

EL FUNCIONAL DE DENSIDAD LOCAL: UNA APLICACION A PROBLEMAS DE FISICA DE LA MATERIA CONDENSADA

Noboru Takeuchi

*Centro de Ciencias de la Materia Condensada
Universidad Nacional Autónoma de México
Ensenada, Baja California, Apt. Postal 26812, 2800, México*

Resumen

Se presenta una breve introducción al funcional de densidad local. Esta teoría permite la simplificación de las ecuaciones matemáticas que describen la estructura electrónica de los átomos, moléculas y sólidos. Durante muchos años se han buscado métodos que permitan el entendimiento de cómo funcionan los enlaces entre átomos. Con el nacimiento de la mecánica cuántica a principios de los años 1900 se sentaron las bases, formulando las leyes que rigen el comportamiento a nivel atómico. Sin embargo, para la mayoría de sistemas de interés, dichas leyes llevaban a ecuaciones demasiado complejas para poder ser resueltas. Las cosas empezaron a cambiar en los 60s cuando se comenzaron a usar las computadoras para resolver estas ecuaciones. La teoría del funcional de densidad local, desarrollada durante esos años, permite reducir un problema de muchos electrones al de un solo electrón

1. Introducción

El premio Nobel de química de 1998 fue compartido por los Profesores Walter Kohn de la Universidad de California en Santa Bárbara y John Pople de la Universidad Northwestern. La cita dada por la fundación Nobel dice: "por sus contribuciones en el

desarrollo de métodos que pueden ser usados en estudios teóricos de las propiedades de moléculas y procesos químicos en los cuales participan. A Walter Kohn por su desarrollo de la teoría del funcional de densidad local y a John Pople por su participación en el desarrollo de métodos computacionales en química cuántica.” El hecho de que se le otorgase el premio Nobel en química a Pople no fue ninguna sorpresa. Por muchos años él desarrolló métodos computacionales que hicieron posible el estudio teórico de moléculas, sus propiedades y cómo ellas actúan en reacciones químicas. En particular, Pople permitió que sus técnicas computacionales fuesen accesibles fácilmente a todos los investigadores, diseñando el programa computacional GAUSSIAN. Dicho programa ha sido usado alguna vez por casi todos los investigadores dedicados al estudio de la química cuántica. Sin embargo, sí fué una sorpresa que dicho premio fuese compartido por el Profesor Kohn: la teoría del funcional de densidad local ha sido tradicionalmente aplicada en el campo de la física del estado sólido y por muchos años fue ignorada por los químicos cuánticos, los cuales dudaban de su precisión. El otorgamiento del premio Nobel de Química a Walter Kohn indica la aceptación universal de la teoría del funcional de densidad local.

2. La teoría del funcional de densidad local

Como se mencionó en la introducción, el método del funcional de densidad local (LDF, del inglés *local density functional*) ha sido usado ampliamente en la física de la materia condensada y actualmente es uno de los métodos más precisos para describir las propiedades del estado base de un sistema del estado sólido. En este método la variable de interés es la densidad electrónica:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \Psi_i \Psi_i^*$$

y no la función de onda. LDF se basa en el teorema de Hohenberg y Kohn [1] que establece:

1. Las propiedades del estado base de un sistema de electrones en presencia de un potencial externo $V(\mathbf{r})$ (en particular su energía total) son funcionales únicamente de la densidad electrónica.
2. La energía es un mínimo en el estado base. El funcional de energía alcanza este mínimo con la densidad electrónica del estado base.

A pesar que el teorema de Hohenberg y Kohn garantiza que $E[\rho]$ existe, su forma funcional exacta no es conocida. Sin embargo, se puede escribir como:

$$E[\rho] = E_{EK}[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{EXT}[\rho] + E_{ion-ion} \quad (1)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica,

$$E_{EK}[\rho] = \sum_{i=1}^{ocup} \int d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r}) (-\nabla^2) \Psi_i(\mathbf{r})$$

es la energía cinética de los electrones, (i es un índice que se suma sobre todos los electrones ocupados),

$$E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

es la energía de Hartree (repulsión coulombiana entre electrones), $E_{XC}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación,

$$E_{EXT}[\rho] = \int d\mathbf{r} V^{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})$$

es la energía de interacción ion-electrón, y

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N,N} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

es la energía de interacción ion-ion.

