Ensayos

Metodología del Cálculo de la Estructura

Electrónica de Materiales Sólidos

Resumen

Se presenta un análisis comparativo de los métodos tradicionales de la Química Cuántica (**QC**) y del Estado Sólido (**ES**) cuando se aplican a materiales de interés. Por un lado, se discute sobre los cálculos ab-initio realizados por la **QC** implementados en programas computacionales tales como el **GAUSSIAN98**. Por otro lado, los métodos del **ES** que utilizan la simetría cristalina para determinar la estructura electrónica de los materiales sólidos. De ellos existen una diversidad de programas implementados tales como el **ESOCS** (modulo del programa completo Cerius²), **WIEN97**, **CRYSTAL**, **LMTO-ASA**, etc.

Abstract

A comparative analysis is given of the traditional Quantic Chemistry (**QC**) and Solid State (**SS**) methods when applied to materials of interest. On the one hand, there is a discussion about the ab-initio calculations done by Quantic Chemistry implemented in computer programs such as **GAUSSIAN98**. On the other hand, Solid State methods which use chrystalline symmetry to determine the electronic structure of solid materials are discussed. Of these, there is a wide variety of programs implemented, such as **ESOCS** (module of the complete Cerius program) **WIEN97**, **CRYSTAL**, **LMTO-ASA** etc.

Abstrait

ION vous présente une analyse comparative des méthodes traditionnelles de Chimie Quantique (**CQ**) et de l'Etat Solide (**ES**) lorsqu'il s'applique aux matières d'intérêt. D'une part on discute sur les calculs *ab-initio* réalisés par la (**CQ**) implantés en programmes informatiques comme le **GAUSSIAN98**. D'autre part, les méthodes du (**ES**) qui utilisent la symétrie cristalline pour déterminer la structure électronique des matériaux solides. Il existe une diversité de programmes implantés tels que le **ESOCS** (module du programme complet Cerius²), **WIEN 97**, **CRYSTAL**, **LMTO-ASA**, etc.

Descriptores: cálculos ab-initio, estructura electrónica.

* Ernesto Chigo Anota

** Juan F. Rivas Silva

I. Introducción

Durante las pasadas décadas, muchos progresos han sido logrados en el cálculo de propiedades de estructura, química, eléctrica, óptica y magnética de materiales. El desarrollo de nuevas aproximaciones teóricas basadas en la mecánica cuántica, su implementación en la forma de eficientes programas computacionales combinados con el rápido avance del hardware han sido los mayores factores para esta evolución.

En esencia, hay dos tipos de metodologías computacionales, las cuales son usadas para la predicción de propiedades de materiales:

- i) La aproximación del **Potencial Empírico** el cual describe la interacción entre átomos en una forma cuasi-clásica (dando lugar a la llamada **Mecánica Molecular**).
- ii) Los métodos de la **Mecánica Cuántica** los cuales toman en cuenta los movimientos e interacción de los electrones en un material, desde el punto de vista microscópico de esa teoría.

Si la aproximación está basada únicamente en constantes físicas fundamentales tales como la masa y carga de un electrón y no en paráme-

* Facultad de Ciencias Químicas,
Benemérita Universidad Autónoma de
Puebla.

** Instituto de Física "Luis Rivera
Terrazas" Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla

tros específicos del átomo, entonces se llama ab-initio o de primeros principios. En la literatura química, el término ab-initio es algunas veces reservada para métodos basados en Hartree-Fock donde en Física del Estado Sólido típicamente se refiere a métodos funcionales de la densidad.

II. Métodos Cuánticos

Encontrar y describir soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger electrónica ha sido una preocupación de la Química Cuántica desde el nacimiento de la Mecánica Cuántica.

Uno de los principales códigos implementados en el programa **GAUSSIAN98** (Programmer Reference, Gaussian Inc. 1998) y utilizada para el estudio del compuesto USb (E. Chigo-Anota 1999) es la aproximación Hartree-Fock (en adelante HF, Attila Zsabo y Neil Ostlund 1989).

