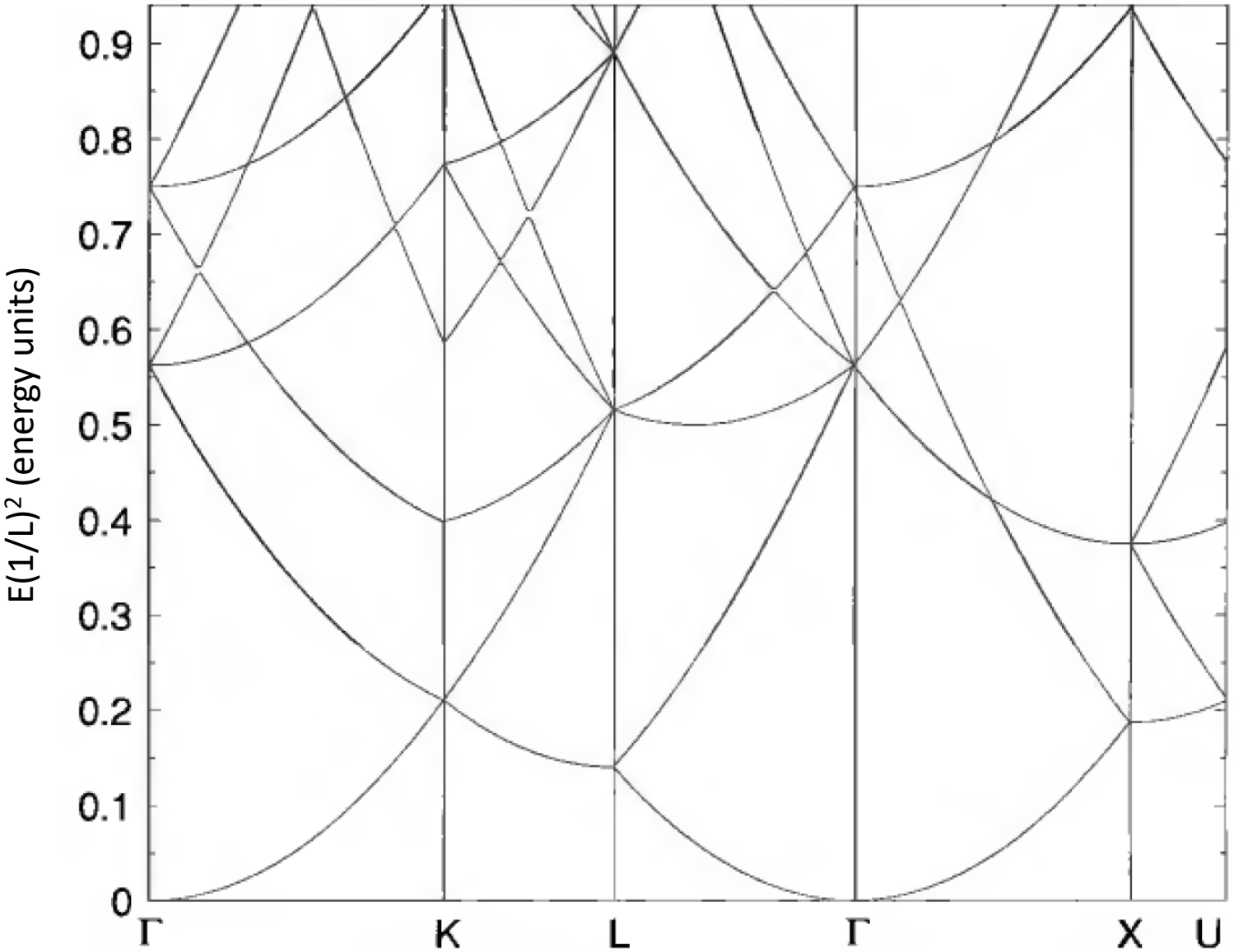
Notación	Primitivas	Cartesianas
Γ	$(0,\, 0,\, 0)$	$(0,\, 0,\, 0)\pi/a$
X	$\left(\frac{1}{2},\, \frac{1}{2},\, 0\right)$	$(0,\, 2,\, 0)\pi/a$
L	$\left(\frac{1}{2},\, \frac{1}{2},\, \frac{1}{2}\right)$	$(1,\, 1,\, 1)\pi/a$
W	$\left(\frac{3}{4},\, \frac{1}{2},\, \frac{1}{4}\right)$	$(1,\, 2,\, 0)\pi/a$
Δ	$\left(\frac{1}{4},\, \frac{1}{4},\, 0\right)$	$(0,\, 1,\, 0)\pi/a$
K	$\left(\frac{1}{4},\, \frac{1}{4},\, \frac{1}{2}\right)$	$(3,\, 3,\, 0)\pi/2a$