De esta forma, la energía total se puede escribir como:

$$\begin{aligned}
 E[\rho] = & \sum_{i=1}^{ocup} \int d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r}) (-\nabla^2) \Psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V^{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \\
 & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E^{xc}[\rho(\mathbf{r})] \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N,N} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_J|}, \tag{2}
 \end{aligned}$$

De los términos que constituyen el funcional $E[\rho]$, el término E^{xc} es el único que no se conoce en forma exacta. Sólo es conocida su dependencia de la densidad electrónica para el caso de un gas de electrones uniformes. De esta forma, la energía de intercambio y correlación se puede aproximar a:

$$E^{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{unif}(\rho(\mathbf{r})), \tag{3}$$

donde $\varepsilon_{unif}(\rho(\mathbf{r}))$ es la densidad de un gas de electrones de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Esta aproximación se conoce como la aproximación de la densidad local (LDA de sus iniciales en inglés *local density approximation*).

Variando la ecuación (2), y considerando la restricción de ortonormalidad:

$$\int d\mathbf{r} \Psi_i(\mathbf{r}) \Psi_j^*(\mathbf{r}) = \delta_{ij}, \tag{4}$$

obtenemos las ecuaciones de Kohn-Sham [2]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \tag{5a}$$

y

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \Psi_i \Psi_i^* \tag{5b}$$

El funcional de densidad local reduce un problema de muchos electrones a un problema de una sola partícula. Las ecuaciones de Kohn–Sham se pueden escribir en forma resumida como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (6a)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \Psi_i \Psi_i^* \quad (6b)$$

con

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Estas ecuaciones deben resolverse en forma autoconsistente.

En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo de cómo se realiza el cálculo. Para detalles adicionales se recomienda que el lector consulte la referencia [2].

3. Una aplicación del LDF a la física de la materia condensada

En esta sección se mostrará un ejemplo de aplicación del uso de la teoría del funcional de densidad local. Hemos escogido el Si debido a su importancia tecnológica en la fabricación de dispositivos semiconductores. Sin embargo, LDF ha sido usado con éxito en el estudio de toda clase de materiales: metales, aislantes, semiconductores y semi-metales.

3.1. Estructura cristalina del Si

El silicio en el volumen tiene una estructura de diamante. Su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, indicando que tiene cuatro electrones de valencia. Dichos electrones se hibridizan formando cuatro orbitales sp^3 :

$$|h_1\rangle = \frac{1}{2}[|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle] \text{ con orientaciones [111]}$$

$$\begin{aligned} |h_2\rangle &= \frac{1}{2}[|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle] \text{ con orientaciones } [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ |h_3\rangle &= \frac{1}{2}[|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle] \text{ con orientaciones } [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \\ |h_4\rangle &= \frac{1}{2}[|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle] \text{ con orientaciones } [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \end{aligned}$$

Los enlaces que forman estos orbitales son covalentes y muy fuertes.

Yin y Cohen [3] realizaron un extenso estudio del Si en forma cristalina usando el funcional de densidad local. Consideraron siete estructuras diferentes: hcp, fcc, bcc, cúbica simple, β – tin, diamante y diamante hexagonal. Sus cálculos correctamente encontraron que la estructura más estable correspondía a la estructura de diamante. Los valores calculados de constante de red, módulo de volumen y energía de cohesión estaban muy cerca del valor experimental. Además, los cálculos predijeron una transición de fase de la estructura de diamante a la β – tin a presiones críticas, dentro de un error de menos del 20% del valor experimental.

Además de dar información sobre la estructura atómica del sólido, una gran ventaja de los métodos cuánticos como el LDF es que proporcionan una buena descripción de la estructura electrónica. En la figura 2 se muestran contornos de densidad constante en un plano que pasa por dos átomos de Si. Puede observarse claramente que los enlaces Si–Si son covalentes.

3.2. La superficie clivada de Si(111)

Muchos de los procesos físicos y químicos que afectan un material ocurren en la superficie. Algunos de ellos son: catálisis, oxidación, crecimiento epitaxial, etc. Es por eso que el estudio de superficies es muy importante.

