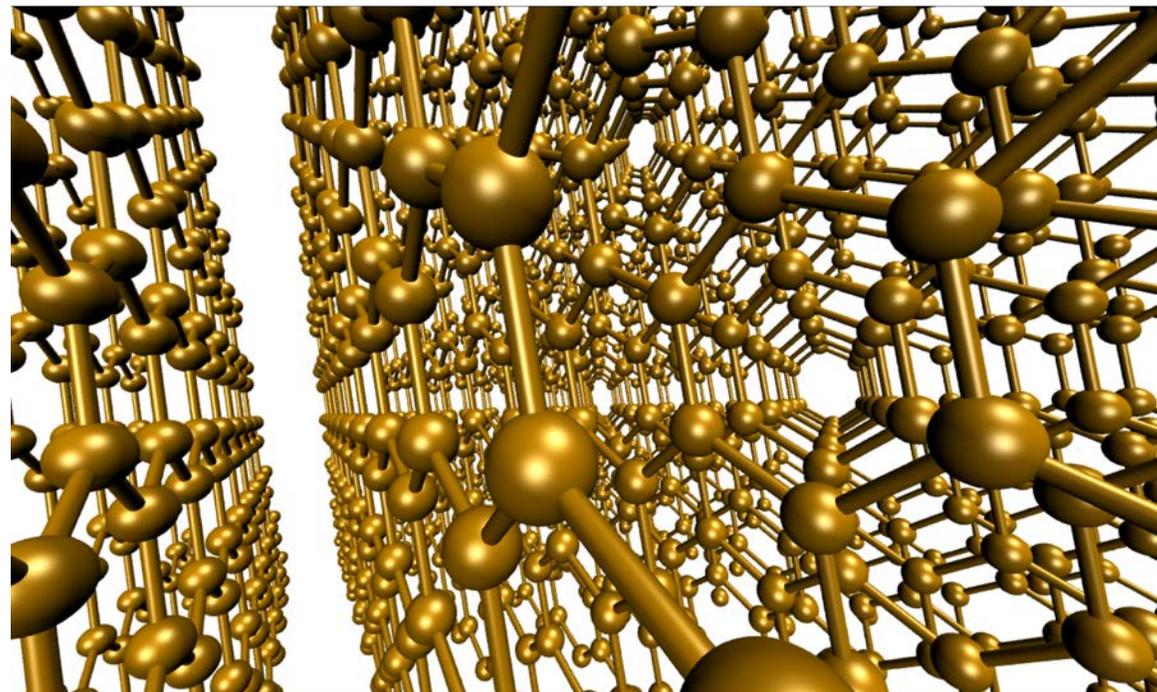
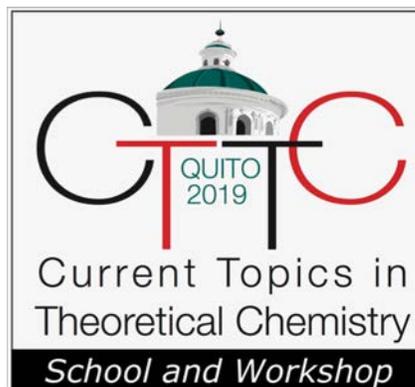


Electronic Structure Calculations with Periodic Boundary Conditions

Juan E. Peralta, Department of Physics, Central Michigan University, USA



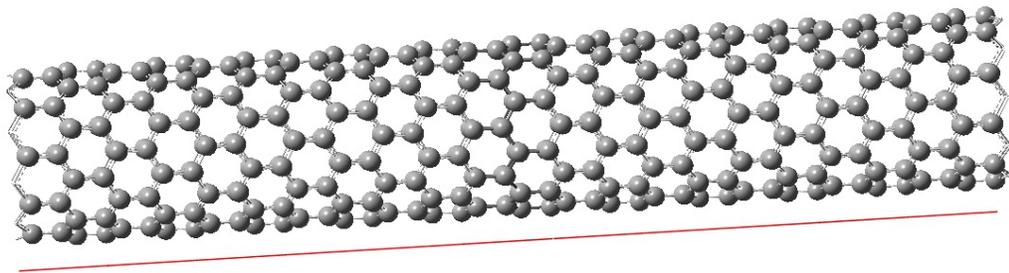
Introducción

- Introducción
- Red cristalina
- Electrones y teorema de Bloch
- DFT en practica
- Ejemplos

Introducción

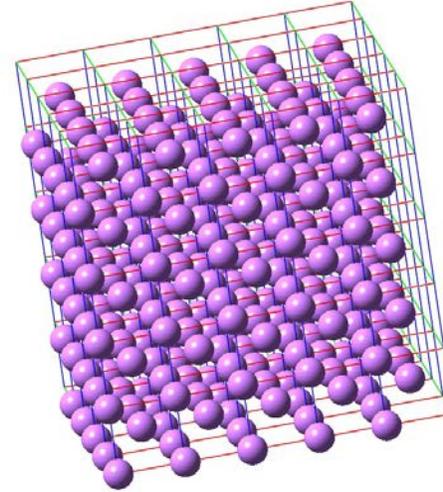
- Casos en que es útil usar condiciones periódicas de contorno:
- Periodicidad en 1, 2 o 3 dimensiones
- Ejemplos:
 - Nanocables, nanotubos, etc. (1D)
 - Graphene, materiales en capas, etc. (2D)
 - Sólidos en general: Diamante, silicio, etc. (3D)

Ejemplo: Nanotubos de carbono (1D)



Introducción

Otro ejemplo: Li metal (3D)



- Infinitas replicas de la red cristalina en 1, 2, o 3 direcciones
- “condiciones periódicas de contorno” → simetría de translación
- El problema electrónico tiene que satisfacer la simetría de la red cristalina

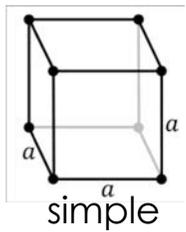
Uso de periodicidad

- Ejemplos que pueden necesitar periodicidad:
 - Problemas de física/química del **estado sólido**:
 - Calcular la **energía de formación** de un sólido (Si, NiO, perovskitas, etc.)
 - Determinar la **estructura preferencial**
 - Calcular el **módulo de “bulk”**
 - Ver la **reactividad** de MOFs (metal-organic frameworks)
 - Propiedades de polímeros
 - Problemas de ciencia de los materiales:
 - Absorción de **moléculas** en **superficies** (catálisis)
 - **Inserción** de metales en **materiales de capas** (baterías)
- Cualquier método de química cuántica se puede utilizar (en principio) con condiciones periódicas de contorno

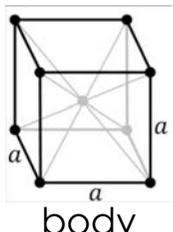
Cristales en 3D

Qué significa “condiciones de contorno periódicas”?