La **irreducible** ocupa una fracción de $^1/_{48}$ de la IBZ.

Estructura electrónica

Estructura de bandas: Free electron system

Cálculo de estructura de bandas en una estructura **fcc**.

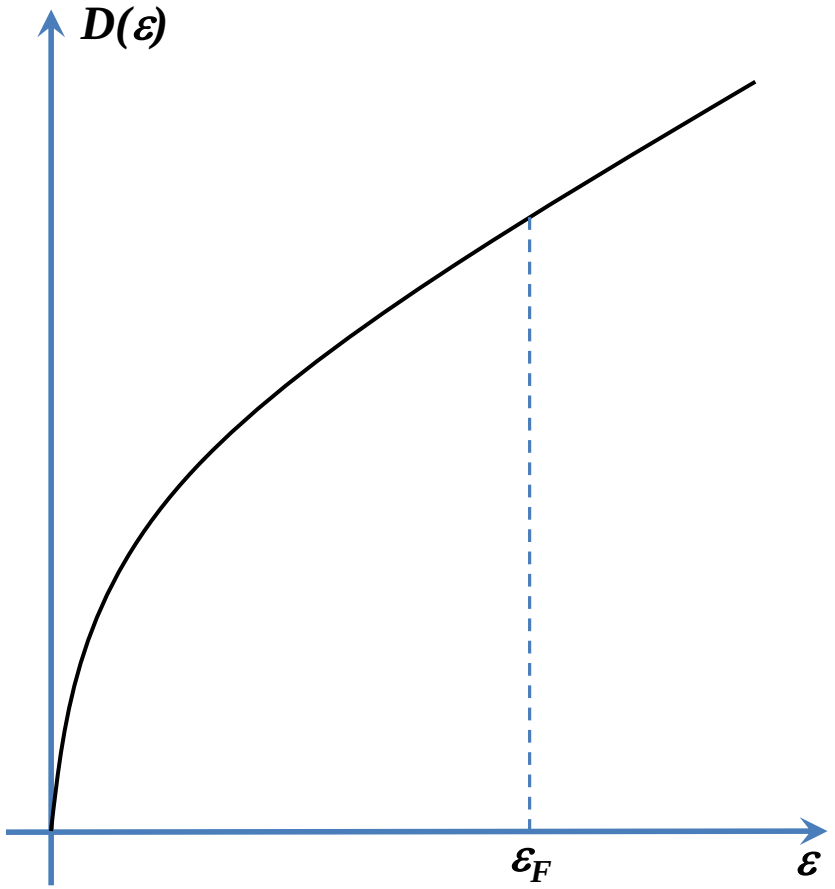


Para conocer cuantos estados por unidad de energía se tienen para un sistema deteminado, se debe calcular la **densidad de estados**, **DOS**:

$$D(\epsilon) = \frac{1}{V_{IBZ}} \sum_i \int_{IBZ} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_i(\mathbf{k})|} \ldots \times \delta(\epsilon_i(\mathbf{k}) - \epsilon) d\mathbf{k},$$

en donde para el gas de electrones libres se tiene $\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$, por tanto:

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}.$$



Estructura electrónica

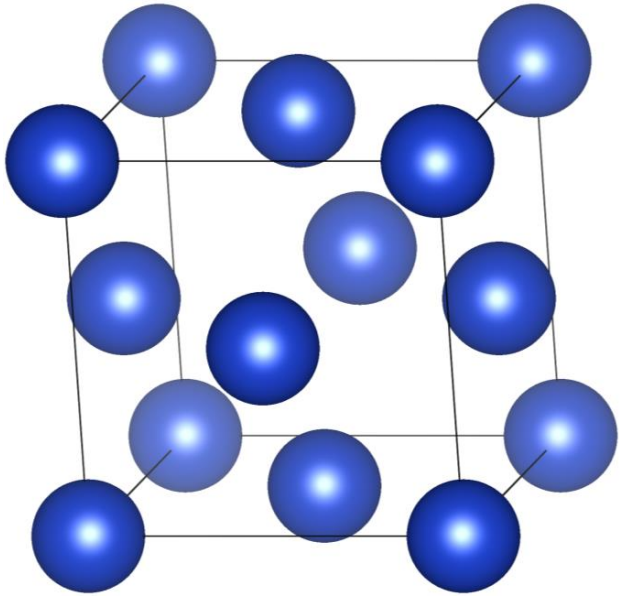
Caso de estudio: Al (fcc)

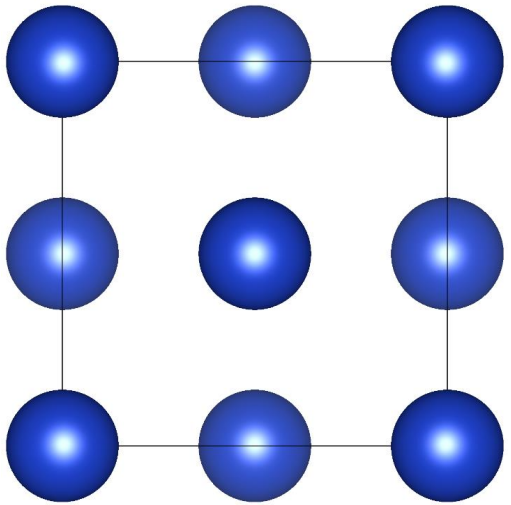
Se calcula la estructura electrónica del **Al (fcc)**, el cual posee las sig. características:

- Grupo espacial: 225 (*Fm-3m*).
- $Z = 13$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$.
- Sistema **metálico**.
- $a(\text{exp}) = 4.05$ Å $= 7.65$ a.u.
- $B_0(\text{exp}) = 72.2$ GPa.

Con la información estructural:

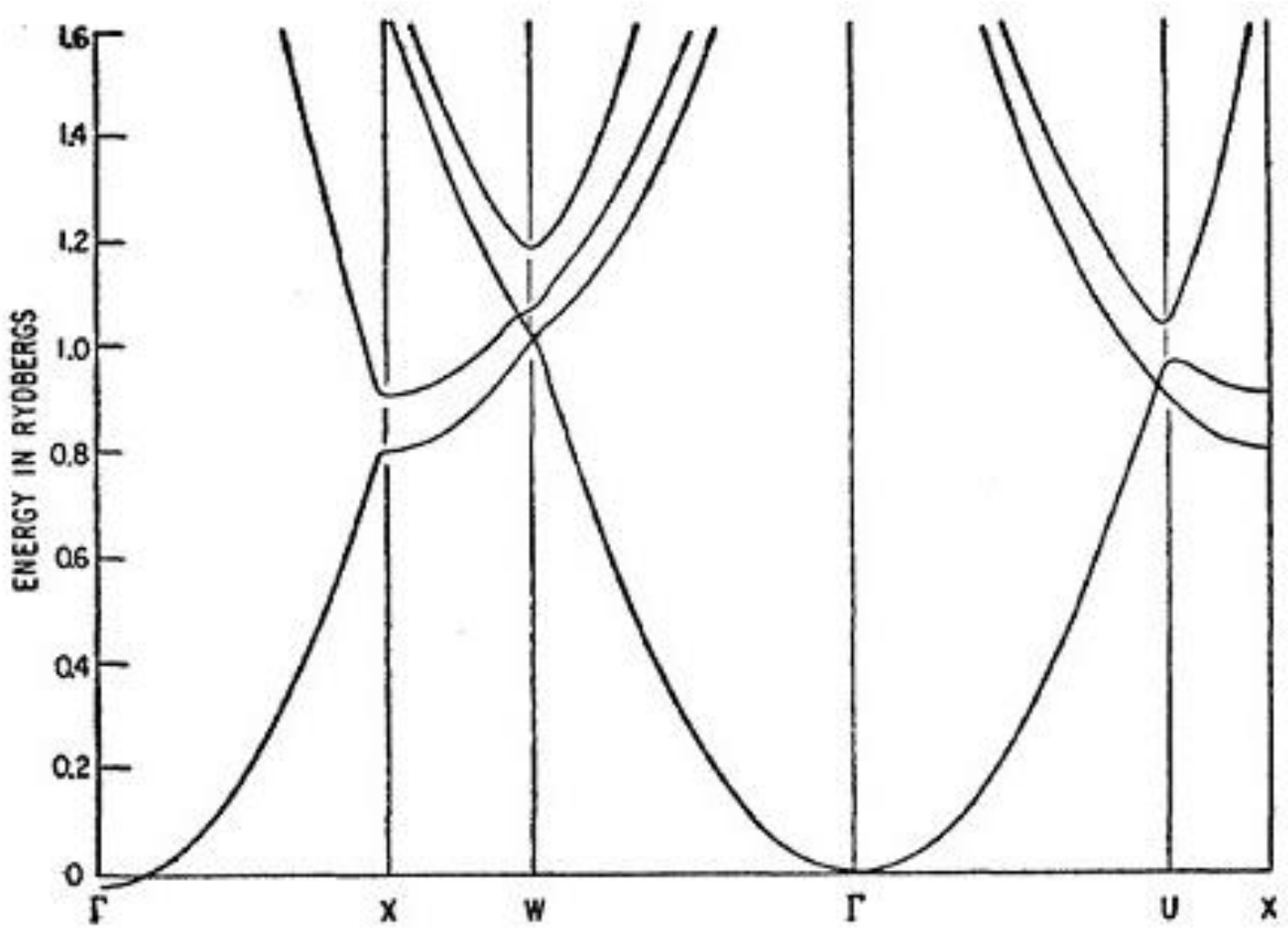
$$\text{atom}_0 = (0, 0, 0),$$
$$d_{NN} = a/\sqrt{2}.$$