Una superficie tiene propiedades estructurales y electrónicas diferentes a las del sólido cristalino. Esto no es difícil de entender: la superficie tiene una periodicidad en dos dimensiones y no en tres como en el cristal. Debido a ésto, los átomos cercanos a la superficie tienden a buscar nuevas posiciones de equilibrio. Como se mencionó en la sección anterior, los electrones de Si en el sólido se hibridizan formando orbitales sp^3 . Los átomos forman un arreglo tetragonal con enlaces muy fuertes. En la superficie, dicha configuración no es la más conveniente y los electrones se rehibridizan.

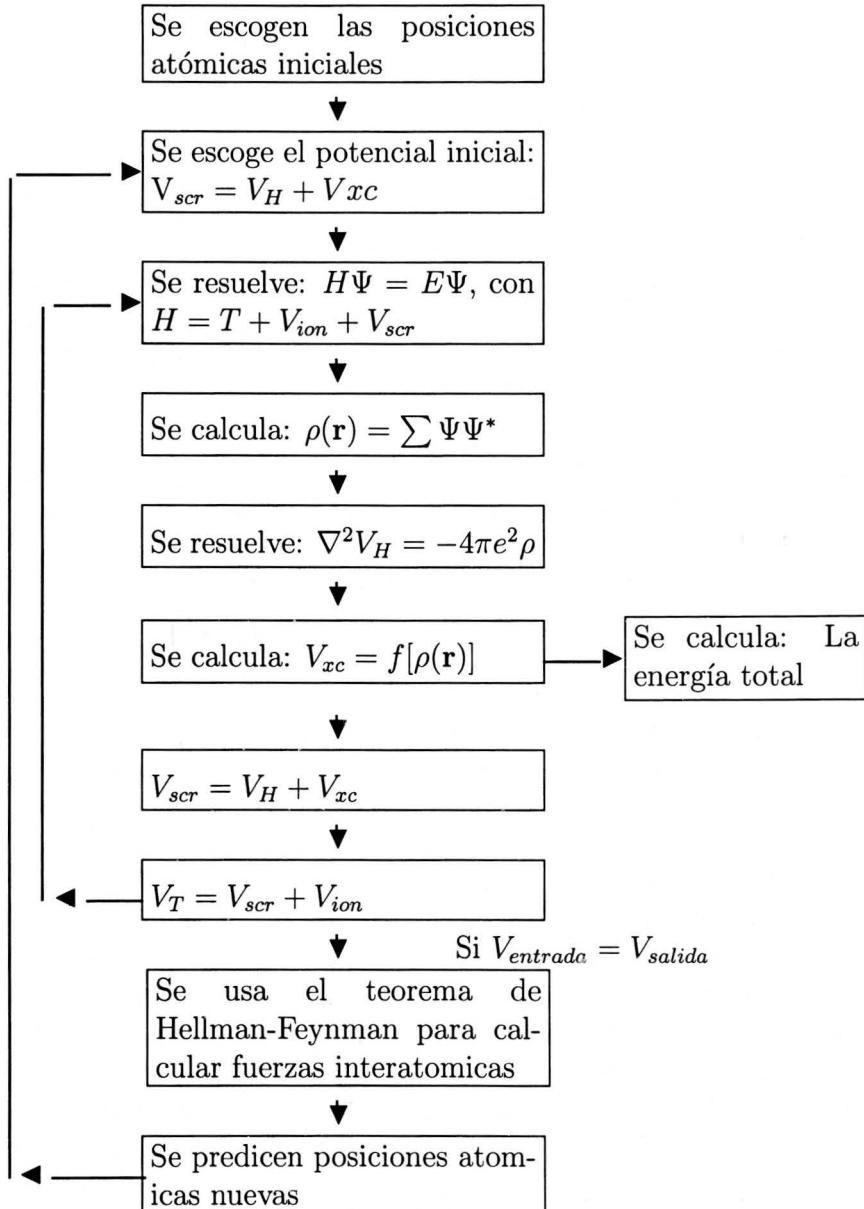


Figura 1. Diagrama esquemático que muestra los pasos para alcanzar autoconsistencia en la teoría del funcional de densidad local. Se parte de un potencial inicial arbitrario V^{in} .

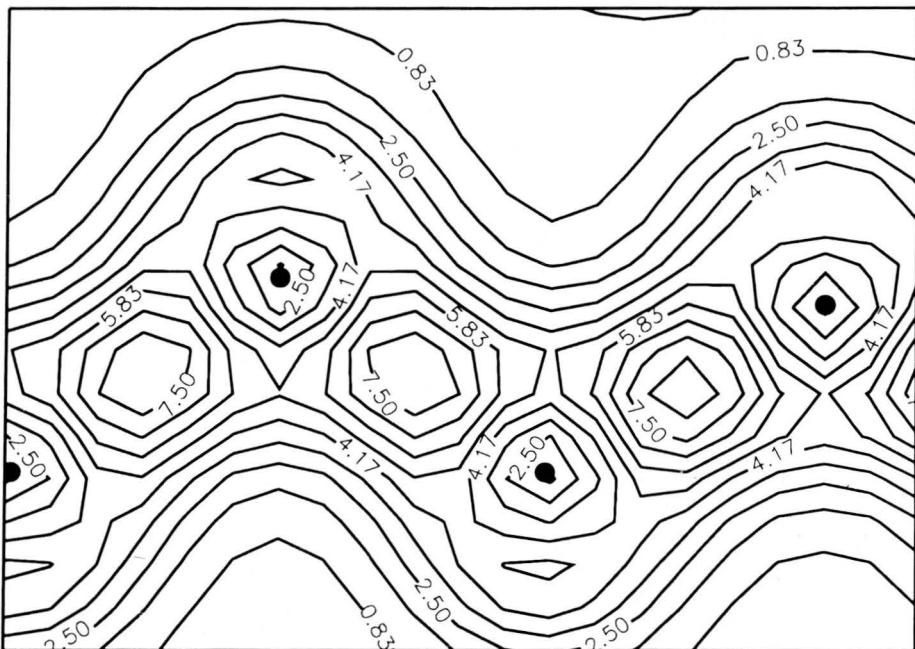


Figura 2. Diagrama de contornos de la densidad de electrones de valencia del silicio cristalino en un plano (110).

Cuando se crea una superficie se rompen algunos enlaces atómicos, haciendo que la superficie sea inestable. En particular, al crear la superficie (111) de Si se rompe un enlace por cada átomo de Si superficial, dejando un electrón sin aparear. Cálculos usando LDF muestran que una superficie cuyos átomos conservan posiciones iguales a las del cristal, no es estable [5]. Los átomos en la cercanía de la superficie comienzan inmediatamente a reacomodarse, hasta encontrar una configuración de mínima energía. En la figura 3 se esquematiza la trayectoria para alcanzar la estructura más estable. Partiendo de la superficie ideal, con los átomos en posiciones iguales a las del cristal (Fig. 3a), el átomo denominado (2) comienza a moverse hacia abajo hasta que su posición vertical alcanza la misma altura que los átomos de la segunda capa. Mientras tanto, el átomo (3) se desplaza hacia la izquierda, como se muestra en la figura 3b.