Esta nos dice que la función de onda antisimétrica, la cual puede usarse para describir el estado base del sistema de N-electrones es el determinante de Slater

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\rangle.$$

El principio variacional argumenta que la mejor función de onda de esta forma funcional, es la que da la energía mas baja posible

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle,$$

donde H es el Hamiltoniano electrónico completo. Minimizando E_0 con respecto a los orbitales de espín, uno puede deducir una ecuación llamada la ecuación de Hartree-Fock, la cual determina los orbitales de espín óptimos y es de la forma

$$f(i)\chi(\vec{X}_i) = \epsilon\chi(\vec{X}_i),$$

donde $f(i)$ es el operador de un electrón efectivo, llamado el *operador de Fock*,

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i),$$

donde V_i^{HF} es el potencial promedio experimental por el i-ésimo electrón debido a la presencia de los electrones. La esencia de la aproximación Hartree-Fock es reemplazar el problema de muchos electrones, por el problema de un electrón en el cual la repulsión electrón-electrón es tratado en una manera promedio.

El procedimiento para resolver la ecuación de Hartree-Fock es llamado el *método de campo autoconsistente (SCF)*. Haciendo una conjetura inicial sobre los orbitales de espín se puede calcular el campo promedio visto por cada electrón y entonces, resolver la ecuación de eigenvalores para un nuevo conjunto de orbitales de espín. Usando estos nuevos orbitales de espín, podemos obtener un nuevo campo y repetir el procedimiento hasta que la autoconsistencia sea alcanzada.

Para calcular, por ejemplo, la absorción teórica aplicada al compuesto mencionado, se pueden efectuar dos cálculos. El *primero* con el método **HF** que toma en cuenta las interacciones entre los electrones en forma promediada y el *segundo* con el **CIS** (este método junto con otros son implementados en el programa molecular GAUSSIAN y son llamados post-HF, ejemplos de ellos son el **MNDO**, **CINDO**, **MP2**, etc.) donde se toma en cuenta un poco de las interacciones instantáneas entre los electrones, llamada *correlación electrónica*.

Existen dos maneras de obtener esta correlación, la primera es introducir las distancias interelectrónicas r_{ij} en la función de onda y en el Hamiltoniano del sistema. La otra es la interacción de configuraciones: aquí las correcciones de primer orden y de orden superior a la función de onda, mezclan contribuciones de configuraciones excitadas dando lugar a esa interacción de configuración CI. Cuando se toma en cuenta sólo las primeras excitaciones a esa aproximación se le llama *interacción de configuraciones simple* o **CIS**. En ese tratamiento matemático, **CIS** diagonaliza los elementos de matriz del Hamiltoniano real conteniendo la interacción instantánea $1/r_{12}$.

El compuesto estudiado es el USb[3] dado que presenta propiedades antiferromagnéticas interesantes como se ha demostrado en el estudio de los efectos de hibridización y ordenamiento magnético en sistemas de uranio con alta correlación electrónica[5]. Dicho trabajo se analiza desde el punto de vista de la *Química Cuántica* usando el programa molecular GAUSSIAN98. Comparándose los resultados obtenidos con los obtenidos en la literatura (Sheng y Cooper 1994), los cuales se realizaron con métodos para la estructura de bandas tratando con ellos sistemas casi itinerantes, tales como sistemas con uranio, cuyo electrones de interés son los de la capa *5f*. Para estos

cálculos se usaron las bases y pseudopotenciales desarrollados por Ermler, Ross y Christiansen (**ERC**) (Ermler, Ross y Christiansen 1991; Lajohn y Christiansen 1994; Ernesto Chigo Anota 2000).