Estructura electrónica

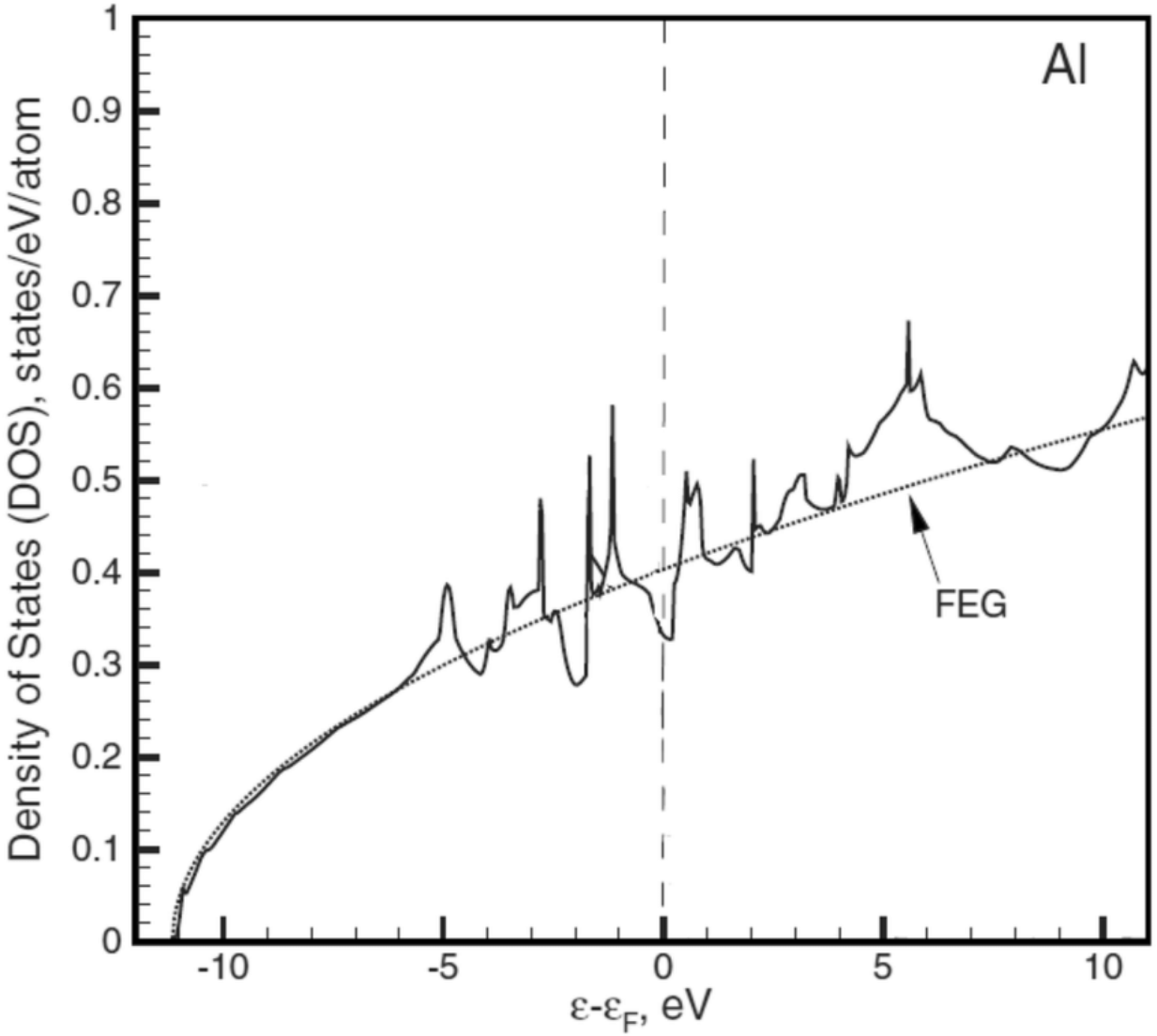
Caso de estudio: Al (fcc), estructura de bandas



W.A. Harrison, Phys. Rev. **118**, 1182 (1960).

Estructura electrónica

Caso de estudio: Al (fcc), densidad de estados (DOS)



T. Genieys *et al.*, Appl. Phys. A **126**, 263 (2020).

Estructura electrónica

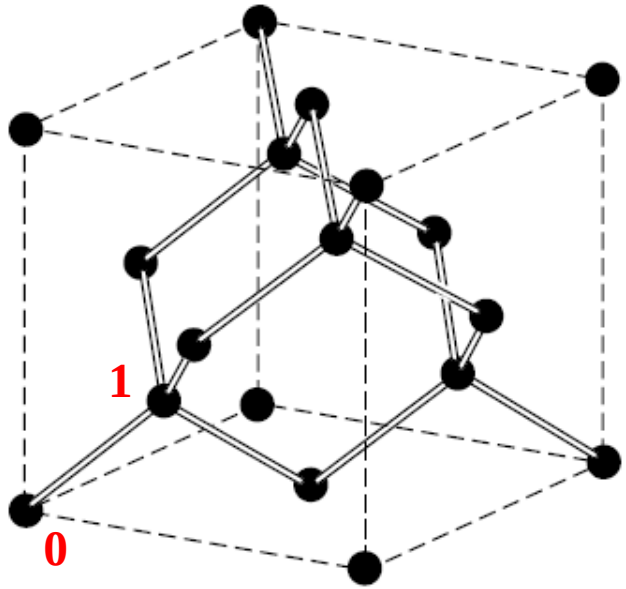
Caso de estudio: Si (diamante)