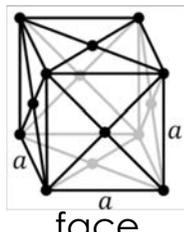
- Es una definición matemática para aproximar sistemas muy extendidos
 - Efectos de “superficie” pueden despreciarse
- Una celda unidad se extiende infinitamente haciendo copias periódicas
- En 3D, hay 14 tipos de redes posibles (redes de Bravais)



simple

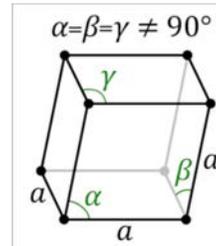


body
centered

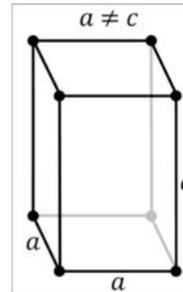


face
centered

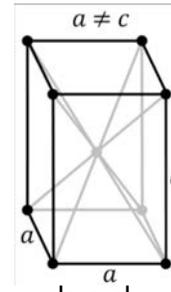
cubic



rhombohedral

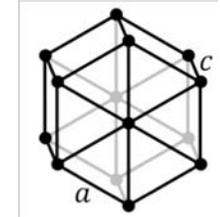


simple

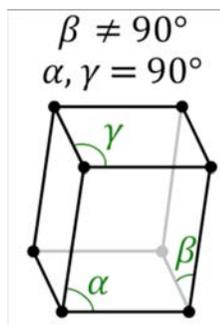


body
centered

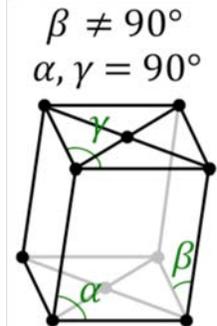
tetragonal



hexagonal

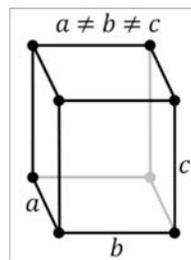


simple

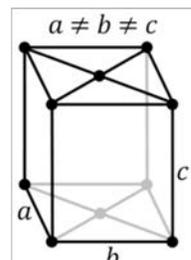


base
centered

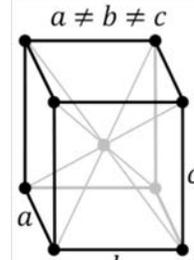
monoclinic



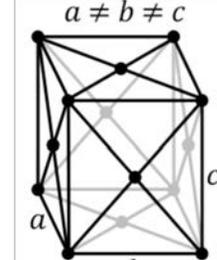
simple



base
centered

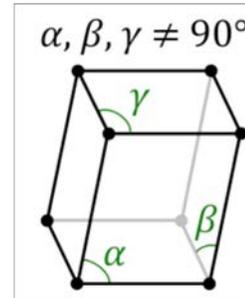


body
centered



face
centered

orthorhombic



triclinic

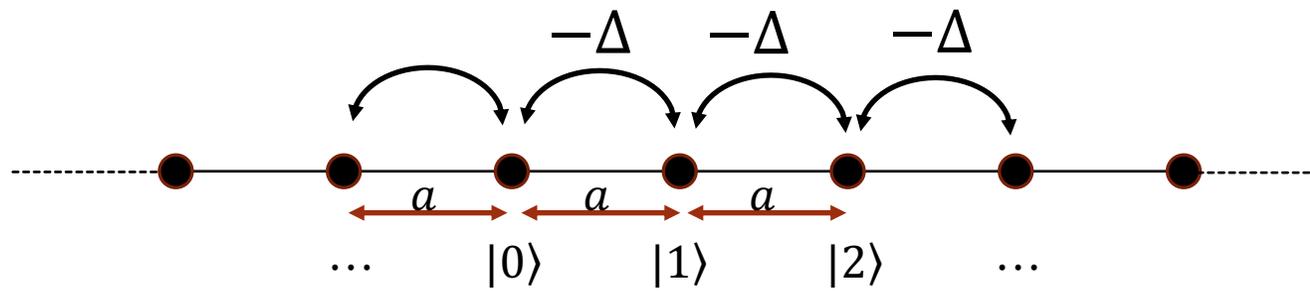
Un Poco de Mecánica Cuántica

Pero que significa “condiciones de contorno periódicas” para los **electrones**?

- Significa que el **Hamiltoniano** (*mecánica cuántica*) es **invariante** ante **translaciones**

$$[\hat{H}, \hat{\mathcal{T}}] = 0$$

- Como consecuencia de esto, las autofunciones de \hat{H} y de $\hat{\mathcal{T}}$ pueden elegirse **las mismas**
- Un ejemplo muy sencillo es un sistema periódico en 1 dimensión:



∞ estados discretos

$$\langle n | \hat{H} | n \rangle = E_0$$

$$\langle n | \hat{H} | n + 1 \rangle = -\Delta$$

(este modelo se conoce como “Tight Binding”)

Un Poco de Mecánica Cuántica

- Los estados $|n\rangle$ no son autoestados de \hat{H} !
- Los autoestados de \hat{H} se pueden obtener fácilmente usando los autoestados de $\hat{\mathfrak{S}}$:

$$|\theta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} e^{in\theta} |n\rangle$$

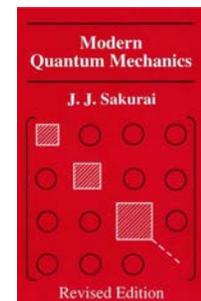
- Es fácil mostrar que:

$$\hat{\mathfrak{S}} |\theta\rangle = e^{-i\theta} |\theta\rangle$$

$$\hat{H} |\theta\rangle = (E_0 - 2\Delta \cos(\theta)) |\theta\rangle$$

- Observación:
- $|\theta\rangle$ es un conjunto de estados **continuo**!

(ver por ejemplo:



)

Teorema de Bloch

- Como son las funciones de onda?