La estructura del USB es la del NaCl (Ralph Wyc-koff 1982) (con grupo espacial 225), y en nuestro cálculo molecular está representado por medio de un modelo de cluster, formado por 721 cargas puntuales alrededor de un cluster activo con un átomo de U y sus 6 Sb vecinos. El parámetro de distancia usado para dichos cálculos es la de 6.191 Å.

Ahora bien, desde el punto de vista del *Estado Sólido* el tratamiento se realizó utilizando para ello los programas **WIEN97** (Blaha, Schwarz y Luitz 1999), **LMTO-ASA** (Jepsen, Krier, Burkhardt y Andersen 1995) y **Cerius²** (Molecular Simulations 2000). El primero utiliza el método **FP-LAPW** (Full Potential-Linearized Augmented Planewaves, Sing 1994), el segundo utiliza la aproximación **LMTO-ASA** (Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation, Andersen 1975; Skriver 1984) y el tercero utiliza la aproximación **ESOCs** (Electronic Structure of Close Packed Solids, Manual de ESOCs, Molecular Simulations 2000).

A continuación presentamos el procedimiento generalizado en el cual se basa la aproximación FP-LAPW y cuyas otras dos aproximaciones solo difieren en la manera de elegir las funciones bases (Andersen 1975; Skriver 1984; Manual de ESOCs 2000).

La primera metodología usada, el **FP-LAPW**, se utiliza para resolver las ecuaciones Kohn-Sham (provenientes de la ecuación de Bloch para sólidos) para la densidad del estado base, energía total y eigenvalores (bandas de energía) de sistemas de muchos electrones, introduciendo un conjunto base el cual es especialmente adaptado al problema. Todo esto se puede hacer dividiendo a la celda unitaria en **I**) esferas atómicas que no se traslapen (centradas en sitios atómicos), **II**) y una región intersticial. En los dos tipos de regiones, diferentes bases son usadas:

I) dentro de la esfera atómica t , de radio R_t una combinación lineal de funciones radiales veces armónicos esféricos $Y_{lm}(r)$ es usado

$$\phi_{kn} = \sum [A_{lm}u_l(r, E_l + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l)]Y_{lm}(\hat{r}),$$

II) en la región intersticial una expansión de ondas planas es usada

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{W}} e^{ik_n r}.$$

En forma general el método FP-LAPW expande el potencial en la siguiente forma

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \\ \sum_K V_K e^{iK r} \end{cases},$$

donde el primer término del potencial es dentro de la esfera y el segundo fuera de la esfera. Con esto, el procedimiento es frecuentemente llamado el método "Full-Potential-LAPW".

Las propiedades que se pueden obtener con esta paquetería son la densidad de estados, estructura de bandas, propiedades ópticas o espectro de rayos X, etc.

A continuación damos una breve reseña (ver Tablas de la I-III) de las metodologías usadas en el cálculo de la estructura electrónica tanto del lado de la *Química Cuántica* como del *Estado Sólido*.

TABLA I

Métodos	Rango de aplicabilidad	Propiedades obtenibles
Potenciales empíricos	Moléculas orgánicas, Polímeros, Componentes Iónicos, líquidos, etc.	Estructura Molecular, Densidades, difusión, Absorción, etc.
Teoría de las Funcionales de la densidad	Todos los átomos, Sólidos, Superficies, Interfaces, Moléculas.	Estructura del Estado Base, Propiedades ópticas, vibracional, eléctrica, etc.
Hartree-Fock	Cristales Moleculares e Iónicos, Componentes orgánicos.	Estructura del Estado base y estados de transición y excitados, energías de amarre, propiedades vibracionales, ópticas, etc.