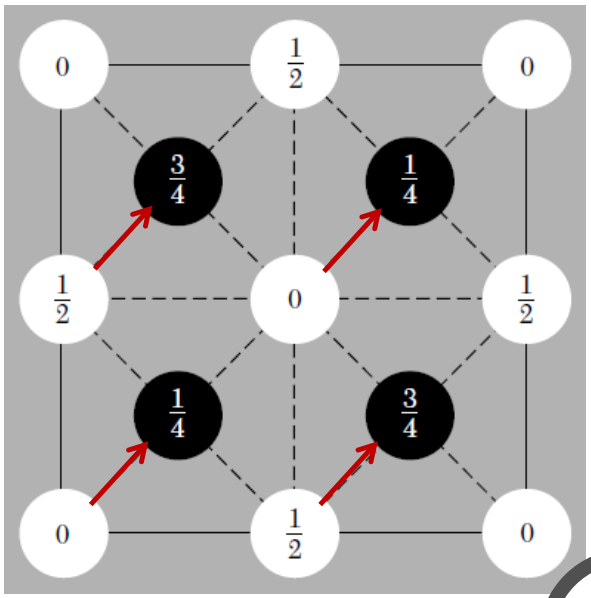
Se calcula la estructura electrónica del **Si (diamante)**, el cual posee las siguientes características:

- Grupo espacial: 227 (*Fd-3m*).
- $Z = 14$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.
- Sist. **semiconductor**: $\Delta E = 1.17$ eV.
- $a(\text{exp}) = 5.43$ Å $= 10.26$ a.u.
- $B_0(\text{exp}) = 98.8$ GPa.

Con la información estructural:

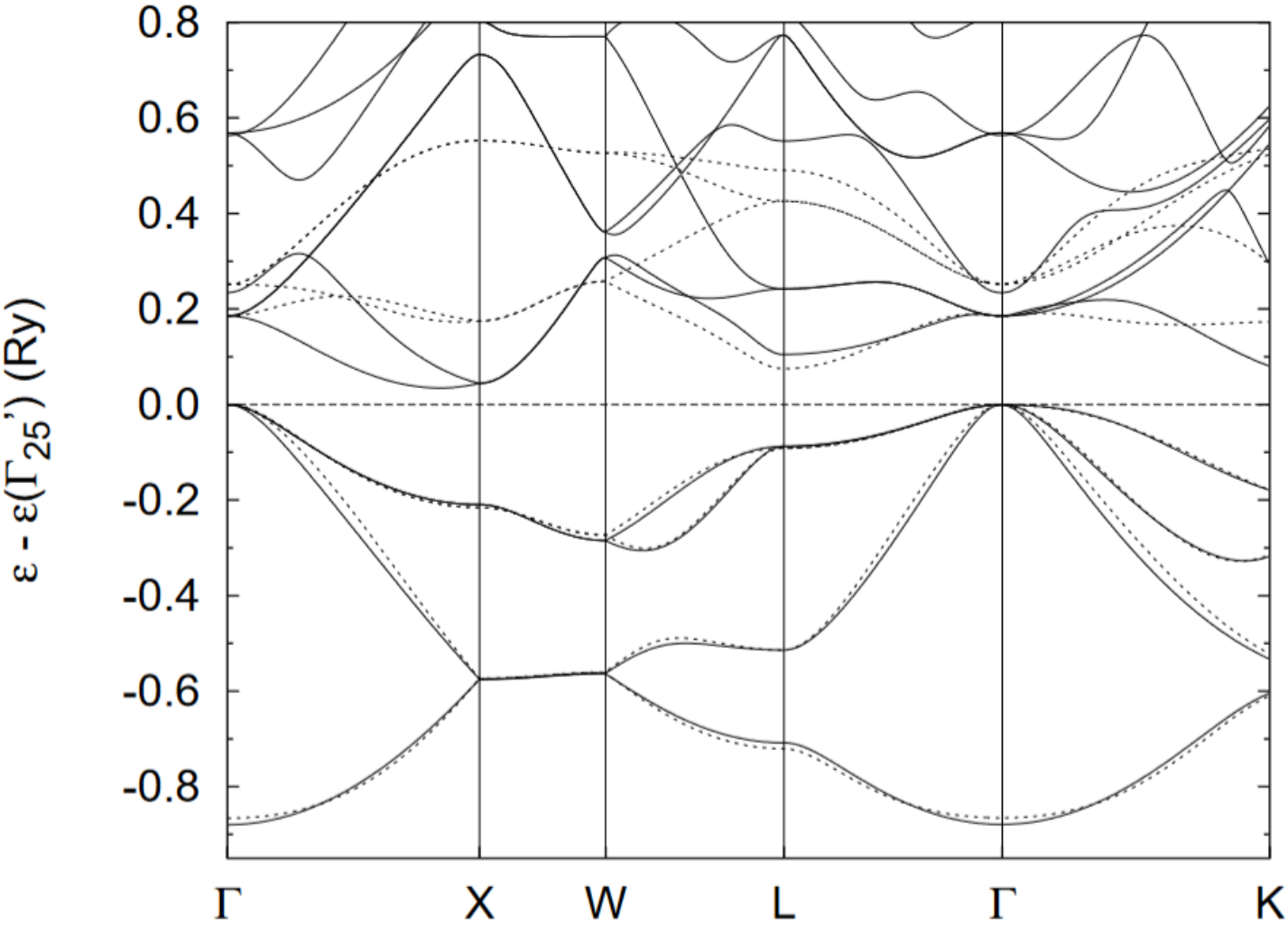
$$\text{atom}_0 = (0, 0, 0),$$
$$\text{atom}_1 = (1/4, 1/4, 1/4),$$
$$d_{NN} = a\sqrt{3}/4.$$