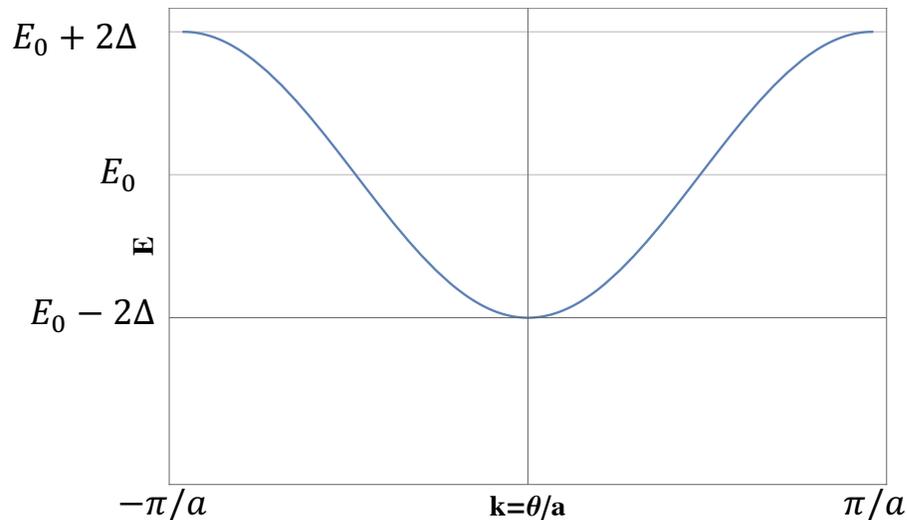
$$\psi_\theta(x) = \langle x | \theta \rangle = \mathcal{U}_k(x) e^{ikx}$$

$$k = \frac{\theta}{a}$$

Satisface $\mathcal{U}_k(x) = \mathcal{U}_k(x - a)$

Depende sólo de la periodicidad del problema

Se conoce como **teorema de Bloch**

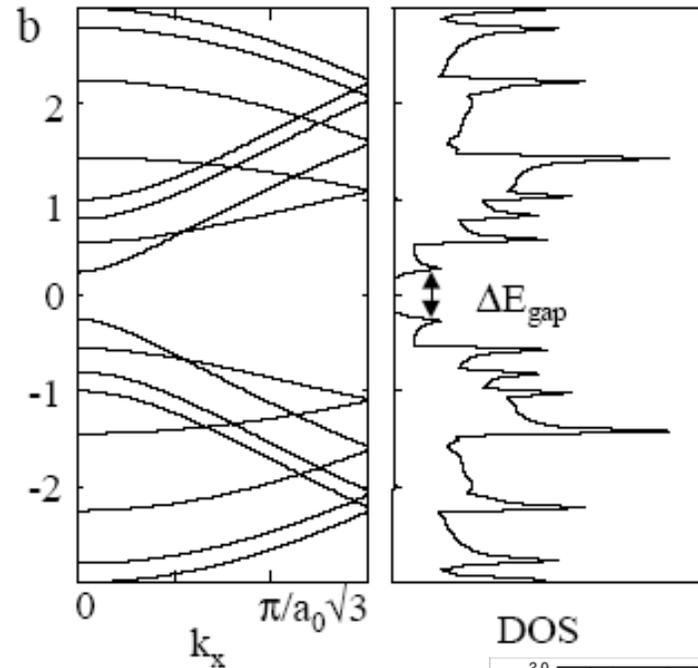


Origen de la teoría de bandas en sólidos: las energías dependen de un parámetro continuo, en contraste con sistemas ligados finitos

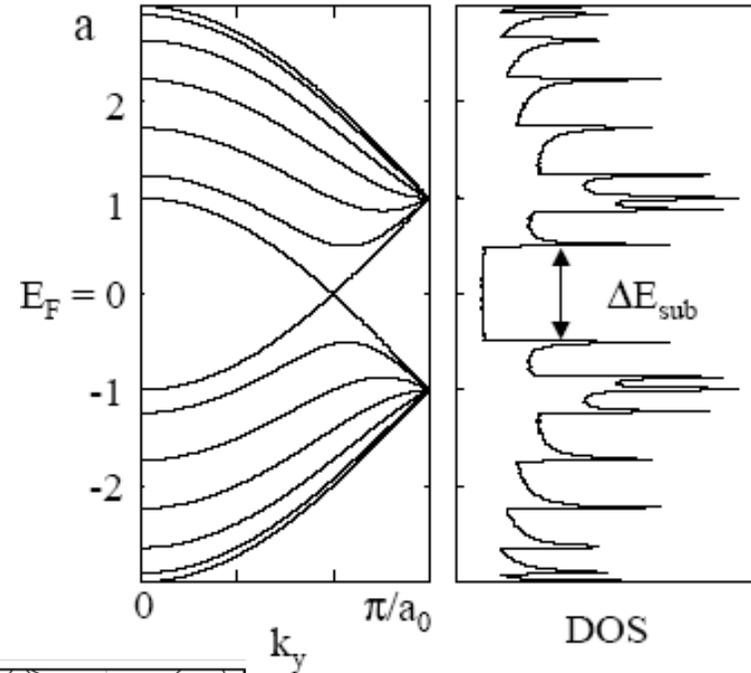
Bandas y Densidad de estados

- Bandas: energías como función de k
- Densidad de estados: Cantidad de estados con una dada energía

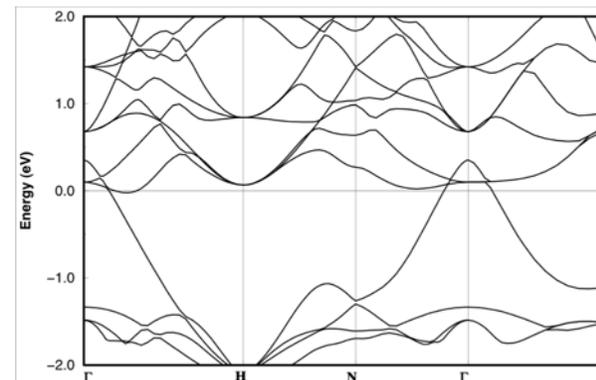
Semiconductor



Metal



Nanotubos (1D)



Bulk CoP_3 (3D)

Para qué sirve todo esto?

- Métodos de química cuántica (basados en función de onda)
 - No muy veloces
 - Pueden ser muy precisos
 - Se pueden mejorar sistemáticamente
 - No muy difundidos para sistemas periódicos
- Métodos basados en funciones de Green
 - No muy veloces
 - Pueden ser muy precisos
 - Muy útiles para espectroscopía
 - No muy difundidos en general pero más para sistemas periódicos
- Monte Carlo cuántico
 - Muy lento
 - Muy preciso
 - Disponibilidad muy restricta

Para qué sirve todo esto?

En practica, hay muchos códigos que implementan condiciones de contorno periódicas con diferentes métodos:

- Tight-binding:
 - Ultra veloz
 - Necesita una parametrización de las interacciones
- Teoría de la funcional de la densidad - **DFT**
 - Muy veloz
 - Muy utilizado en física del estado solido y química computacional
 - Puede ser de primeros principios
 - En general requieren 'calibración' previa

En todos los casos se requiere recurrir a técnicas matemáticas para evaluar sumas infinitas



CMU
CENTRAL MICHIGAN
UNIVERSITY

- PhD in Science of Advanced Materials
- New PhD in Physics

DFT en Práctica

Linear combination of basis functions $\rightarrow E = E(C_\mu^i) \rightarrow$ Minimize E (SCF) $\rightarrow E, C_\mu^i$

Plane waves
or
Localized functions



$E \rightarrow$

- Dissociation (atomization) energies
- IP and EA
- Relative stability

$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_N} \rightarrow$ Forces (equilibrium structures, lattice properties)
Dynamics

Evaluation of properties

$\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_N^2}$
 \downarrow
Harmonic frequencies
(phonons, bulk modulus)

And many more...

