

Capítulo 3

Marco Teórico

Es imposible hallar la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchas partículas, sin embargo se han desarrollado diversos métodos para resolver el problema de muchos cuerpos, tomando en cuenta aproximaciones en el hamiltoniano para que éste adquiriera una forma más simple. El método desarrollado por Hartree y Fock y la Teoría de Funcionales de Densidad con la aproximación LDA son los más reconocidos para calcular propiedades tanto del estado base como, de forma menos exacta, de estados excitados de átomos, moléculas y sólidos. Estos métodos son comúnmente llamados *ab initio* o de primeros principios debido a que en ellos no se utilizan parámetros de ajuste empíricos.

Finalmente surge el método L(S)DA+U (*Local (Spin) Density Aproximation*) el cual toma en cuenta la dependencia orbital de las interacciones coulómbicas y de intercambio. Con esta corrección al método LDA se mejoran los cálculos de propiedades en estados base y excitados en sólidos, como el momento magnético total y la densidad de estados.

En el presente capítulo se exponen los puntos más importantes de los métodos antes mencionados sin hacer un desarrollo extensivo de cada uno. De igual forma se describen los conceptos más relevantes de la mecánica cuántica que sirven de apoyo para las secciones siguientes.

3.1. Teoría Cuántica del Problema de Muchos Cuerpos

3.1.1. Hamiltoniano Molecular

Dado que un sólido está conformado por núcleos de átomos localizados y electrones libres dentro de una red periódica, el sistema debe ser resuelto como un problema de muchos cuerpos. Debido a la naturaleza de las partículas, se requiere de un tratamiento

cuántico para su solución. Para obtener las propiedades de cualquier sistema cuántico es necesario resolver la ecuación de Schrödinger del sistema

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_i) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_i) \quad (3.1)$$

donde el Hamiltoniano está compuesto por la energía cinética y potencial, las cuales deben estar definidas para todos los cuerpos que constituyen el sólido. El hamiltoniano exacto del sistema de muchas partículas es

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \left[\sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \right] \\ & - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left[2 \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde M_i es la masa del núcleo en la posición \vec{R}_i , mientras que la masa del electrón es m_e y su posición \vec{r}_i . El primer y segundo término describen la energía cinética del núcleo y de los electrones, respectivamente. Los siguientes términos corresponden a la atracción coulombica electrón-núcleo y las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Al introducir la expresión anterior del hamiltoniano en la ecuación 3.1 se puede observar que es imposible encontrar una solución exacta. Para hallar estados propios aceptables del sistema es necesario hacer algunas aproximaciones.

3.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer analiza el movimiento relativo entre el núcleo y los electrones. Dado que el núcleo es cientos de veces más pesado que un electrón, y por lo tanto más lento, se puede asumir que el núcleo se encuentra fijo en cierta posición dentro del cristal; esto hace que la densidad electrónica dependa de la posición del núcleo y no de su velocidad. Se tiene ahora un conjunto de electrones moviéndose dentro de un potencial externo generado por los núcleos atómicos. Con ello, la energía cinética de los núcleos y sus interacciones son constantes y la ecuación 3.2 se puede separar en un hamiltoniano electrónico (donde la energía cinética del núcleo es cero) y un hamiltoniano nuclear.

$$H^{elec} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left[2 \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (3.3)$$

$$H^{nucl} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \epsilon^{elec} \quad (3.4)$$

donde ϵ^{elec} en la ecuación 3.4 se refiere a la energía que resulta de resolver la ecuación de Schrödinger electrónica.

La función de onda del sistema se expresa como una parte que depende de los electrones y otra dependiente de los núcleos

$$\Psi^{sistema} = \psi^{elec}(\vec{r}_i)\psi^{nucl}(\vec{R}_j) \quad (3.5)$$

con lo que se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica y nuclear por separado.

3.1.3. Función de Onda Electrónica

En el problema de muchos electrones es imposible hablar de propiedades específicas de un solo electrón. Sin embargo, el estudio de la energía total del sistema, así como su función de onda total, es decir, de todos los electrones, tiene sentido.

Para construir una función de onda polielectrónica, es necesario considerar las siguientes restricciones:

Principio de Exclusión de Pauli

Se sabe que un electrón se puede describir con tres coordenadas espaciales (\vec{r}) y una orientación del spín (s). Si analizamos un sistema de N electrones, su función de onda será una función de las coordenadas de cada una de las partículas. Siendo un sistema de fermiones se debe de cumplir el principio de antisimetría o Principio de Exclusión, es decir, un cambio en las coordenadas de dos partículas idénticas dentro de la función de onda da como resultado un cambio de signo en la misma.