Estructura electrónica

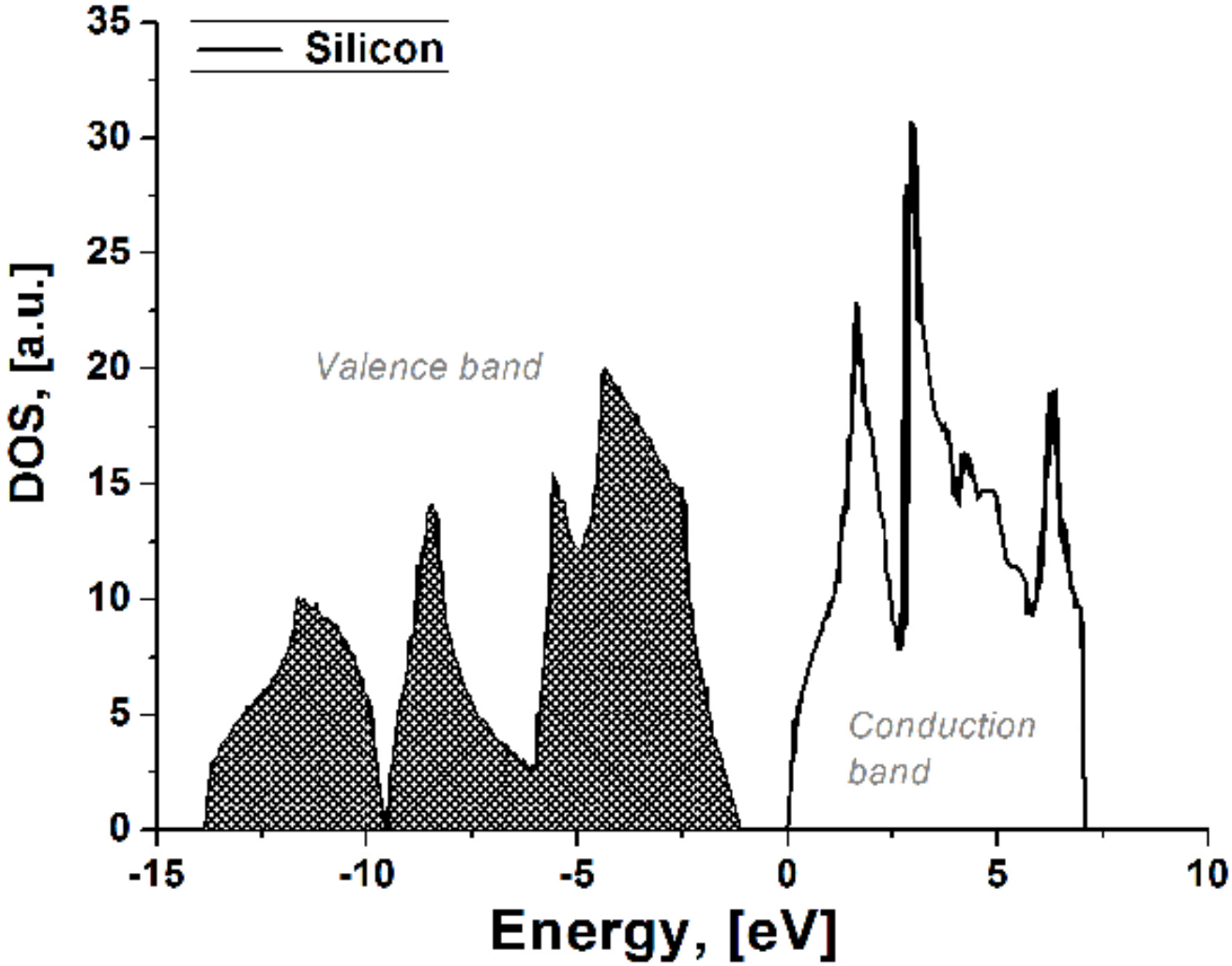
Caso de estudio: Si (diamante), estructura de bandas