DFT en Práctica

Códigos disponibles:

- Ondas planas: VASP (\$), Quantum Espresso, ABINIT, etc.

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \left(\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}_{n\mathbf{k}}} c_{\mathbf{G}_{n\mathbf{k}}} e^{i\mathbf{G}_{n\mathbf{k}}\cdot\mathbf{r}} \right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

- $\mathbf{G}_{n\mathbf{k}}$ son los coeficientes a determinar
- Necesitan usar pseudopotenciales para los electrones internos
- Eficiente para llegar al límite de base completa
- Ineficiente en 0-2D
- Ineficiente para calcular intercambio de Hartree-Fock, HFX, (funcionales híbridas)

DFT en Práctica

Códigos disponibles:

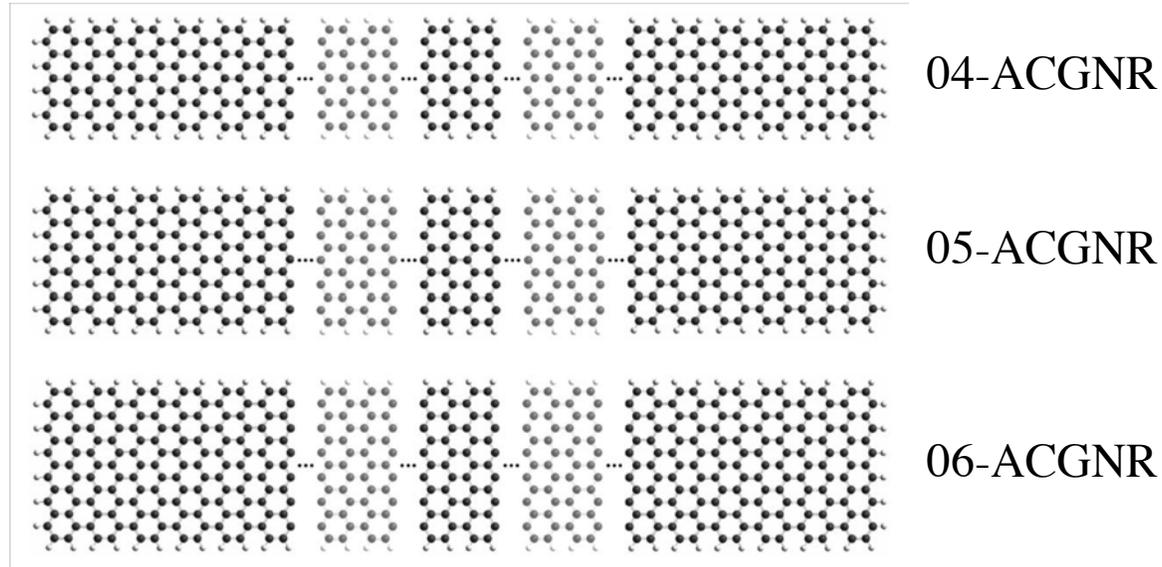
- **Orbitales localizados:** Gaussian (\$), SIESTA, CRYSTAL, etc.

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_n^{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad \Psi_n^{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu n} \phi_{\mu}^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

$\phi_{\mu}^{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \propto x^{l_{\mu}} y^{m_{\mu}} z^{n_{\mu}} e^{-\alpha_{\mu} r^2}$ centrado en un átomo en \mathbf{X}_{μ} en la celda \mathbf{R}

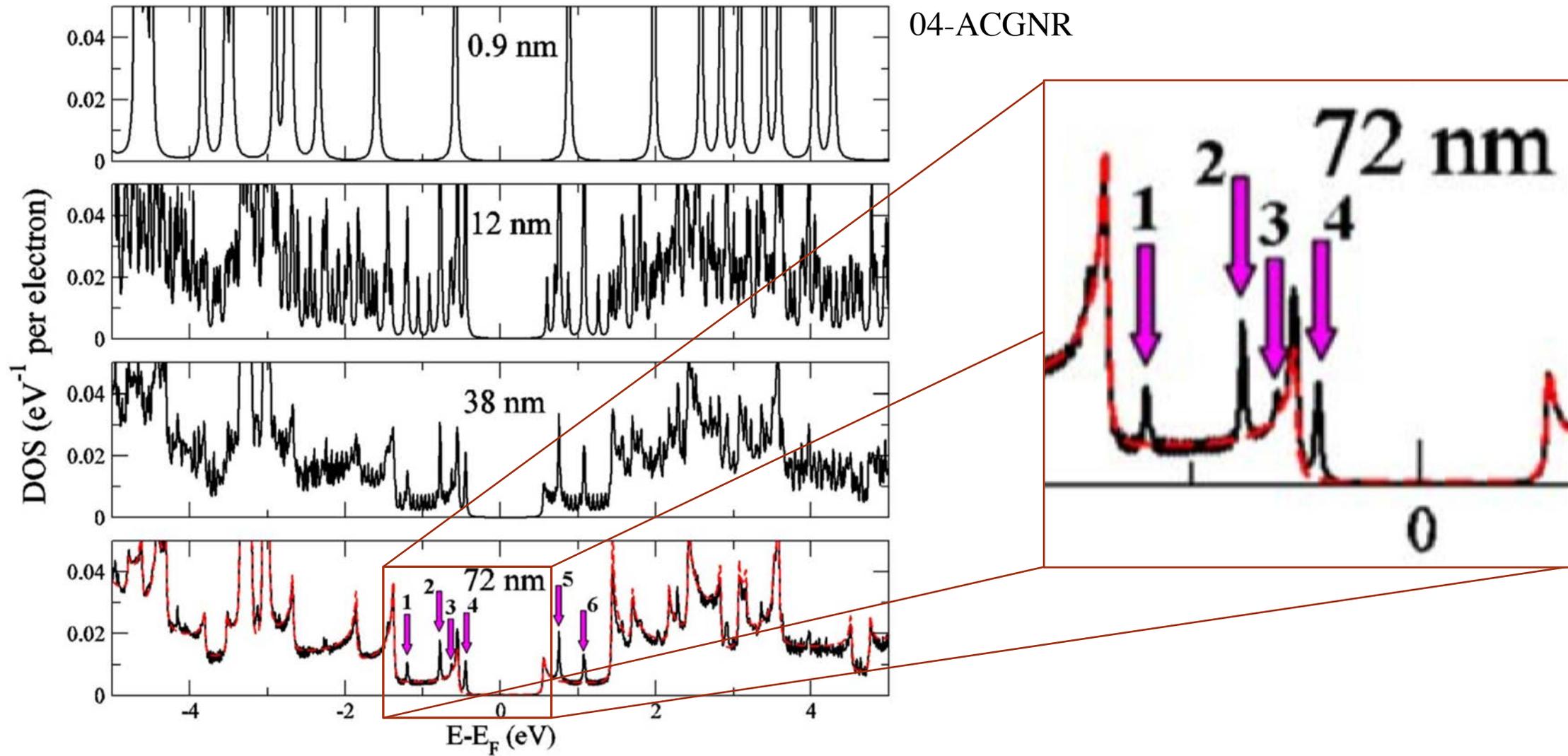
- Puede incluir todos los electrones fácilmente
- No es tan simple llegar al límite de base completa
- Eficientes en 0-2D; también en 3D
- Eficiente para HFX