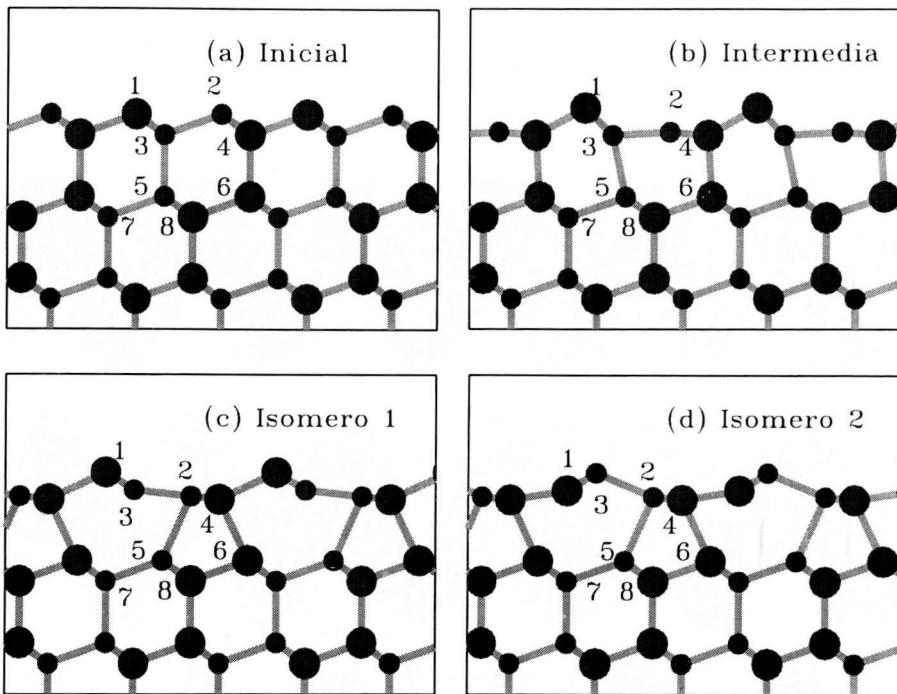


Figura 3. Vista lateral de algunas configuraciones que presenta la superficie (111) de Si para alcanzar su configuración de equilibrio.

Los átomos de la primera y segunda capa continúan moviéndose hacia la izquierda, hasta que los enlaces entre los átomos (3) y (5) comienzan a romperse. Entonces se forman enlaces entre los átomos (2) y (5) como se muestra en la figura 3c. Finalmente, los átomos (1) y (3) cambian posiciones verticales relativas. La configuración final corresponde a una estructura de cadenas formada por enlaces π . Para ver esto más claramente, en la figura 4 se grafica la densidad de carga en un plano paralelo a la superficie y que pasa por el átomo (3). Parámetros estructurales y electrónicos calculados coinciden muy bien con mediciones experimentales, mostrando que el método LDF es muy preciso.

Agradecimientos

Agradecemos a DGSCA-UNAM por las facilidades brindadas

para realizar algunos de los cálculos en sus supercomputadoras, a la DGAPA proyecto IN119498 y a CONACYT proyecto 27531E por el apoyo económico.

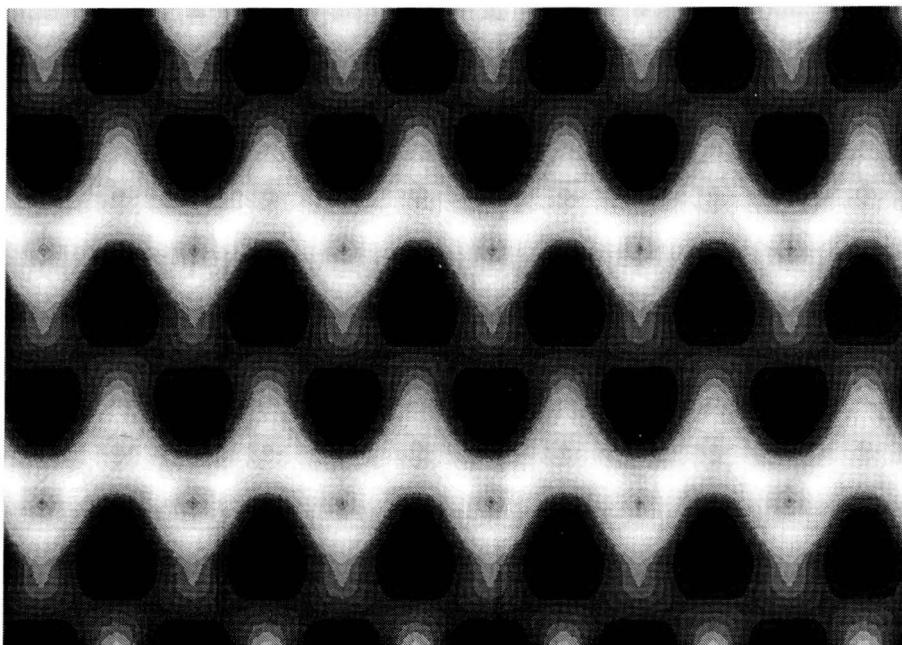


Figura 4. Densidad electrónica de la superficie de Si(111) en un plano paralelo a la superficie y que pasa por el átomo 3 en la figura 3d.

Referencias

1. P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1965).
2. W. Kohn y L. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
3. W. Picket, Comp. Phys. Rep. **9**, 117 (1989).
4. M. T. Yin y M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 3259 (1982).
5. N. Takeuchi, A. Skrebtii, A. Selloni y E. Tosatti, Phys. Rev. B **44**, 13611 (1991).