D.A. Papaconstantopoulos, MRS Proceedings **491**, 221 (1988).

Estructura electrónica

Caso de estudio: Si (diamante), densidad de estados (DOS)



N. Medvedev, AIP Conference Proceedings **1278**, 250 (2010).

Estructura electrónica

Práctica del cálculo de la estructura de bandas

El procedimiento para el cálculo de la **estructura de bandas** con el código `ELK`[5] es el siguiente:

(1) Se define un cálculo estándar de *ground-state*: `task=0`.

(2) Se estipula adicionalmente el cálculo de las **bandas**: `task=20`.

(3) Se debe de cargar la información del tipo de base, el uso de orbitales locales, la definición de estados de *core*, y el tamaño del muffin-tin en el cálculo SCF mediante la inclusión del archivo `species`.

(4) La instrucción para definir los caminos de alta simetría en los **k-points** se realiza mediante la directiva `plot1d`.

(5) El proceso genera los archivos de datos para graficar la estructura de bandas, `BAND.OUT`, produciendo a su vez un archivo con las coordenadas de las líneas correspondientes a los puntos de alta simetría, `BANDLINES.OUT`.

[5] https://elk.sourceforge.io/

Estructura electrónica

Práctica del cálculo de la densidad de estados (DOS)

El procedimiento para el cálculo de la **DOS** es el siguiente:

(1) Se define un cálculo estándar de *ground-state*: `task=0`.

(2) Se estipula adicionalmente el cálculo de la **DOS** total y parcial: `task=10`.

(3) Se debe de cargar la información del tipo de base, el uso de orbitales locales, la definición de estados de *core*, y el tamaño del muffin-tin en el cálculo SCF mediante la inclusión del archivo `species`.

(4) Si la gráfica no es muy suave, se sugiere usar un set mas denso de **k-points**.

(5) La definición del número de puntos en la gráfica, el grid de puntos k para la integración de la DOS, el smoothing factor, y la ventana de energía, se definen en la directiva `wplot`.

(6) El proceso genera los archivos de datos para graficar la DOS total, `TDOS.OUT`, la parcial de cada átomo, `PDOS*.OUT`, y la DOS intersticial, `IDOS.OUT`.

Estructura electrónica

Práctica del cálculo de la estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de Al y Si

Analizar el comportamiento de las **bandas** y la **DOS** para el Al y Si, mediante la variación de los siguientes parámetros:

(1) Set de puntos-k, `ngridk`: 4^3, 8^3, 16^3, 20^3, 24^3.

(2) **Energía** máxima de la expansión de las ondas planas, `rgkmax`: 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0.

(3) Radio de **muffin-tin**, archivo `*.in`: 2.00, 2.10, 2.20, 2.30.

(4) Separación de estados de **core** y de **valencia**, archivo `*.in`:
- Al original: 4 estados de core, 9 estados de valencia.
- Al modificado: 10 estados de core, 3 estados de valencia.
- Si original: 4 estados de core, 10 estados de valencia.
- Si modificado: 10 estados de core, 4 estados de valencia.

(5) Funcional de intercambio-correlación, `xctype`: LDA, GGA-PBE, PBEsol.