Ejemplo 0



- Aquí queremos ver los niveles de energía al hacer estas cintas de C más y más largas
- En el límite ∞ usamos periodicidad explícitamente
- Para cintas cortas, hacemos un cálculos sin periodicidad
- En un régimen intermedio utilizamos un método especialmente desarrollado para este caso

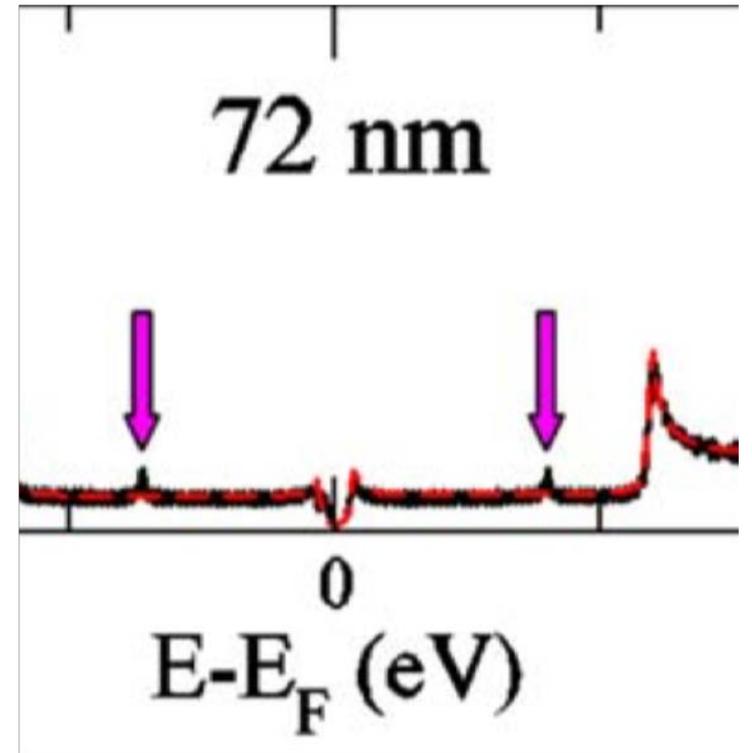
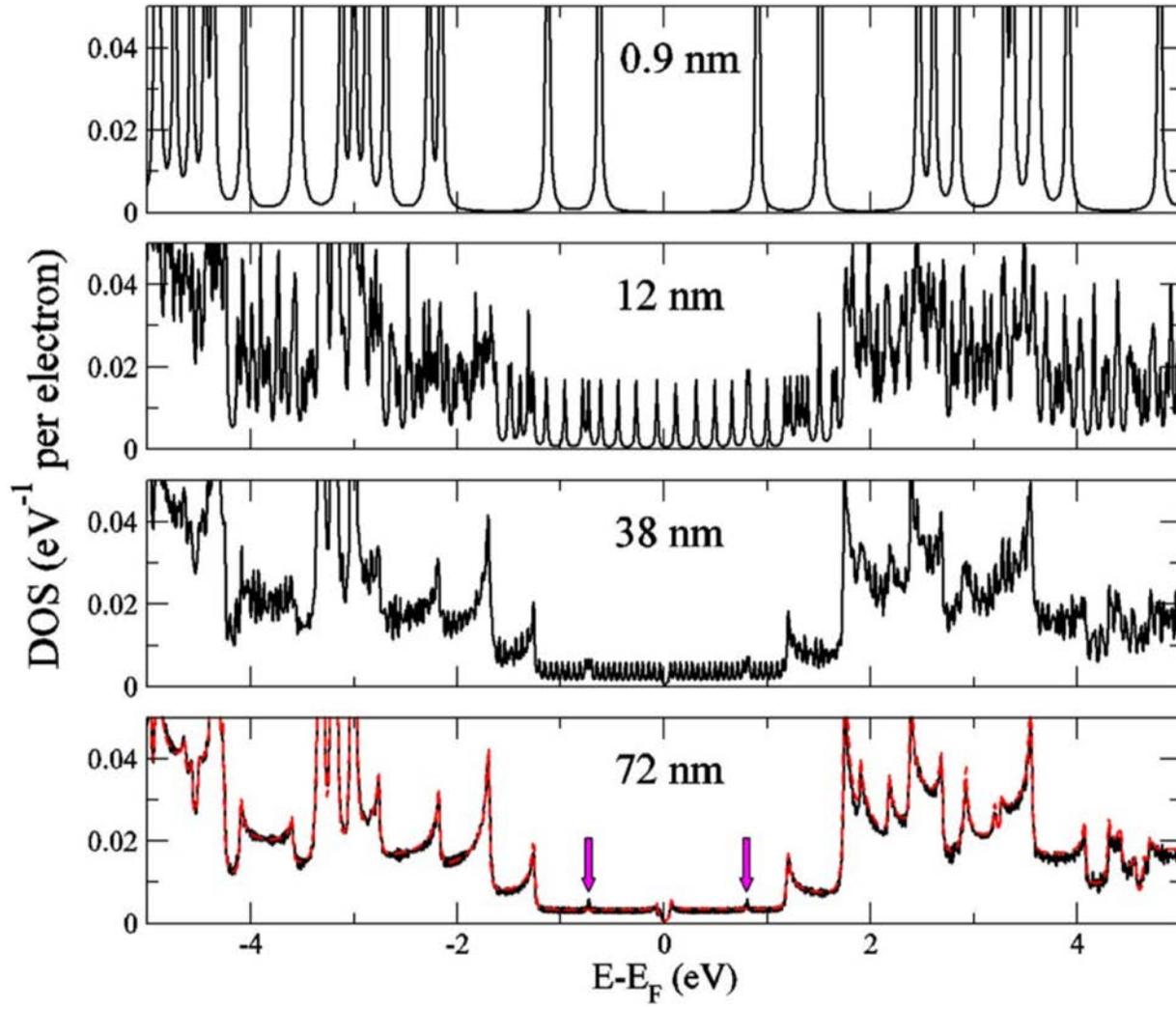
Ejemplo 0