TABLA II

Métodos	Sistemas	Propiedades Obtenibles
Onda Plana Aumentada Linearizada de Potencial Completo (FP-LAPW)	Estructuras periódicas y películas delgadas	Estructuras cristalográficas, energía de enlace, constante elásticas, estructuras de bandas, etc.
Orbital Lineal Muffin-Tin en la Aproximación de Esfera Atómica (LMTO-ASA)	Estructuras periódicas de capa cerrada (también capas abiertas)	Estructuras de energía de bandas, propiedades ópticas y magnéticas, etc.
Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO)	Estructuras periódicas, moléculas y cluster.	Estructura molecular y cristalina, energías de enlace, energías de banda.

TABLA III

Métodos	Ventajas	Desventajas
Cluster Moleculares	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Estudio de propiedades locales: densidad, carga, etc. ❖ Estudio de impurezas de manera directa. ❖ HF y pos-HF manejan mejor la correlación electrónica. ❖ Tratamiento de Elementos pesados usando pseudopotenciales. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Problemas de tamaño (del cristal)
Bulk Sólidos	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Tratamiento Cristalino ❖ Correlación con DFT desde el principio. ❖ Cálculos de densidad de estados y estructura de bandas. ❖ Tratamientos de elementos pesados usando WIEN97. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ No se puede tratar impurezas sólo con la aproximación de supercelda. ❖ La correlación fuerte no se maneja sólo con modelos Hamiltonianos.

IV Conclusiones.

Se concluye que ambas metodologías son complementarias, por un lado y por el otro el uso de dichas ramas va de acuerdo a las necesidades que se tengan.

Además tenemos que tomar en cuenta que las metodológicas de la QC (ejemplo: el método Hartree-Fock) sólo es aplicable a sólidos cuando en esta se implementa un modelo de cluster dado que es más usado para cálculos moleculares y la metodología ES nos da la forma más directa para obtener propiedades de materiales **T**

V Agradecimientos

Se agradece al Centro de cómputo del Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. Trabajo apoyado por CONACYT proyecto No. 32213-E y el proyecto de la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Postgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (VIEP, No. II60G01).

VI Referencias.

ANDERSEN O K, PHYS. REV. B 12, 3060, H. L. SKRIVER,
1984 The LMTO method, Springer-Verlag Berlin.

BLAHA P, SCHWARZ K, AND LUITZ J.
1999 User's Guide WIEN97, Viena, Austria.

CHIGO-ANOTA E, Y RIVAS-SILVA J F,
1999 Cálculo de los parámetros energéticos para el estudio del material antiferromagnético USb

(1MB9), XLII Congreso Nacional de Física, Villahermosa, Tab., México.

ERMLER W C, ROSS R B, Y CHRISTIANSEN P A,
1991 Int. J. of Quantum Chem. 40, 829.

L. A. LAJOHN Y P. D. CHRISTIANSEN, J.
1994 Chem. Phys. 87, 2812; para aplicaciones de estas bases consultar:

E. CHIGO-ANOTA.
2000 Tesis de Maestría en Ciencias (Física): Uso de los pseudopotenciales de Ermler, Ross y Christiansen en algunos compuestos de actínidos, Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Pue.

GAUSSIAN98
1998 Programer Reference Gaussian Inc.

JEPSSEN O, KRIER G, BURKHARDT A, AND ANDERSEN O. K,
1995 The TB-LMTO-ASA program, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany.

2000 Manual de Cerius2, Cerius2 Versión 4.2 MatSci, Molecular Simulations Inc.

2000 Manual de ESOCS, Cerius2 Versión 4.2 Matsci, Molecular Simulations Inc.

SING D J.
1994 Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer Academic.

SHENG Q G, COOPER B R, Y LIM S. P.
1994 Phys. Rev. B 50, 9215.

WYCKOFF W G RALPH.
1982 Crystal Structure Vol. 1, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida; posteriormente la primera etapa de estudio de dicho material desde el punto de vista de estado sólido aparecerán publicados próximamente en la revista de Superficies y Vacío de 2002.

ZSABO ATTILA Y OSTLUND NEIL S.
1989 Introduction Advanced Electronic Structure Theory, McGraw-Hill Publishing Company.