Introducción a DFT

y su implementación en siesta

Daniel A. Ladino

Una colaboración entre AstroUD & GEIFM
Bogotá, Colombia.

19 de agosto de 2022

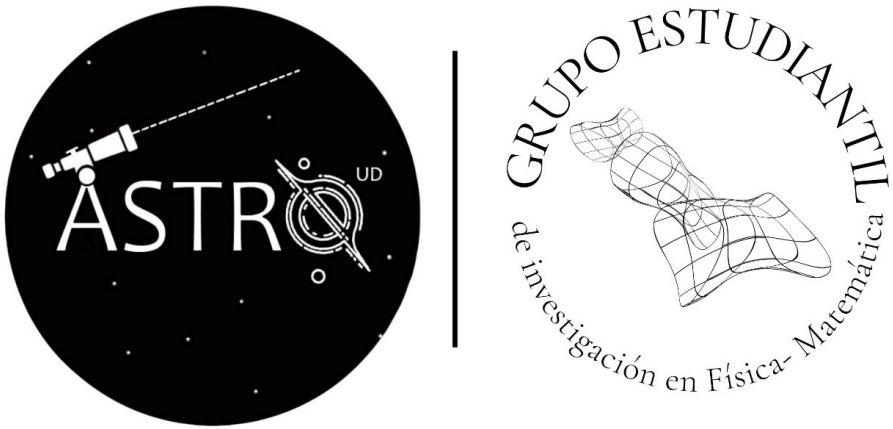


Tabla de Contenidos

1. Contexto: Problema de muchos cuerpos
2. Teoría del funcional densidad
3. Uso del código libre siesta
4. Conclusiones

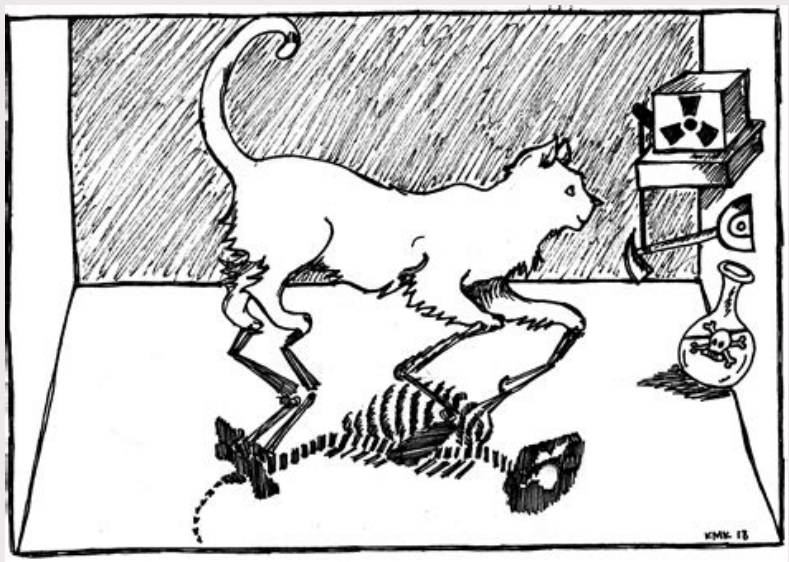
Tabla de Contenidos

1. Contexto: Problema de muchos cuerpos
2. Teoría del funcional densidad
3. Uso del código libre siesta
4. Conclusiones

GRUPOESTUDIANTIL
de investigación en Física-Matemática

Contexto: Problema de muchos cuerpos

Ecuación de Schrödinger



Para resolver la dinámica de un sistema mecano-cuántico es necesario lidiar con la ecuación de Schrödinger.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \hat{H}\psi(x,t) \tag{1}$$

Contexto de muchos cuerpos

Ecuación de Schrödinger

En diversas situaciones se lidia con la ecuación no relativista de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \tag{2}$$

Donde $\hat{H}$ corresponde con el operador hamiltoniano del sistema en estudio, $\psi(x,t)$ corresponde a las autofunciones de este problema de valores propios también conocidas como funciones de onda y E corresponde con el valor propio del operador $\hat{H}$.

Contexto: Problema de muchos cuerpos

Ecuación de Schrödinger

Esta ecuación se puede solucionar analíticamente (átomo de hidrógeno) encontrando las autofunciones y autovalores del problema (funciones de onda y energía). Para un hamiltoniano de la forma.

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{3}$$

El problema a resolver es:

$$(\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r})\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi) \tag{4}$$

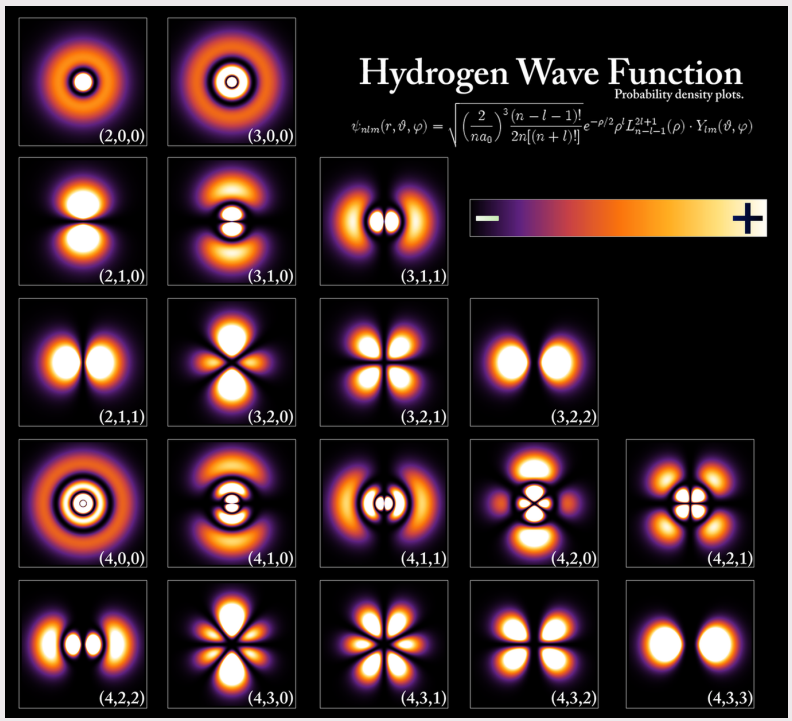
Las autofunciones corresponden a un producto entre los ármonicos ésfericos y los polinomios de Laguerre.

de investigación en Física-Matemática

Contexto: Problema de muchos cuerpos

Ecuación de Schrödinger

La solución analítica de la ecuación de Schrödinger se tiene para una interacción entre dos cuerpos (electrón nucleo) como en el átomo de hidrógeno, y algunas soluciones númericas funcionan para un sistema conformado por unas pocas particulas.



Ecuación de Schrödinger

Pero, en un estudio de las propiedades de algún material o compuesto el número de electrones del sistema es del orden de los miles. El problema de autofunciones de un sistema así de complejo es de la forma.

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, ..., r_n) = E\psi(r_1, r_2, ..., r_n) \tag{5}$$

En donde el hamiltoniano se construye de la siguiente forma, primero la energía cinética de los electrones:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2$$

Contexto: Problema de muchos cuerpos

Ecuación de Schrödinger

Ahora, se tiene en cuenta la energía cinética pero de los núcleos.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{\hbar}{2M_N}\sum_{j=1}^{M}\nabla_j^2$$

Se suma al hamiltoniano la energía potencial entre eléctrón-electrón y núcleo-núcleo.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{\hbar}{2M_N}\sum_{I=1}^{M}\nabla_I^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^{M}\sum_{J>I}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{IJ}}$$

Contexto: Problema de muchos cuerpos

Ecuación de Schrödinger

Y finalmente se suma la energía potencial entre núcleo y electrón.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{\hbar}{2M_N}\sum_{I=1}^{M}\nabla_I^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^{M}\sum_{J>I}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{J>i}^{M}\frac{eZ_B}{r_{iJ}}$$

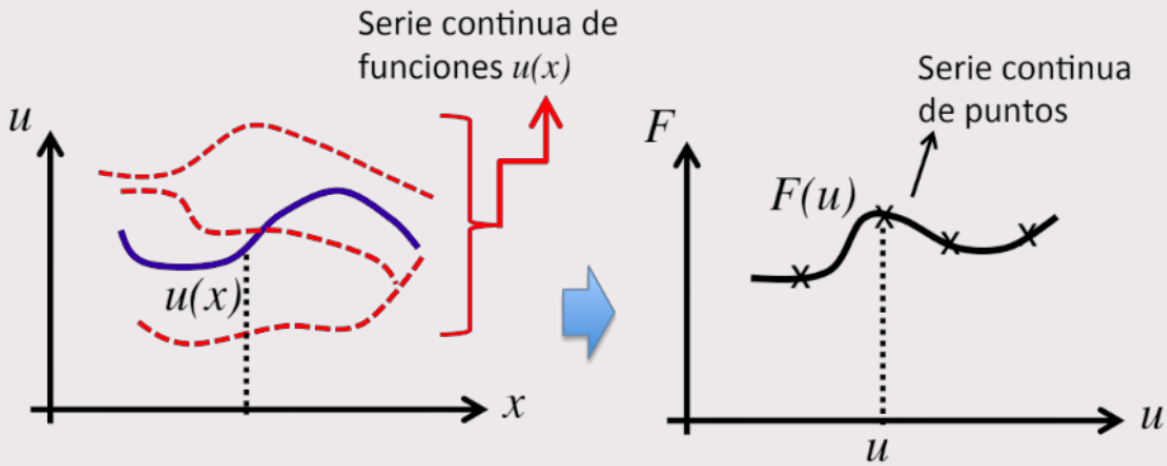
La anterior expresión es el complicado hamiltoniano en el sistema de núcleo-electrón, es decir para un problema de muchos cuerpos [3].

Tabla de Contenidos

1. Contexto: Problema de muchos cuerpos
2. Teoría del funcional densidad
3. Uso del código libre siesta
4. Conclusiones

¿Qué es un funcional?

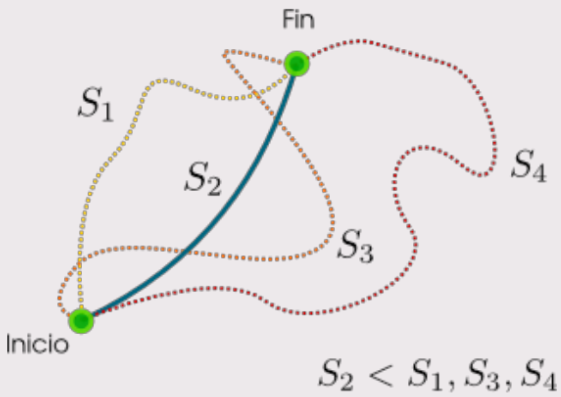
Un funcional F[u] es una función de la función u(x) con la cual se obtienen valores independientes de x.



No se debe confundir un funcional con una composición de funciones.

¿Qué es un funcional?

Un ejemplo de funcional es el funcional integral de la acción, conocida en gran parte por el principio de mínima acción de la mecánica clásica [2].



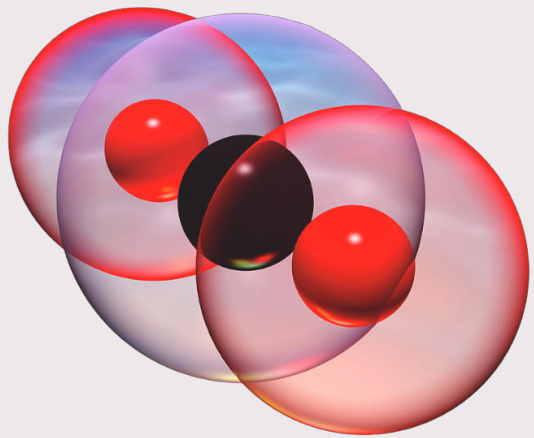
Donde la acción se define como:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q, q')dt \qquad (6)$$

Richard Feynman usó un funcional análogo al de la acción para reformular la teoría cuántica, se conoce como integral de camino de Feynman.

Problema a resolver

EL hamiltoniano observado es complicado, no soluble analíticamente pues por ejemplo, si se estuviera estudiando la dinámica de un sistema conformado por una molécula de CO_2



se necesitaría resolver la ecuación para 66 electrones (3 grados de libertad por electrón). Por eso se utiliza el enfoque de dft para resolver este problema.

Aproximación de Born-Oppenheimer

El núcleo atómico es mucho más pesado que el electrón orbitando (unas 1800 veces más pesado), con lo cual los electrones responden muy rápido a un cambio en su entorno, más rápidamente que los núcleos. Así se puede separar el sistema en dos, núcleos y electrones.

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{nucl}$$

Aproximación de Born-Oppenheimer

Estudiando primero el sistema de los electrones, con el fin de hallar su energía del estado base, el hamiltoniano correspondiente es [1].

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{\hbar}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{J>i}^{M}\frac{eZ_B}{r_{iJ}}$$

Con lo cual:

$$\hat{H}_{elec}\psi_{elec}(r_1, r_2, ..., r_n) = E_{elec}\psi_{elec}(r_1, r_2, ..., r_n)$$

No es trivial encontrar ψ_{elec}, es un problema de muchos cuerpos!!

Aproximación de Born-Oppenheimer

Se puede aproximar la función de onda del sistema atómico según Hartree, como el producto de las funciones de onda de cada electrón, es decir:

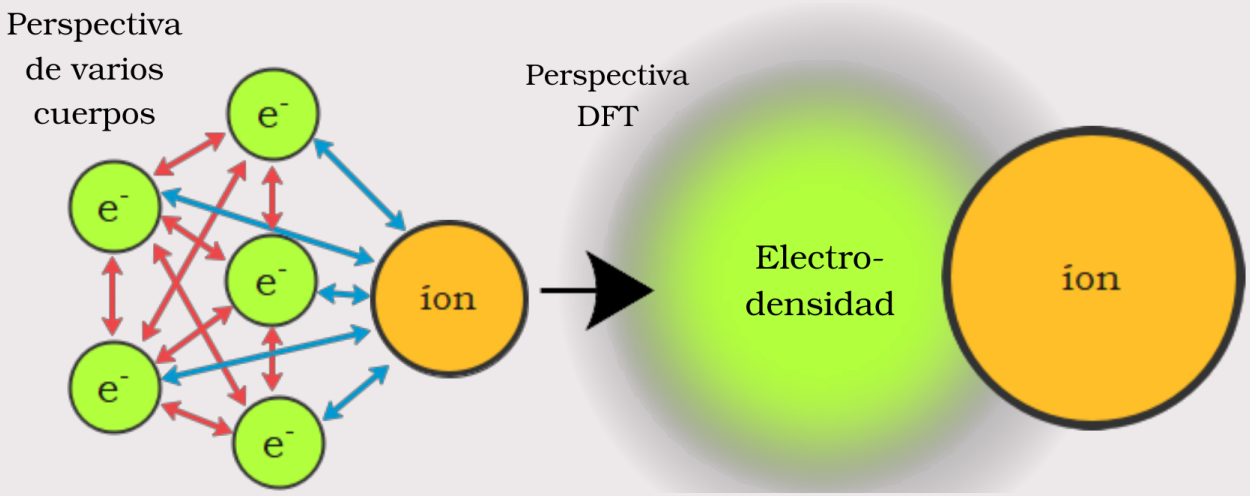
$$\psi(r_1, r_2, ..., r_n) = \psi(r_1) * \psi(r_2) * ... * \psi(r_n) \tag{7}$$

Simplificando el problema de muchos cuerpos a un problema de muchos electrones individuales. (Ojo!)

Densidad de electrones

Al estudiar el sistema de electrones interesa la probabilidad de que el sistema esté en una configuración dada por las posiciones $(r_1, r_2, ..., r_n)$ pues es difícil asignar una etiqueta a cada uno de ellos.

$$n(\mathbf{r}) = 2\sum_{i}^{N} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$$



Primer teorema Hohenberg-Kohm

La energía del estado base de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica. Es decir la energía se puede escribir como:

$$E = E[n(\mathbf{r})]$$

No dice nada de la forma del funcional energía. Se simplifica el problema a resolver, pues un problema de 3N grados de libertad pasa a ser uno de 3 variables espaciales.

Teoría del funcional densidad

Segundo teorema Hohenberg-Kohm

La densidad electrónica que minimiza el funcional energía es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger. Variar la densidad electrónica hasta que la energía del funcional sea mínima. El funcional energía se puede escribir como:

$$E[\psi_i] = E_{con}[\psi] + E_{xc}[\psi]$$

Donde:

$$E_{con} = \frac{h^2}{m}\sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i + \int V(r) n(r) d^3r + \frac{1}{2}\int\int \frac{n(r)n(r)}{|r-r'|} d^3r * d^3r' + E_{ion}$$

E_{xc} representa interacciones mecano-cuánticas. No se conoce necesita ser aproximado según LDA (Local density aproximation) y GGA (Generalized density aproximation)

Ecuaciones Kohm-Sham

Las ecuaciones de Kohm-Sham son:

$$[\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r)$$

Similares a las ecuaciones anteriores pero no tienen la sumatoria! Más sencilla de resolver. Con V_H (Hartree) definidos de la forma:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(r)}{|r - r'|} d^3r'$$

Y V_{xc}:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)}$$

Representa interacción electrón densidad de electrones y su factor de corrección respectivamente

Teoría del funcional densidad

¿Como resolver el problema?

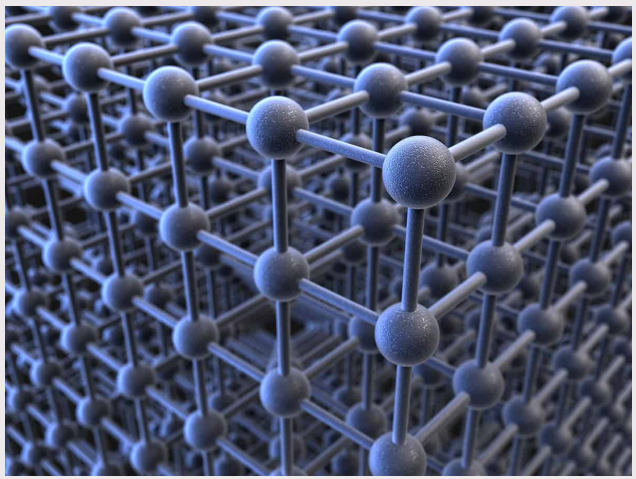
Es auto-consistente, necesitas de elementos de la solución para hallar la solución.

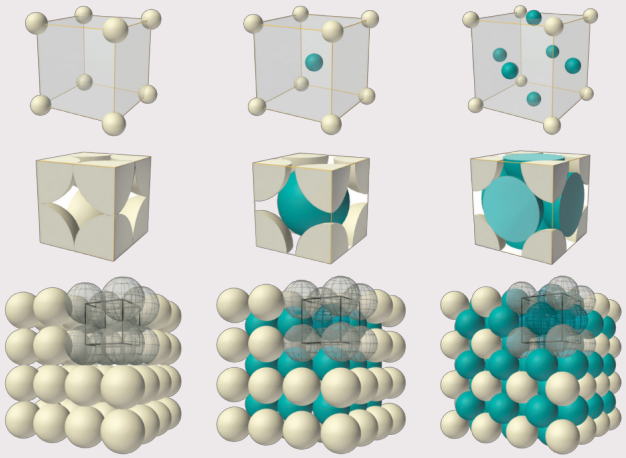
Algoritmo para hallar la solución.

1. Intentar con un $n(r)$.
2. Resolver la ecuación de Kohm-Sham para encontrar $\psi_i(r)$.
3. Encontrar la densidad de electrones $n(r)$.
4. Comparar el valor obtenido de $n(r)$ con el valor propuesto. Si son iguales, se encontró el funcional densidad!! Si son diferentes, seguir intentando.

Antes de seguir, un pequeño repaso

Los vectores de red representan la posición de los átomos en un cristal, para una sola celda. Cristal, estructura periódica.

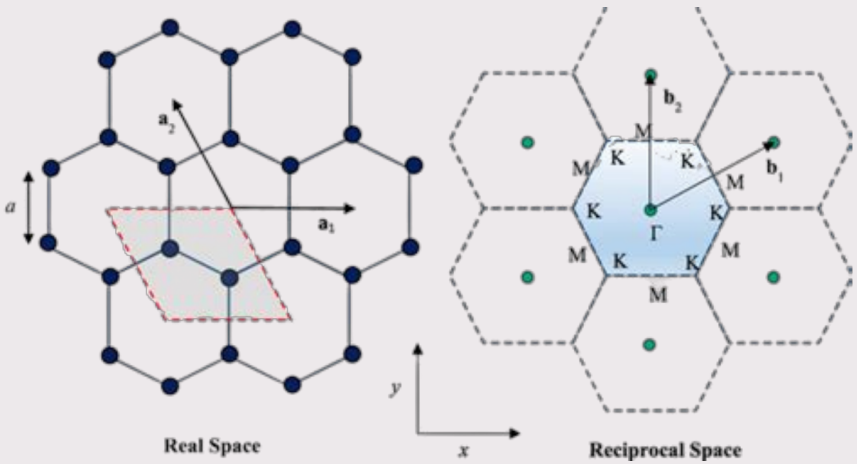




Dependiendo de como sean los vectores que caracterizan el cristal se caracteriza su celda unitaria.

Estructuras cristalinas

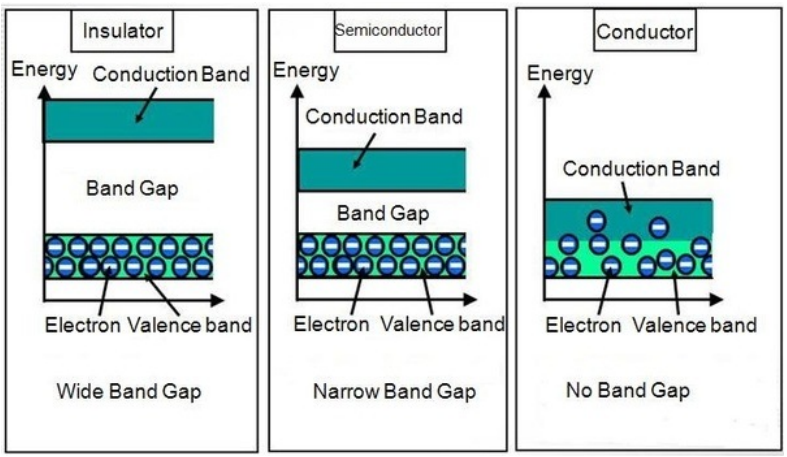
En el espacio real se denomina Red de Bravais. El espacio reciproco está definido por su vector de onda k.



La relación entre el espacio real y el reciproco se da a través de la transformada de Fourier. $G = 2\pi/a$

Estructura de bandas

Se puede representar la energía de un cristal según su estructura de bandas, E(k). Permite observar los gaps de energía y si el material es aislante, semi-conductor o conductor.



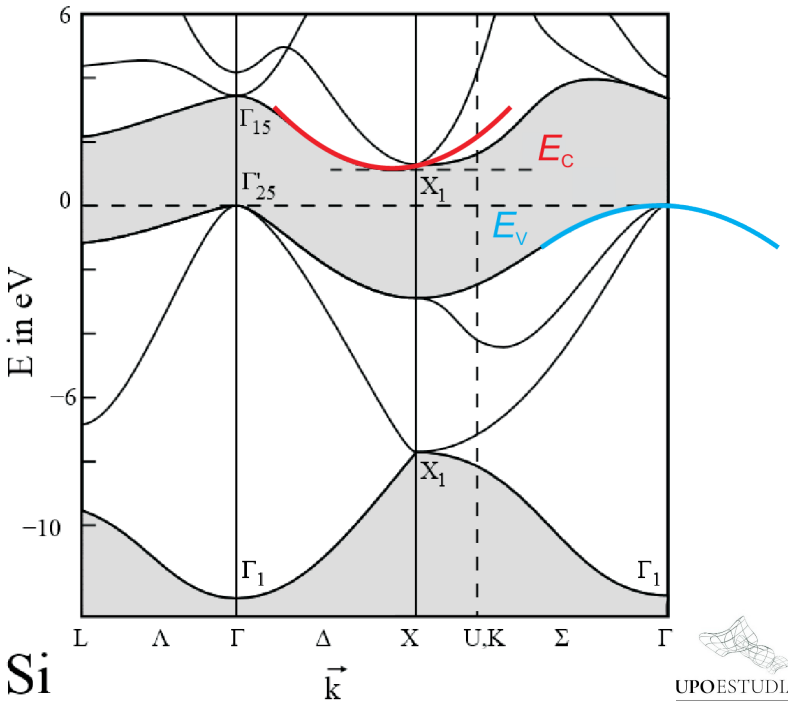


Tabla de Contenidos

1. Contexto: Problema de muchos cuerpos
2. Teoría del funcional densidad
3. Uso del código libre siesta
4. Conclusiones

GRUPOESTUDIANTIL
de investigación en Física-Matemática

Mismo problema, distinto enfoque

El funcional energía esta vez se toma como un todo de la forma:

$$E[n(r)] = F_{uni} + E_{ext}$$

El hamiltoniano es de la forma:

$$\hat{H} = \frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) = \frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V_{pseudo} \tag{8}$$

Con lo cual el método se modifica, se prueba el potencial V_{pseudo} se resuelve la ecuación de Kohm-Sham y así.

Uso del código libre siesta

¿Qué es siesta?

Programa para el cálculo de estructuras electrónicas, generado por el instituto de ciencia de materiales de Barcelona.

Usa las LDA O GGA como aproximación para V_{xc}.

Uso del código libre siesta

Estructura

Para realizar un cálculo electrónico con siesta se necesita:

1. Tener instalado siesta.
2. Un archivo de entrada en formato FDF (flexible data format).
3. Un archivo de pseudopotencial para cada elemento diferente que se vaya a estudiar (en formato .psf generalmente). [https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/]

Uso del código libre siesta

Estructura

Dentro del archivo de siesta se encuentra:

1. **Src:** Código fuente de siesta.
2. **Docs:** Documentación útil, como guía de usuario (en formato .Tex) y demás.
3. **Pseudo:** Desde archivo se pueden generar y testear posibles pseudopotenciales.
4. **Examples:** Algunos ejemplos de pseudos, junto a algunos compuestos básicos (H_2O, MgO)

Uso del código libre siesta

¿Cómo usarlo? Archivo de entrada

El archivo de entrada debe:

- Estar en formato FDF.
- Incluir los datos físicos del sistema.
- Variables que controlen las aproximaciones y las iteraciones.

Uso del código libre siesta

Características archivo de entrada

- Se pueden insertar los datos en cualquier orden.
- Se pueden omitir valores de los datos y dejar sus valores por defecto.
- Con # se realizan comentarios.
- Se ignoran los caracteres "_", "–", ".".
- Magnitudes físicas deben ir seguidas por sus unidades.
- Escribir las variables propias del paquete seguidas por su valor. Ejemplo:
  - NumberOfAtoms 3
- Bloques de datos se definen con %

Uso del código libre siesta

Descripción de algunas variables de entrada

SystemName: Nombre descriptivo del sistema. Ejemplo:

- SystemName Si bulk, diamond structure

SystemLabel: Un label para los archivos de salida.

- SystemLabel silicon

NumberOfAtoms: Número de átomos en la simulación.

- NumberOfAtoms 2

NumberOfSpecies: Número de especies atómicas diferentes.

- NumberOfSpecies 1

ChemicalSpeciesLabel: Especifica las diferentes especies químicas

- % block ChemicalSpeciesLabel
  1 14 Si
  % endblock ChemicalSpeciesLabel

Uso del código libre siesta

Descripción de algunas variables de entrada

LatticeConstant: Longitud que define la escala de los vectores.

- LatticeConstant 5.43 Ang

LatticeVectors Se lee como una matriz, un vector por fila.

- % block LatticeVectors
  0.0 0.5 0.5
  0.5 0.0 0.5
  0.5 0.5 0.0
  % endblock LatticeVectors

AtomicCoordinatesFormat: Formato de las posiciones atómicas en la entrada.

- AtomicCoordinatesFormat Fractional

Uso del código libre siesta

¿Cómo correr siesta?

Después de haber instalado siesta y el archivo .fdf, se hace:

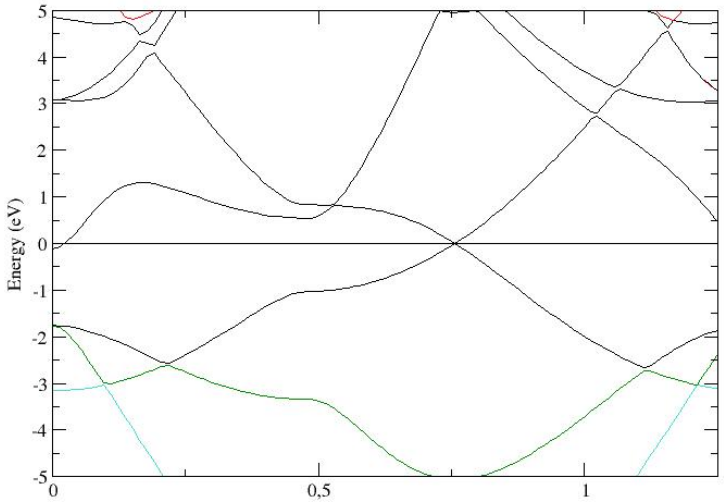
- *siesta* $<$ *archivo.fdf* $>$ *archivo.out*
- *siestaarchivo.fdf* $>$ *archivo.out*

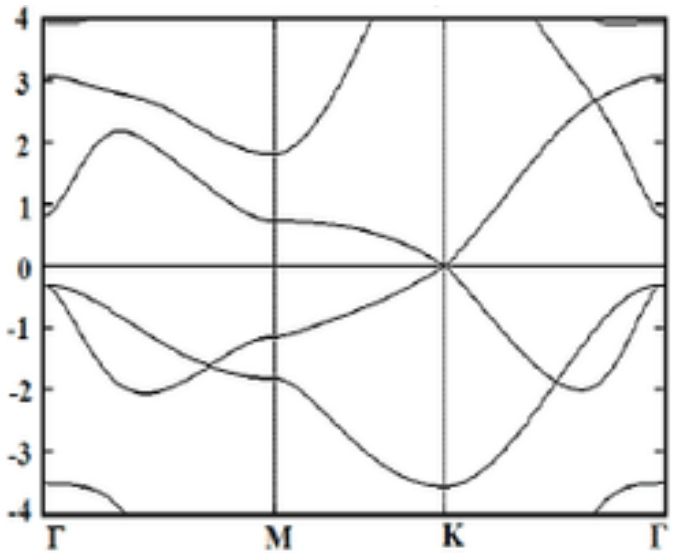
Les mostraré un video que muestra un ejemplo.