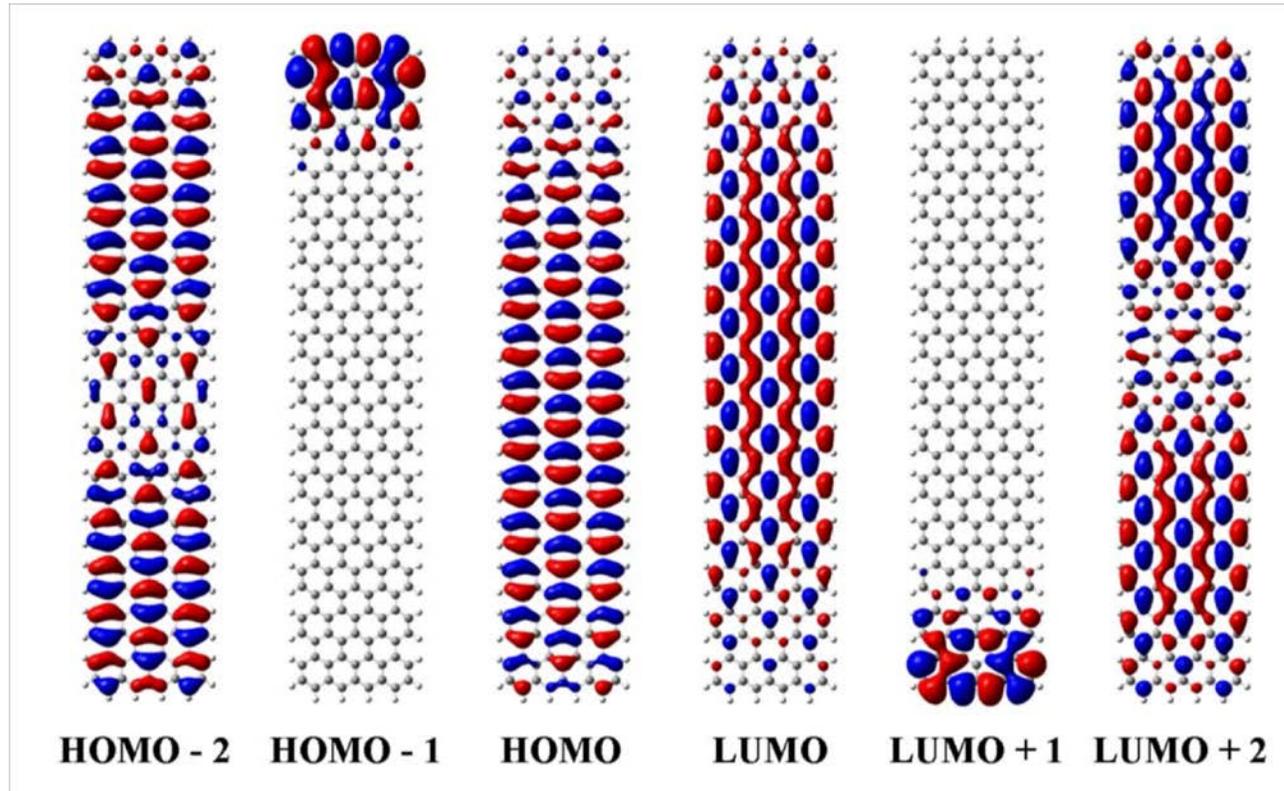
Algunos picos persisten aun después de 72 nm (ancho ~1 nm)

Ejemplo 0

05-ACGNR



Ejemplo 0



Los picos se pueden atribuir a estados de “borde” que persisten aun para cintas bastante largas

Ejemplo 1

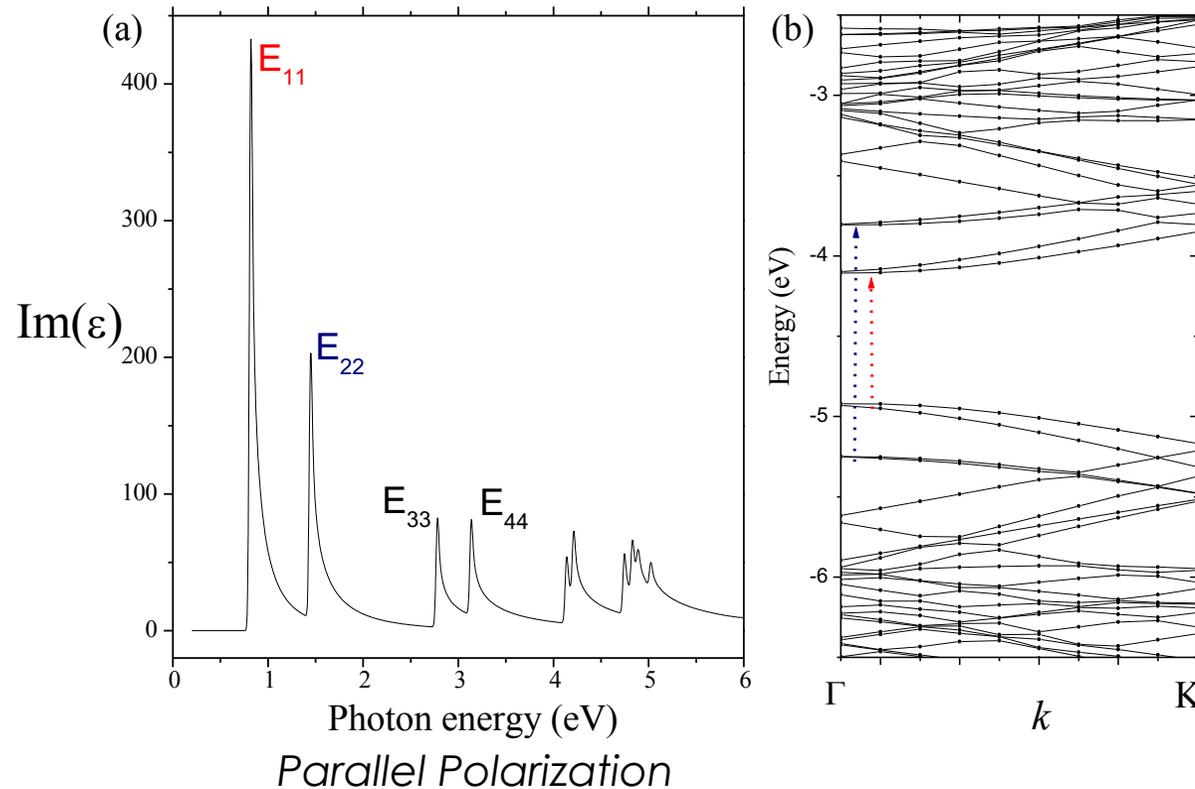
Transiciones ópticas aproximadas a partir de bandas

Regla de oro de Fermi en representación de momento:

$$\text{Im}(\varepsilon) = \frac{1}{\omega^2} \sum_k \sum_{o,u} \left| \langle \varphi_o^k | p_z | \varphi_u^k \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_o^k - \varepsilon_u^k - \hbar\omega)$$