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.6)$$

Normalización

Una vez conocida la función de onda Ψ de un electrón o del sistema, Ψ^2 se interpreta como la densidad de probabilidad de la partícula que describe. Dado que se trata de una probabilidad, se requiere que Ψ sea normalizada; la integral sobre todo el espacio al que se encuentren confinadas las partículas debe ser igual al número total de partículas del sistema.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dv = N$$

La Aproximación LCAO

La función de onda de un sistema de electrones se puede escribir en términos de orbitales moleculares o funciones de onda monoeléctricas como un producto directo o antisimétrico de éstos. Los orbitales moleculares necesarios se generan mediante una combinación lineal de orbitales atómicos (Aproximación LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals), donde lo más importante de este esquema es la elección de las funciones base ϕ_j^{at}

$$\psi_i = \sum_j^N c_{ij} \phi_j^{at} \quad (3.7)$$

Funciones Gaussianas

Las funciones Gaussianas se basan en combinaciones lineales de funciones primitivas, las cuales tienen la forma

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.8)$$

donde α es una constante que determina el tamaño o extensión radial de la función y c es la constante de normalización tal que

$$\int_{\Omega} g^2 = 1$$

Una vez obtenidas las funciones gaussianas primitivas, se toman combinaciones lineales de éstas para obtener las funciones (Gaussianas) base

$$\chi_{\mu} = \sum_l d_{\mu l} g_l \quad (3.9)$$

donde $d_{\mu l}$ son constantes fijas dado un conjunto base. A continuación se muestran algunas funciones gaussianas primitivas.

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g_{p_y}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{d_{xy}}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Estas funciones son del tipo s , p_y y d_{xy} respectivamente. Dado un conjunto base de funciones primitivas se construyen los orbitales moleculares mediante la expansión

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_l d_{\mu l} g_l \right) \quad (3.11)$$

J.C.Slater propuso una forma para construir la función de onda para el sistema de electrones que cumpla con las restricciones sobre la antisimetría. Para un sistema de N -electrones, se colocan los orbitales atómicos dentro de un determinante de tal forma que los orbitales del primer electrón se ubiquen en el primer renglón, y los orbitales de los siguientes $N-1$ electrones se colocan en los siguientes renglones.

Utilizando el método de Slater, escribimos la función de onda de los N electrones para un estado electrónico como una combinación lineal de determinantes, con lo que se obtiene

$$\Psi_{elec}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \quad (3.12)$$

$$\begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\beta(1) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\beta(2) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_i)\alpha(i) & \phi_1(\vec{r}_i)\beta(i) & \phi_2(\vec{r}_i)\alpha(i) & \phi_2(\vec{r}_i)\beta(i) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_i)\alpha(i) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_i)\beta(i) \\ \phi_1(\vec{r}_j)\alpha(j) & \phi_1(\vec{r}_j)\beta(j) & \phi_2(\vec{r}_j)\alpha(j) & \phi_2(\vec{r}_j)\beta(j) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_j)\alpha(j) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_j)\beta(j) \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N)\alpha(N) & \phi_1(\vec{r}_N)\beta(N) & \phi_2(\vec{r}_N)\alpha(N) & \phi_2(\vec{r}_N)\beta(N) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_N)\alpha(N) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_N)\beta(N) \end{vmatrix}$$

donde el primer factor es necesario para la normalización. De esta manera, al intercambiar dos columnas o dos renglones del determinante, se asegura el cumplimiento del Principio de Exclusión de Pauli. Es decir, se genera una función de onda antisimétrica y no se permiten a dos electrones ocupar el mismo estado. Se toman $\frac{n}{2}$ electrones en el esquema de Slater debido a que se suponen dos electrones con la misma configuración espacial, variando únicamente su orientación del espín. De igual forma, mediante el determinante de Slater se toman en cuenta todos los orbitales posibles de los N electrones del sistema.

Mediante el “producto de Hartree” se puede generar una función de onda como un producto directo de orbitales moleculares

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \cdots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (3.13)$$

Sin embargo, el producto de Hartree no es una función adecuada para realizar cálculos debido a que no cumple el principio de antisimetría.

3.2. Teoría de Hartree-Fock

3.2.1. Ecuaciones de Hartree-Fock

D.R. Hartree y V. Fock desarrollaron una teoría que se aplica a sistemas moleculares. En el método de Hartree-Fock, la función de onda se expresa mediante un determinante de Slater donde los orbitales moleculares son ortogonales y normalizados. Dichos orbitales se deben obtener variando las contribuciones de los orbitales moleculares en el determinante de Slater hasta obtener un mínimo para la energía total del sistema. Esto es debido a que, para el estado base de cualquier función $\Omega(\vec{r}, \vec{w})$ que sea antisimétrica y normalizada, el valor esperado de la energía que corresponda a Ω es mayor que la energía de la función de onda exacta ψ . En otras palabras, la energía de la función de onda se puede tomar como una cota inferior del valor de la energía calculada por cualquier otra función antisimétrica. Una vez obtenida la energía del sistema, se hace uso del principio variacional para hallar al conjunto de orbitales moleculares que mejor represente al sistema.

Para encontrar la energía del sistema se calcula el valor esperado del hamiltoniano

$$\langle H \rangle = E = \int_{\Omega} \psi^* H \psi d\Omega' \quad (3.14)$$

donde $d\Omega'$ significa integrar sobre todo el espacio el número total de partículas, es decir, $d\Omega' = d^3\vec{r}_1, d^3\vec{r}_2, \dots, d^3\vec{r}_N$. Para escribir la ecuación anterior en términos del conjunto de orbitales ϕ_i es necesario desarrollar el determinante de Slater y resolver la integral. La expresión para el energía queda como

$$E = \int d^3\vec{r}_1, d^3\vec{r}_2, \dots, d^3\vec{r}_N \left[\sum_P (-1)^P P(1, 2, \dots, \frac{N}{2}) \right] \left[\phi_1^*(\vec{r}_1) \phi_2^*(\vec{r}_2) \cdots \phi_{\frac{N}{2}}^*(\vec{r}_{\frac{N}{2}}) \right] \left[-\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_i e^2}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} \right] \left[\sum_P (-1)^P P(1, 2, \dots, \frac{N}{2}) \right] \left[\phi_1^*(\vec{r}_1) \phi_2^*(\vec{r}_2) \cdots \phi_{\frac{N}{2}}^*(\vec{r}_{\frac{N}{2}}) \right] \quad (3.15)$$

La integral se resuelve separando la expresión del hamiltoniano en dos hamiltonianos independientes, donde uno de ellos contendrá la expresión de la energía cinética de los electrones y la energía de interacción entre el núcleo y el electrón. A este hamiltoniano se le denomina hamiltoniano del *core*. El segundo término es simplemente la energía de interacción entre los electrones libres.

$$H_1^{core}(\alpha) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_i e^2}{r_{i\alpha}} \quad (3.16)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (3.17)$$

Al resolver las integrales de la energía para ambas expresiones del hamiltoniano se calculan las energías

$$\epsilon_1 = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} H_{ii} \quad (3.18)$$

$$\epsilon_2 = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} J_{ii} + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{i \neq j}^{\frac{N}{2}} (2J_{ii} - K_{ij}) \quad (3.19)$$

donde los términos obtenidos son las integrales

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \hat{H}^{core} \phi_i(\vec{r}_i) d^3 r_1 \\ J_{ii} &= \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ K_{ij} &= \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \end{aligned}$$

La segunda y tercera expresión reciben el nombre de integral de Coulomb e integral de Intercambio, respectivamente. Finalmente, la energía de los electrones del sistema dado un conjunto de orbitales moleculares conocido esta dado por

$$E = 2 \sum_i^{\frac{N}{2}} H_{ii} + \sum_i^{\frac{N}{2}} \sum_j^{\frac{N}{2}} (2J_{ii} - K_{ij}) \quad (3.20)$$

Como se mencionó al principio de esta sección, se debe obtener una expresión para la cual la energía del sistema sea mínima. El método de Hartree-Fock se basa en el principio variacional para buscar un valor mínimo de la energía, $\delta\epsilon \rightarrow 0$, dada la restricción de normalización para la función de onda utilizada. Es decir, dado el principio de mínima energía

$$E_{aproximada} \geq E_{exacta}$$

se busca un mínimo de $E_{aproximada}$ en término de los orbitales moleculares. Se calcula

$$dE_{aproximada} = 0$$

donde las derivadas se toman respecto a los orbitales moleculares.

Finalmente, obtenemos un conjunto de ecuaciones diferenciales llamadas *ecuaciones de Fock*

$$\left[\tilde{H}^{core} + \sum_j (2\tilde{J}_j - \tilde{K}_j) \right] \phi_i = \sum \epsilon_{ij} \phi_j, \quad i = \overline{1, n} \quad (3.21)$$

las cuales se pueden expresar como un problema de valores propios mediante las *ecuaciones de Hartree-Fock*

$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad i = \overline{1, n} \quad (3.22)$$

donde el operador \hat{F} de Hartree-Fock esta definido en términos de los orbitales moleculares por medio de los operadores J_j y K_j . Los mejores orbitales moleculares para el sistema son funciones propias del operador hamiltoniano de Hartree-Fock. El sistema de ecuaciones se llama acoplado, es decir, el operador de Fock de cada ecuación depende de todos los orbitales solución. Estos orbitales son llamados autoconsistentes con el potencial de campo que generan formando un campo autoconsistente de Hartree-Fock. A todo el procedimiento de hallar el mejor conjunto de orbitales ocupados se le denomina *Método de Campo Autoconsistente (SCF)* y se basa en considerar un conjunto de orbitales sobre el cual se calcula una primera aproximación al operador hamiltoniano de Fock. Las funciones propias que genera dicho operador constituyen un segundo conjunto de funciones de “prueba”. El procedimiento concluye cuando los orbitales generados no tengan cambios bajo cierta tolerancia.

3.2.2. El Método LCAO en las Ecuaciones de Hartree-Fock.

Mediante la aproximación LCAO la función de onda se puede aproximar por orbitales atómicos conocidos. Esta aproximación transforma la ecuación de Hartree-Fock en una ecuación matricial permitiendo resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales como un problema algebraico de valores propios. Sustituyendo en la ecuación de Hartree-Fock (ec. 3.22) la expresión para los orbitales moleculares de la aproximación LCAO (ec. 3.7) se obtiene

$$\begin{aligned} \hat{F} \psi_i &= \epsilon_i \psi_i \\ \hat{F} \sum_i c_{ij} \phi_j &= \epsilon_i \sum_i c_{ij} \phi_j \\ \sum_i c_{ij} \int \phi_k^* \hat{F} \phi_j dv &= \epsilon_i \sum_i c_{ij} \int \phi_k^* \phi_j dv \end{aligned}$$

definiendo las integrales siguientes

$$F_{kj} = \int \phi_k^* \hat{F} \phi_j dv \quad (3.23)$$

$$S_{kj} = \int \phi_k^* \phi_j dv \quad (3.24)$$

y sustituyendo en el desarrollo anterior

$$\sum c_{ij} F_{kj} = \epsilon_i \sum c_{ij} S_{kj}$$

se llega a la ecuación matricial

$$\tilde{F}\tilde{C} = \tilde{S}\tilde{C}\tilde{\epsilon} \quad (3.25)$$

donde \tilde{F} es la Matriz de Fock, \tilde{C} es una matriz de coeficientes c_{ij} , \tilde{S} se le denomina matriz de traslape y $\tilde{\epsilon}$ es la matriz diagonal cuyos elementos ϵ_i es la energía de un electrón en el orbital ϕ_i .

La ecuación 3.25 fue derivada por Roothaan y Hall a partir de la teoría de Hartree-Fock. Su mayor aportación fue el demostrar que al introducir el conjunto base de funciones espaciales conocidas, la ecuación diferencial 3.21 se convierte en una ecuación matricial y el problema de hallar los orbitales moleculares ψ_i y las energías de cada orbital involucra resolver ésta integral. Tanto la matriz de Fock como los orbitales dependen de los coeficientes c_{ij} en la expansión de orbitales moleculares. Esto hace que la ecuación 3.25 no sea lineal, por lo que se requiere de un método de solución iterativo equivalente al método de campo autoconsistente.

3.2.3. Matriz de Fock y Matriz de Densidad

La obtención de una expresión para la matriz de Fock es uno de los puntos principales para la elaboración del método de Hartree-Fock. El problema de determinar los orbitales moleculares ψ_i y las energías ϵ_i consiste en resolver la ecuación matricial 3.25. La matriz de Fock representa el promedio del efecto del campo generado por cada electrón sobre cada orbital.

Debido a que la matriz de Fock es la representación matricial del operador de Fock \hat{F} en alguna base de orbitales conocida, esta debe contener los términos obtenidos anteriormente, esto es

$$\mathbf{F}_{\mu\eta} = \mathbf{H}^{core\mu\eta} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N \mathbf{P}_{\lambda\sigma} \left[(\mu\eta|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\eta\sigma) \right] \quad (3.26)$$

donde se han definido los términos $\mathbf{H}^{core\mu\eta}$, $\mathbf{P}_{\lambda\sigma}$ y $(\mu\eta|\lambda\sigma)$. El primer término representa la energía de un solo electrón en el campo del núcleo y el segundo se refiere a la matriz

de densidad. Los términos entre paréntesis son integrales que involucran los operadores coulombicos y de intercambio para dos electrones, y se definen como

$$(\mu\eta|\lambda\sigma) = \int \phi_\mu^*(1)\phi_\eta^*(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)dr_1^3dr_2^3 \quad (3.27)$$

La matriz de densidad se define a partir de un sistema de capa cerrada o restringido,¹ en el cual dos electrones ocupan un mismo orbital. Si la densidad de carga se define como la distribución de probabilidad $|\psi_i(\vec{r})|^2$ de encontrar un electrón en un punto \vec{r} . Para éste sistema, la densidad de carga total es

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$$

el factor 2 se utiliza para normalizar la función, ya que se esta hablando nuevamente de una distribución de probabilidad. Al sustituir la forma de la función de onda definida mediante el método LCAO en la expresión para la densidad de carga, se obtiene

$$\begin{aligned} \rho &= 2 \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r) \\ &= 2 \sum_i^n \sum_\eta c_{\eta i}^* \phi_\eta^*(r) \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu(r) \\ &= \sum_{\mu\eta} \left[2 \sum_i^n c_{\mu i} c_{\eta i}^* \right] \phi_\mu(r) \phi_\eta^*(r) \\ &= \sum_{\mu\eta} \mathbf{P} \phi_\mu(r) \phi_\eta^*(r) \end{aligned} \quad (3.28)$$

donde \mathbf{P} es la matriz de densidad. Esta expresión nos muestra que, al igual que la matriz de Fock, ésta depende de los coeficientes de expansión de ψ_i .

Finalmente, las ecuaciones de Hartree-Fock se resuelven mediante un campo auto-consistente tomando en cuenta lo expuesto anteriormente. A continuación se expone brevemente los pasos del método.

1. Dado un sistema molecular, especificar las coordenadas nucleares y números atómicos. Se elige un conjunto de funciones atómicas base y un conjunto de coeficientes c_{ij} que definan a la matriz \tilde{C} .
2. Calcular las integrales $\mathbf{H}^{core_{\mu\eta}}$, $\mathbf{S}_{\mu\eta}$ y $(\mu\eta|\lambda\sigma)$
3. Obtener la matriz de densidad inicial.

¹ El spín del electrón es tomado en cuenta para la elaboración de la función de onda del sistema

4. Calcular la matriz de Fock (ecuación 3.26).
5. Calcular las funciones propias y los valores propios de la ecuación de Roothaan.
6. Obtener una segunda matriz de densidad a partir de los valores obtenidos en el paso anterior.
7. Analizar la convergencia del método a partir de las matrices de densidad obtenidas.

Si el método converge se pueden calcular ciertas propiedades.

Si no converge, se repite a partir del punto 3 tomando la matriz de densidad obtenida.

3.3. Teoría de Funcionales de Densidad

Un esquema más eficiente para resolver el problema de muchos cuerpos de un cristal, y que tome en cuenta la correlación electrónica mejor que la teoría de Hartree-Fock, es la *Aproximación de Densidad Local (-Spin) (L(S)DA)* apoyado por la *Teoría de Funcionales de Densidad* donde las cantidades importantes del modelo son las densidades del spin en el sistema. La energía total del sistema se debe escribir en función de éstas densidades (Cotteiner, [2]).

3.3.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Para poder entender la teoría de funcionales de densidad es necesario nombrar dos teoremas formulados por Hohenberg y Kohn y sus consecuencias inmediatas.

Theorem 3.1 (Primer Teorema de Hohenberg-Kohn). *Existe una correspondencia uno a uno entre el estado base de la densidad $\rho(\vec{r})$ de un sistema de muchos electrones y el potencial externo que se genera al suponer la aproximación de Born-Oppenheimer. Una consecuencia inmediata es que el valor esperado del estado base de cualquier observable \hat{O} es un único funcional de la densidad electronica exacta del estado base:*

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (3.29)$$

Theorem 3.2 (Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn). *Sea \hat{O} el operador hamiltoniano \hat{H} , el estado base del funcional de energía total $\hat{H}[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$ tiene la forma*

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.30)$$

donde el funcional de densidad de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho]$, es universal para todo sistema de muchos electrones. $E_{V_{ext}}$ alcanza su valor mínimo (igual a la energía total del estado base) para la densidad del estado base correspondiente a V_{ext} .

Al evaluar el funcional de energía $E_{V_{ext}}[\rho]$ para la densidad que corresponde al potencial externo del sólido se obtiene la energía del estado base. Hay tres implicaciones importantes que resaltar de estos dos teoremas. La primera se puede observar al analizar la correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base y el potencial externo descrita en el primer teorema. Dado un sistema de muchos electrones con un potencial externo existe una única función de onda del sistema definida en la ecuación de Schrödinger. A partir de esta función de onda se obtiene una densidad electrónica que contiene la misma información que la función de onda exacta. Así, las observables del sistema se pueden recuperar a partir de la densidad electrónica como funcionales de la misma.

Como segunda implicación, la universalidad del funcional de densidad de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$. Debe existir una expresión del funcional de la ecuación 3.30 para cualquier sistema de muchas partículas debido a que dicho funcional no depende de ninguna variable nuclear, es decir contiene información únicamente de los electrones del sistema. La contribución del potencial externo a la energía total del sistema se calcula utilizando el operador densidad definido como

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r})$$

al ser evaluado para la función de onda de un sistema de muchos electrones

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (3.31)$$

La densidad electrónica que minimiza la energía $E_{V_{ext}}[\rho]$ es la densidad del estado base que corresponde al potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Esta densidad se obtiene utilizando el principio variacional de Rayleigh-Ritz.

3.3.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Con estos dos teoremas, Kohn y Sham publicaron en 1965 una ecuación parecida a la ecuación de Hartree-Fock (ec. 3.22). Su teoría surge a partir de los estudios de Hartree y Fock del hamiltoniano del sistema de muchas partículas. El funcional de Hohenberg-Kohn se obtiene a partir del funcional de la energía total del sistema y de Hartree-Fock

$$F_{HK} = T_0 + V_H + \underbrace{V_x + V_c}_{V_{xc}} \quad (3.32)$$

donde

$$\begin{aligned} V_x &= V - V_H \\ V_c &= T - T_0 \end{aligned}$$

Así, el funcional de la energía 3.30 se escribe como

$$E_{v_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (3.33)$$

y se interpreta como el funcional de energía de un gas de electrones clásico sin interacciones sujeto a dos potenciales externos, uno debido a la presencia de los núcleos y otro generado por los efectos de correlación e intercambio. Dichos efectos contienen información extra de la interacción electrón-electrón. El Hamiltoniano de Kohn-Sham que corresponde al funcional de energía descrito antes es

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \end{aligned} \quad (3.34)$$

donde

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

A partir del Hamiltoniano de Kohn-Sham se puede hallar la densidad exacta del estado base tomando en cuenta el siguiente teorema:

Theorem 3.3 (Teorema de Kohn-Sham). *La densidad exacta del estado base $\rho(\vec{r})$ de un sistema de N electrones es*

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (3.35)$$

donde las funciones de onda electrónicas $\phi_i(\vec{r})$ son las N soluciones de menor energía de la ecuación de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.36)$$

Nuevamente nos enfrentamos a un problema de campo auto-consistente ya que tanto el operador de Hartree V_H como el operador de correlación e intercambio V_{xc} dependen de la densidad $\rho(\vec{r})$, quien a su vez depende de los orbitales solución que deseamos encontrar. El procedimiento para resolver este problema es similar al expuesto para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock. En este caso la densidad sirve como parámetro de convergencia ya que la densidad final debe ser consistente con el Hamiltoniano de Kohn-Sham.

La aproximación LSDA toma en cuenta el spin para hacer una mejor aproximación cuando se requiere una separación entre los electrones α y β . Esta aproximación transforma las ecuaciones derivadas de la aproximación LDA dándoles cierta dependencia del spin, es decir, la ecuación 3.35 se transforma en

$$\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_{i,k} \rho_{ik}^\sigma |\phi_{ik}^\sigma(\vec{r})|^2$$

Es necesario dar una expresión para el potencial de correlación e intercambio en el Hamiltoniano de Kohn-Sham. Para ello, se utiliza la aproximación *LSDA* (Local Spin Density Aproximación), la cual conlleva a dos resultados importantes.

Primero, postula que el funcional de correlación e intercambio se escribe como

$$E_{xc}^{LSDA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n \mu_{xc}(n_\uparrow, n_\downarrow) d\vec{r}, \quad n = n_\uparrow + n_\downarrow \quad (3.37)$$

es decir, la energía de correlación e intercambio debido a una densidad particular $\rho(\vec{r})$ se puede calcular dividiendo el material en volúmenes infinitesimales con densidad constante. Cada volumen contribuye a la energía total de correlación e intercambio con la energía de correlación e intercambio del mismo volumen de un gas de electrones homogéneo.

Segundo, la forma particular de μ_{xc} .

Es posible alcanzar una mejor aproximación tomando las contribuciones de cada volumen, no sólo dependientes de la densidad local, sino formando una dependencia con las densidades de los volúmenes más próximos. A esta aproximación se le conoce como *GGA* (*Generalized Gradient Aproximación*) debido a que toma en cuenta el gradiente de la densidad.

$$E_{xc}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int f(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow) d\vec{r} \quad (3.38)$$

Para hallar una expresión de $f(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow)$ es necesario aproximar algún “funcional GGA” con parámetros indeterminados a una serie de datos experimentales de átomos y moléculas para hallar los valores que mejor se ajusten al experimento.

3.3.3. Métodos de Solución para las Ecuaciones de Kohn-Sham

A partir del desarrollo de la Teoría de Funcionales de Densidad se formularon métodos para resolver las Ecuaciones de Kohn-Sham. Estos métodos proponen la generación de una función de onda particular a partir de ciertos orbitales. A continuación se describen brevemente los métodos más conocidos.

Método APW

El método de ondas planas aumentadas, *Augmented Plane Waves*, es un método para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad del estado base, la energía total y los valores propios del problema de muchos cuerpos introduciendo un conjunto base que se adapta al problema general de un sólido. Pueden usarse ondas planas, en el espacio cristalino en general, u optar por hacer una partición conveniente del espacio para utilizar bases que también convengan según el caso. Para lograr una de estas adaptaciones, la celda unitaria se debe dividir en i) una región donde los átomos se encuentren dentro de esferas que no se intersectan denominadas esferas de *Muffin Tin*(S) y ii) una región intersticial (I).

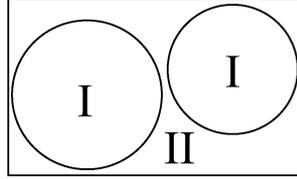


Figura 3.1: Aproximación de Muffin Tin

Al aplicar la aproximación de Muffin Tin en un átomo los estados u orbitales que se encuentran en el exterior de la esfera S_α se le denominan estados de valencia; los estados dentro de la esfera de muffin tin se les denominan estados de core.

La aproximación APW supone $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ como una superposición de ondas planas en la región intersticial y la fuerza a tener un comportamiento oscilatorio más rápido en la región S.

El método implica aproximar la solución de la ecuación de Schrödinger del cristal mediante una expansión de la función de onda en ondas planas con la misma energía

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}+\vec{K}, \epsilon(\vec{k})}(\vec{r}) \quad (3.39)$$

donde la suma es sobre los vectores de la red recíproca. Para cualquier vector de la red recíproca \mathbf{K} , las funciones $\phi_{\vec{k}+\vec{K}, \epsilon(\vec{k})}$ deben satisfacer la condición de Bloch².

Las ondas planas se definen como

1. $\phi_{\vec{k}, \epsilon} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ en la región intersticial, para cualquier vector de onda \vec{k} y energía ϵ .
2. $\phi_{\vec{k}, \epsilon}$ debe ser continua en la frontera entre las regiones atómica e intersticial.
3. $\phi_{\vec{k}, \epsilon}$ debe satisfacer la ecuación de Schrödinger atómica en la región S.

² Las funciones de onda se escriben como ondas planas multiplicadas por un factor que cumple con la periodicidad de la red.

Estas tres condiciones determinan un único conjunto $\phi_{\vec{k},\epsilon}$ para cada sólido. Esta función esta definida como

$$\phi_{\vec{k},\epsilon} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', \epsilon_l) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

donde \vec{r}' es la posición de dentro de la esfera respecto al centro de cada esfera y \hat{r}' especifica los ángulos θ' y ϕ' para definir la dirección de \vec{r}' en coordenadas esféricas. $u_l^\alpha(\vec{r}', \epsilon)$ y $Y_m^l(\hat{r}')$ son soluciones de la ecuación de Schrödinger de un átomo libre (recuérdese la solución del átomo de hidrógeno). El factor $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ se puede determinar a partir del método. Con esta expresión se garantiza que se satisface la ecuación de Schrödinger en ambas regiones, sin embargo, no es posible estimar cuantos vectores de la red recíproca son necesarios para la expansión. En la literatura se menciona que aproximadamente cien vectores de la red recíproca se pueden utilizar para obtener resultados confiables, es decir, que la energía sufre cambios apreciables si se aumenta el número de funciones APW. Bajo este esquema, la función $\phi_{\vec{k},\epsilon}$ tiene derivada discontinua en la frontera de las regiones S_α e I, por lo tanto, repetiremos el teorema de Hohenberg-Kohn aplicado a nuestro caso utilizando el siguiente principio variacional:

Definition 3.1. Dada cualquier función diferenciable $\psi(\vec{r})$ se define el funcional de energía

$$E[\psi_{\vec{k}}] = \frac{\int (\frac{\hbar}{2m} |\nabla\psi(\vec{r})|^2 + V(\vec{r}) |\psi(\vec{r})|^2) d\vec{r}}{\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}} \quad (3.40)$$

para encontrar el valor estacionario de la energía.

El principio variacional se realiza utilizando la expansión 3.39 para calcular el funcional $E[\psi_{\vec{k}}]$ y con esto hallar el valor estacionario ϵ de la energía en función de los coeficientes $c_{\vec{k}}$.

Método LAPW y LAPW+LO

El método LAPW (*Linearized Augmented Plane Waves*) corrige el problema de encontrar $u_l^\alpha(\vec{r}', \epsilon)$ para una energía ϵ_k^n en el método anterior. Para ello, se expande en series de Taylor $u_l^\alpha(\vec{r}', \epsilon)$ a partir de un valor calculado para alguna energía E_0 . Con esto se obtiene la siguiente expresión para la onda plana $\phi_{\vec{k}}$:

1. en la región intersticial se utiliza una onda plana de la forma

$$\phi_{\vec{k},\epsilon} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

2. dentro de la esfera de muffin tin,

$$\phi_{\vec{k},\epsilon} = \sum_{l,m} \left[A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', \epsilon_l) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', \epsilon_l) \right] Y_m^l(\hat{r}')$$

Los coeficientes $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ y $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ se determinan requiriendo que ambos coincidan en valor y pendiente en la frontera de las regiones S_α e I . El método LAPW de igual forma utiliza el principio variacional de Rayleigh-Ritz para determinar los coeficientes de la expansión $\psi_{\vec{k}}$.

Para hacer posible un tratamiento consistente de los estados de valencia y de “core”, es decir, si se requiere hacer un mejor análisis de un orbital específico (-s, -p, -d, -f), se añade un conjunto de funciones base nuevas que no dependen de k_n . A estas funciones nuevas se les denominan Orbitales Locales (LO) y se definen dentro de la esfera de muffin tin del átomo α' como

$$\phi_{\vec{k}, \epsilon} = \left[A_{lm}^{\alpha'} u_l^{\alpha'}(\vec{r}', \epsilon_{1,l}) + B_{lm}^{\alpha'} \dot{u}_l^{\alpha'}(\vec{r}', \epsilon_{1,l}) + C_{l,m}^{\alpha'} u_l^{\alpha'}(\vec{r}', \epsilon_{2,l}) \right] Y_m^l(\hat{r}') \quad (3.41)$$

mientras que en la zona intersticial y en las esferas de los átomos vecinos vale cero; por ello se les llaman “Locales”. Este tratamiento considera a todos los átomos dentro de la celda unitaria. La independencia de éstos orbitales respecto a k_n se debe a que no se considera ninguna conexión con ondas planas dentro de la zona intersticial. Los coeficientes $A_{lm}^{\alpha'}$, $B_{lm}^{\alpha'}$ y $C_{lm}^{\alpha'}$ se determinan exigiendo que los orbitales sean normalizados, su valor sea cero y tenga pendiente cero en la frontera de la esfera de muffin tin.

Método APW+lo

El problema con el método APW es la dependencia de la energía del conjunto base. Esta dependencia se elimina en el método LAPW+LO, pero se requiere de un número mayor de funciones base. El método APW+lo combina los puntos más importantes de los métodos anteriores (Cottenier, [2]). El conjunto de funciones base contiene funciones del tipo APW para una energía ϵ_l fija. A este conjunto se le aumenta un nuevo orbital denotado por “lo” (orbitales locales, distintos a “LO”) definido como

$$\phi_{\alpha', lo}^{l,m} = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left[A_{lm}^{\alpha', lo} u_l^{\alpha'}(\vec{r}', \epsilon_l) + B_{lm}^{\alpha', lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(\vec{r}', \epsilon_l) \right] Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

donde los coeficientes $A_{lm}^{\alpha', lo}$ y $B_{lm}^{\alpha', lo}$ se determinan requiriendo que los orbitales sean normalizados y su valor sea cero; en este caso no se exige que la pendiente de la función en la frontera de muffin tin sea cero.

En el método LAPW+lo (LAPW) el potencial se expande como

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}) & \vec{r} \in S_\alpha \\ \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.42)$$

3.3.4. Aproximación L(S)DA+U

La aproximación LDA no es exitosa para cualquier sistema mientras el funcional de densidad aplicado no sea capaz de obtener las propiedades del estado base. Por ejemplo, dicha deficiencia se puede observar al aplicar el método a materiales fuertemente

correlacionados³. Tales sistemas generalmente contienen metales de transición o iones de tierras raras cuyos orbitales externos d o f se encuentran parcialmente llenos. Al aplicar un método como LDA a compuestos de metales de transición, se obtiene una banda d (f) con estructura electrónica metálica y electrones d (f) itinerantes necesariamente, porque queda la banda (de densidad de estados) partida por el nivel de Fermi en una parte ocupada y otra accesible desocupada. Esto puede ser válido para materiales metálicos, pero no para aquellos que son aislantes.

Esto último es incorrecto muchas veces debido a la naturaleza de los orbitales localizados d (f) en metales de transición o tierras raras, donde existe una energía de separación entre bandas ocupadas y desocupadas (Anisimov, [14]). La aproximación LDA+U corrige este problema incluyendo términos de interacciones de Coulomb en la energía y el hamiltoniano del sistema.

En este esquema los electrones se separan en dos subsistemas: orbitales d o f localizados y orbitales s o p no localizados. Para los electrones localizados, la interacción de Coulomb debe ser expresada como

$$\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

donde n_i son ocupaciones de los orbitales d o f y U se define como el parámetro de interacción de Coulomb. Los electrones en las capas s o p se describen mediante el método LDA. El funcional de energía utilizado para la aproximación LDA+U es:

$$E = E_{LDA} - \frac{UN(N-1)}{2} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (3.43)$$

El segundo término en la ecuación 3.43 asume que las interacciones Coulombicas de los orbitales d (f) son función del número total de electrones en dichos orbitales. Se define la energía del i -ésimo orbital ϵ_i y el potencial que depende de los orbitales como

$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (3.44)$$

$$V_i(\vec{r}) = \frac{\partial E}{\partial} = V_{LDA}(\vec{r}) + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (3.45)$$

donde la variación en el potencial se toma en la densidad de carga $n_i(\vec{r})$ de un orbital particular.

³ Entiéndase correlación como todo proceso que no es tomado en cuenta en el promedio de Hartree-Fock.

El añadir las interacciones coulómbicas en las ecuaciones 3.43 y 3.44 genera una separación entre los orbitales que divide a la banda de conducción en sub-bandas; la energía de los orbitales en la aproximación LDA disminuye y aumenta por un factor $-U/2$ para los orbitales ocupados ($n_i=1$) y $+U/2$ para los orbitales desocupados ($n_i=0$).