Uso del código libre siesta

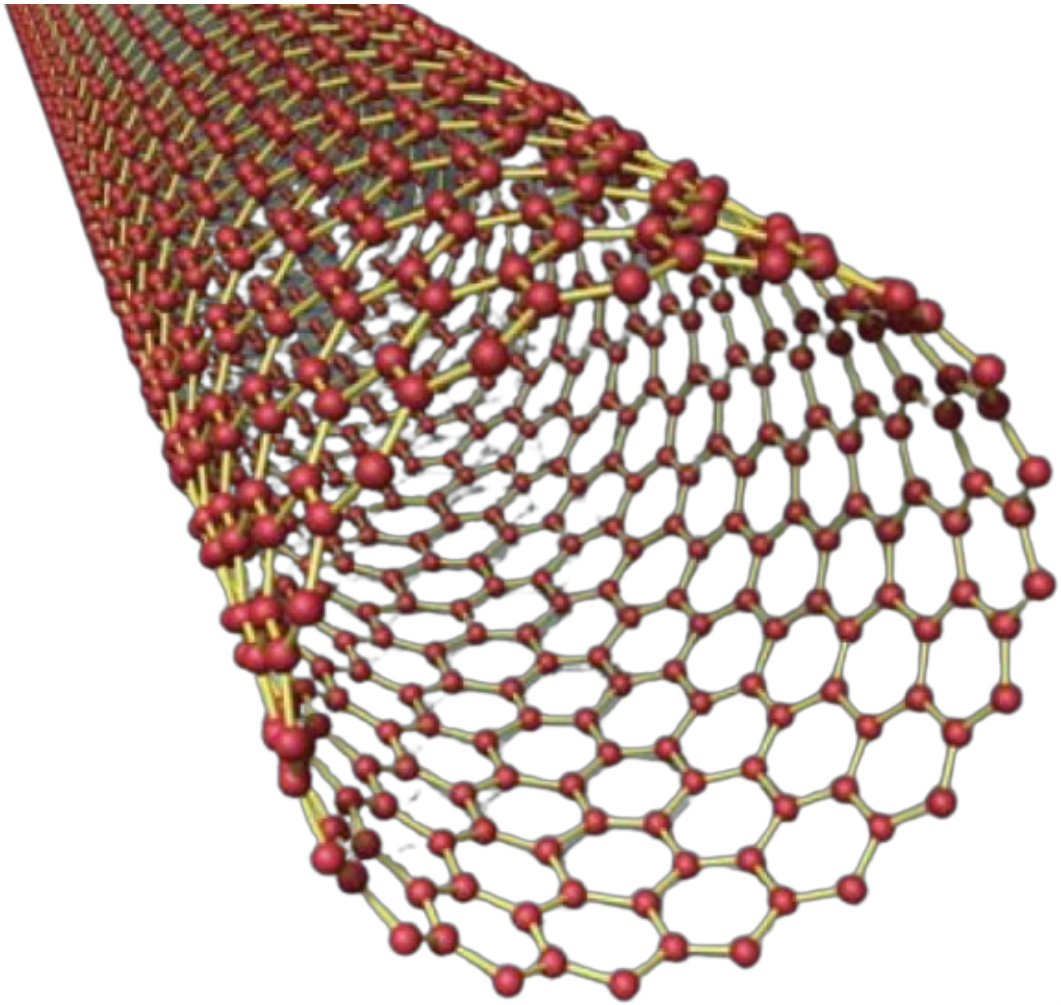
Germaneno

Se puede observar que funciona relativamente bien para las primeras bandas. Comparando con el resultado obtenido en [4].





Uso del código libre siesta



GRUPOESTUDIANTIL
de investigación en Física-Matemática

Tabla de Contenidos

1. Contexto: Problema de muchos cuerpos
2. Teoría del funcional densidad
3. Uso del código libre siesta
4. Conclusiones

GRUPOESTUDIANTIL
de investigación en Física-Matemática

Conclusiones

- Siesta simula bastante bien las bandas energéticas, incluso para una simulación relativamente simple.
- Es una técnica reciente que se puede utilizar en complemento con otras como Hartree-Fock, Tight-binding, etc; con el fin de mejorar los resultados.
- Pese al gran número de aproximaciones sigue siendo un método utilizado en diversas situaciones por diversidad de físicos, químicos, etc.

Bibliografía

Richard M. Martin.
Electronic structure.
Cambridge university press, 1ra edition, 2004.

Freddy Alexander Ochoa.
Notas de clase: Mecánica análitica.
2019.

David S. Sholl and Jan Steckel.
Density functional theory: A practical introduction.
John Wiley, 1ra edition, 2009.

Shyam Trivedi, Anurag Srivastava, and Rajnish Kurchania.
Silicene and germanene: A first principle study of electronic structure and effect of hydrogenation-passivation.
Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 11:1–8, 03 2014.

Agradecimientos...

Queremos dar un especial agradecimiento a la *Universidad Distrital Francisco José de Caldas* por el espacio prestado

UNIVERSIDAD DISTRITAL
FRANCISCO JOSÉ DE CALDAS

y al semillero de investigación *AstroUD* por la gestión realizada que hizo posible esta charla.

ASTRO UD

GRUPOESTUDIANTIL
de investigación en Física-Matemática