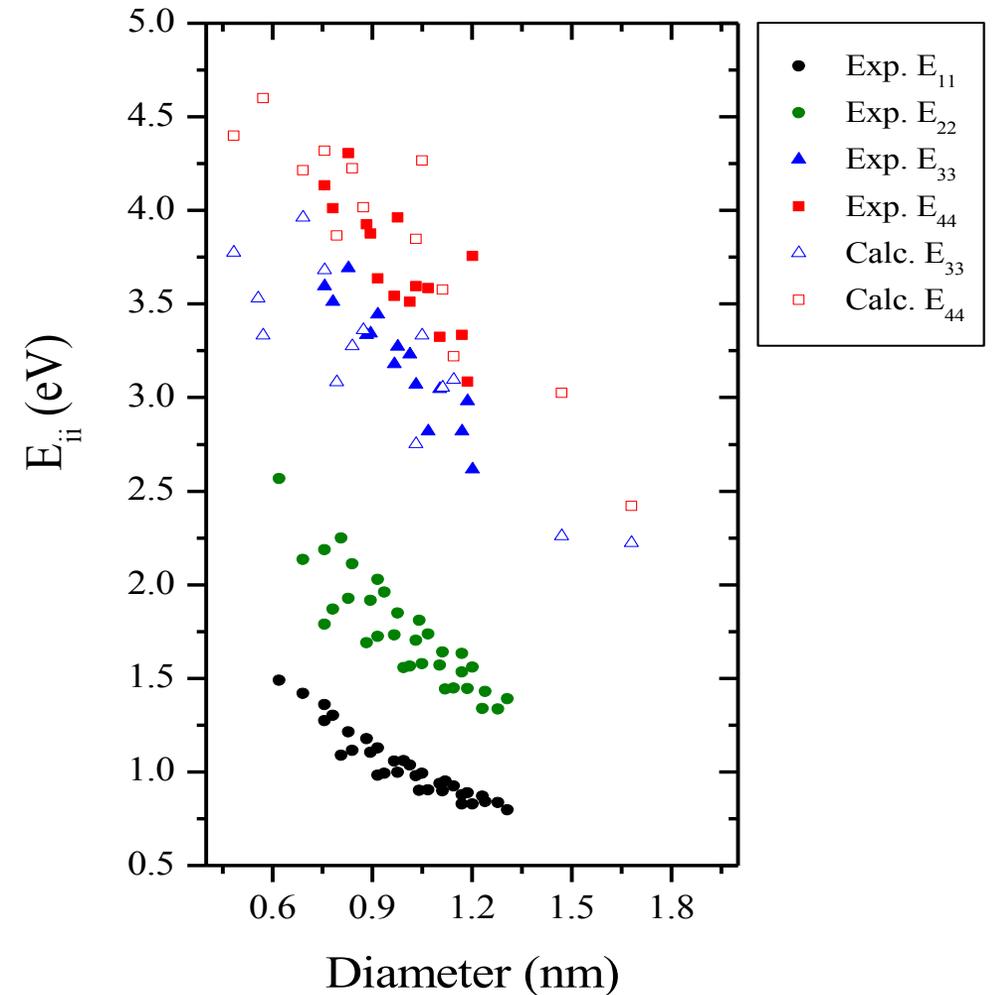
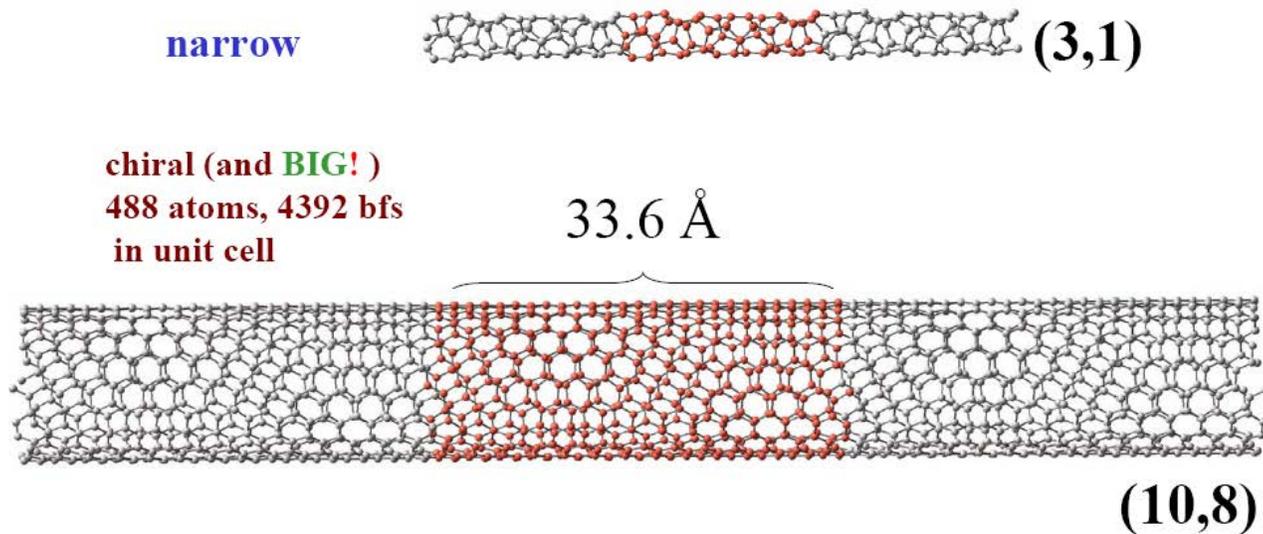
Detalles de los cálculos:

- Programa: Gaussian
- Propiedad de interés: energías de excitación



Ejemplo 1

There is a large set of semiconducting nanotubes with experimentally assigned E_{11} and E_{22}

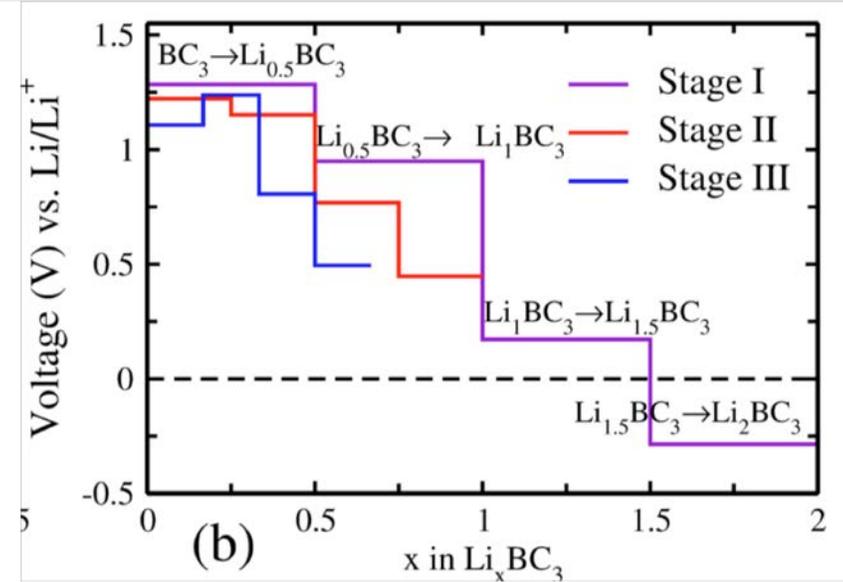
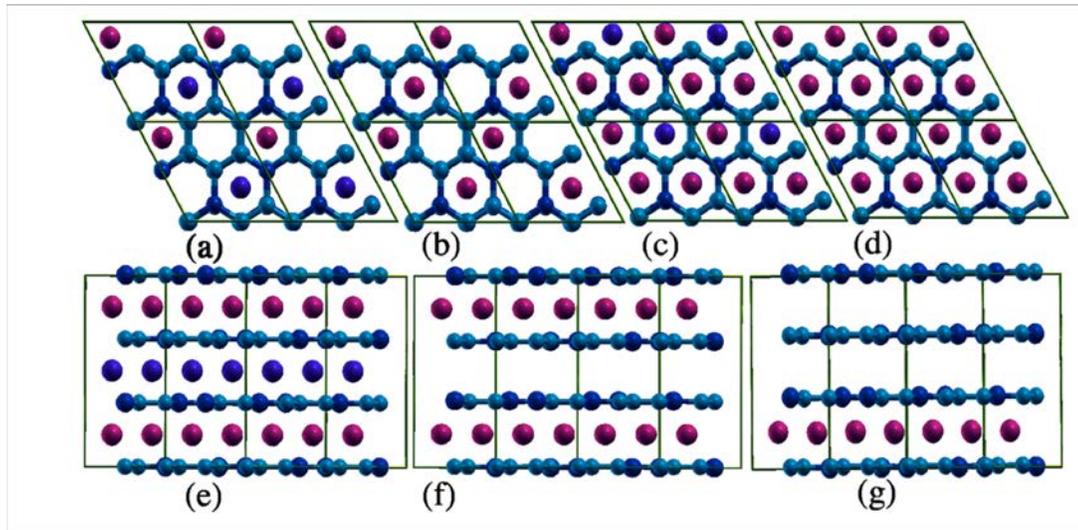


Ejemplo 2

Inserción de metales en Hexagonal BC_3

- Programa: Quantum Espresso
- Propiedad de interés: Energía por celda

$$V = - \frac{E(M_x BC_3) - E(M_{x_0} BC_3) - (x - x_0)E(M)}{x - x_0}$$



Ejemplo 3

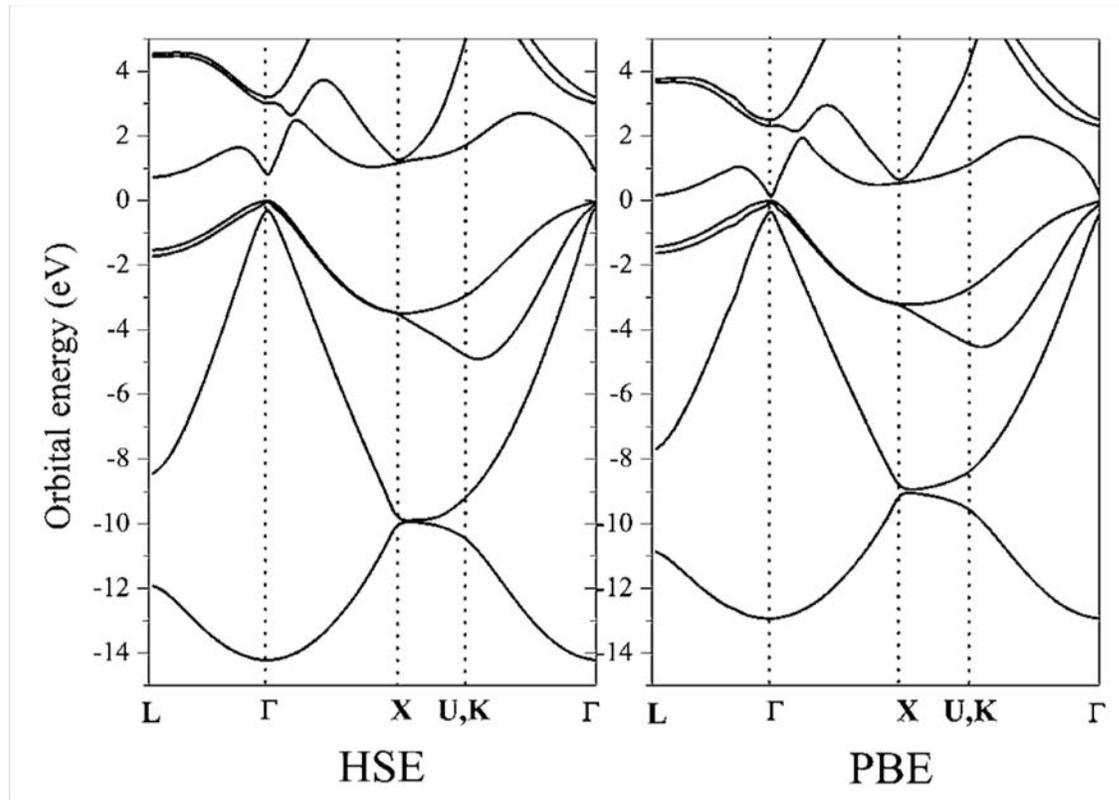
Band gaps y desdoblamiento por spin-órbita en semiconductores

- Programa: Gaussian
- Propiedad de interés: Energías de bandas con spin-órbita

TABLE I. Calculated and experimental spin-orbit splittings (Δ_{SO}) and energy band gaps (E_g) for diamondlike Si and Ge. Experimental values were taken from Ref. 34.

System	Δ_{SO} (eV)		$E_{g,dir}$ (eV)		$E_{g,ind}$ (eV)	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
Si $a_0=5.444$ (Opt.) ^a	0.05	0.4	4.00	4.19	1.12	1.17
Si $a_0=5.430$ (Exp.)	0.05		4.10		1.12	
Ge $a_0=5.701$ (Opt.) ^a	0.28	0.30	0.47	0.90	0.63	0.74
Ge $a_0=5.657$ (Exp.)	0.28		0.76		0.73	

^aLattice parameter optimized with the HSE functional (taken from Ref. 4).



Resumen

- Existen muchas herramientas de química cuántica y de física del estado sólido para tratar sistemas con periodicidad
- La necesidad de utilizar periodicidad depende del problema en particular
- Algunos conceptos son distintos que para sistemas finitos:
 - Conceptos para profundizar:
 - Redes de Bravais
 - Teorema de Bloch
 - Estructura de bandas
 - Densidad de estados
- Algo para leer:
 - Ashcroft Mermin, Solid State Physics
 - Kittel, Introduction to Solid state Physics
 - Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods