Teoria do Funcional da Densidade: Moléculas e Sólidos – PGF5360 e 4305360

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo

Aula 17 – Métodos para resolver as equações de Kohn-Sham: APW e LAPW

1º Semestre/2022

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS

⇒ Existem vários e diferentes métodos para resolver as equações de KS

- ➢ são classificados de acordo com o conjunto de funções de base em que são desenvolvidos os orbitais de KS
- ➢ e/ou são classificados de acordo com o tipo de aproximação utilizada para descrever o potencial, etc.

➢ Funções de base mais comuns para se determinar a densidade periódica de um elétron num sólido são as ondas planas

⟹ não são convenientes para descrever as oscilações das funções de onda próximas aos núcleos atômicos:

- são eliminadas através de métodos de pseudopotenciais
- são tratadas tomando-se um conjunto misto de funções de base ⇒ métodos *all electrons*

➢ Funções de base localizadas são utilizadas para se determinar a função de onda de um elétron numa molécula

Panorama da DFT: Equações de KS

Forma do potencial

- ✓ Potencial Total (FP – Full Potential) - all electron
- ✓ Pseudopotencial (PP)
- ✓ PAW (Projector Augmented Waves) - all electron

Tratamento para os elétrons

- ✓ relativístico
- ✓ semi-relativístico
- ✓ não relativístico

Potencial de exchange e correlação

- ✓ Aproximação da Densidade Local (LDA)
- ✓ Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)
- ✓ Além da GGA: meta-GGA, híbridos (EXX), GGA + U, vdW

$$\left\{-\nabla^2 + \upsilon_{\mathrm{ef}}(\vec{r})\right\}\phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k\,\phi_k(\vec{r})$$

Equações de Kohn-Sham

Representação do sistema

- ✓ Periódico (célula unitária)
- ✓ não periódico (aglomerado)

Tratamento do spin

- ✓ com polarização
- ✓ sem polarização

Funções de base

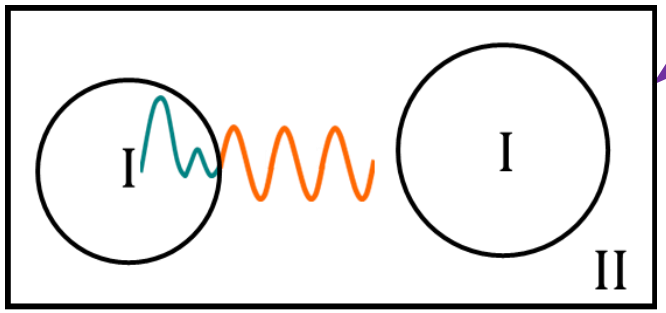
- ✓ ondas planas (PW – Plane Waves)
- ✓ ondas planas aumentadas (APW)
- ✓ APW´s Linearizadas (LAPW)
- ✓ orbitais atômicos: Gaussianas (GTO) Slater-STO
- ✓ funções analíticas

Lucy V.C.Assali

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: Método APW (Augmented Plane Wave - Slater,1937)

John C. Slater



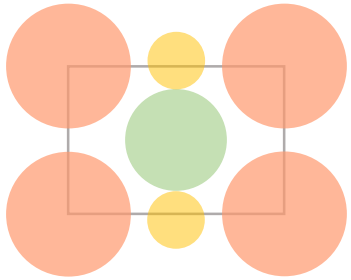
divisão do espaço cristalino

Região I: esferas não superpostas, de raios R_{MT} , centradas nas posições atômicas ⟹ *potencial é considerado esfericamente simétrico*

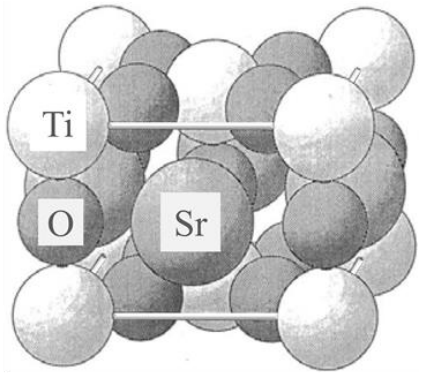
Região II: região intersticial ou região interatômica ⟹ *potencial é supos-to constante*

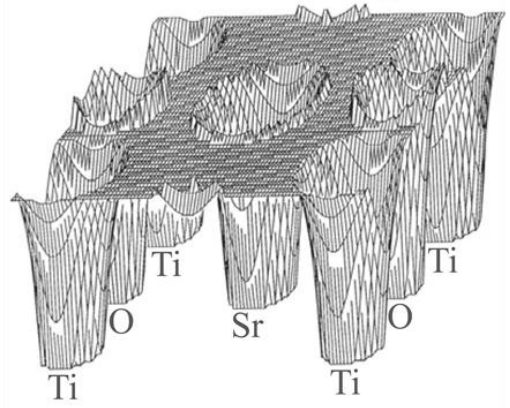
Potencial: aproximação muffin-tin (MT)

- Esferas não superpostas
- Potencial esfericamente simé-trico na região atômica
- Potencial constante na região intersticial



$SrTiO_3$

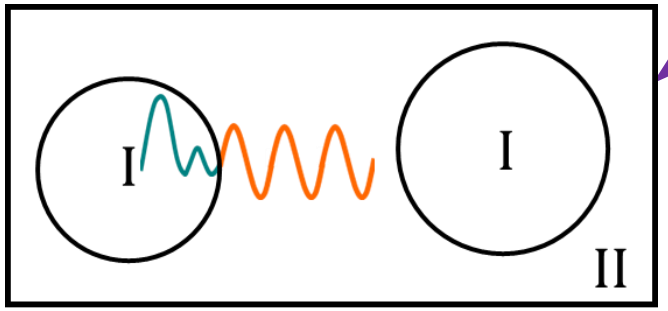




Lucy V.C.Assali

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: Método APW (Augmented Plane Wave - Slater,1937)



divisão do espaço cristalino

Região I: esferas não superpostas, de raios R_{MT} , centradas nas posições atômicas $\Longrightarrow$ *potencial é considerado esfericamente simétrico*

Região II: região intersticial ou região interatômica $\Longrightarrow$ *potencial é suposto constante*

Conjunto base:

identifica os átomos $\Longrightarrow$ $\vec{r}_\alpha = \vec{r} - \vec{R}_\alpha$ é o vetor radial a partir do centro da esfera α de raio muffin-tin R_α

Região I: $$\psi_{\rm I}(\vec{r}_\alpha) = \sum_{\ell,m} A^\alpha_{\ell m}\, u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell)\, Y_{\ell m}(\hat{r}_\alpha)$$

$u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell)$ são as soluções da parte radial da equação de Schrödinger para a energia ε_ℓ, dentro de cada esfera α:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - \varepsilon_\ell \right\} r\, u_\ell(r) = 0$$

Região II: $$\psi_{\rm II}(\vec{k}, \vec{r}) = \Omega^{-1/2} \left[e^{i(\vec{k}+\vec{G}_n)\cdot\vec{r}} \right]$$

Ω: volume da célula

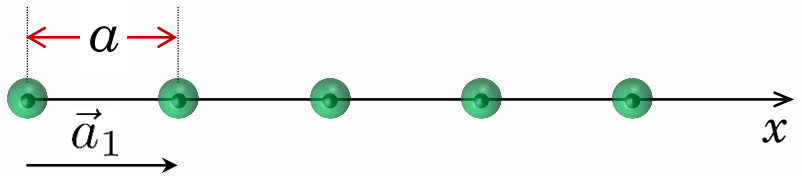
Lucy V.C.Assali

Teoria do Funcional da Densidade

Parênteses: porque ondas planas seriam a base ideal para escrever a função de onda de um cristal

Estrutura Cristalina:

Estrutura cristalina
com 1 átomo/célula
(base atômica: ●)



● $\vec{r}_1 = 0 \quad \text{e} \quad \vec{r}\,' = \ell_1 \vec{a}_1 = \ell_1 a\,\hat{\imath}$

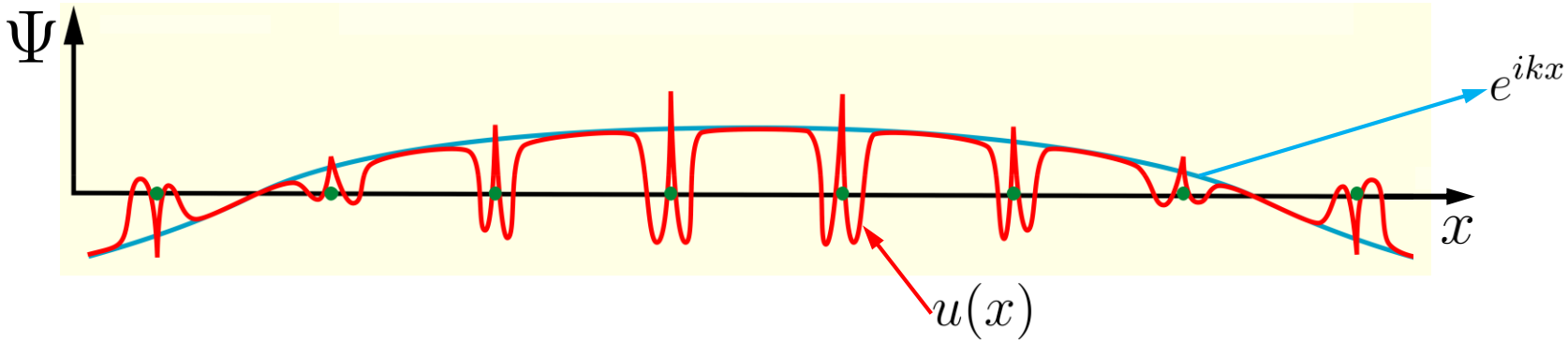
Função de Bloch: periodicidade do cristal

$$\Psi_k(x) = e^{ikx}u(x) \qquad \text{onde} \qquad u(x + a) = u(x)$$

fator de fase

período

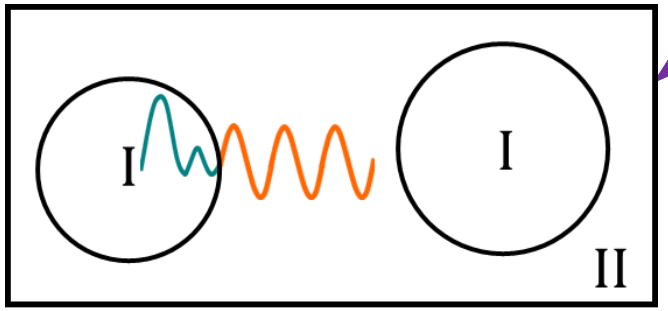
função com a periodicidade da rede



Lucy V.C. Assali

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: Método APW (Augmented Plane Wave - Slater,1937)



divisão do espaço cristalino

Região I: esferas não superpostas, de raios R_{MT} , centradas nas posições atômicas ⟹ *potencial é considerado esfericamente simétrico*

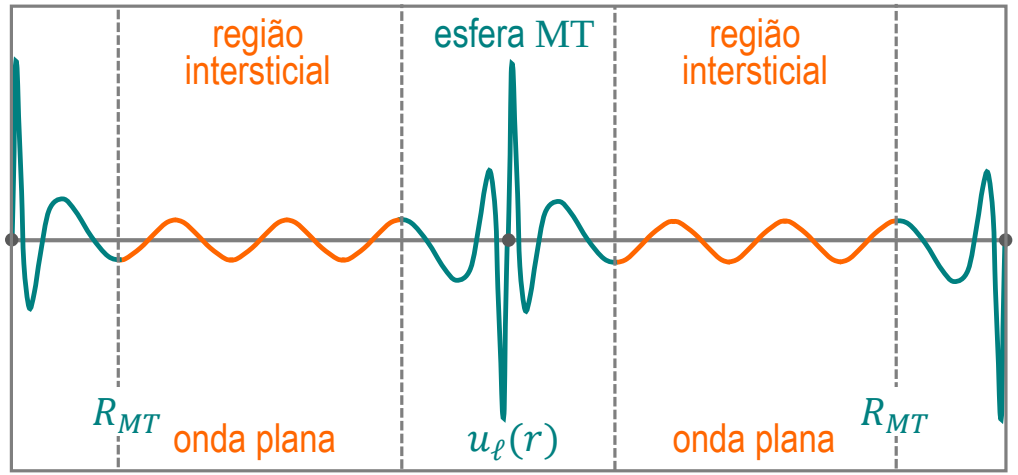
Região II: região intersticial ou região interatômica ⟹ *potencial é suposto constante*

Conjunto base:

Região I: $$\psi_{\mathrm{I}}(\vec{r}_\alpha) = \sum_{\ell,m} A^{\alpha}_{\ell m}\, u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell)\, Y_{\ell m}(\hat{r}_\alpha)$$

Região II: $$\psi_{\mathrm{II}}(\vec{k}, \vec{r}) = \Omega^{-1/2} \left[e^{i\left(\vec{k}+\vec{G}_n\right)\cdot\vec{r}} \right]$$

unir em R_{MT}



➡ cada onda plana definida na região II fica aumentada por funções atômicas dentro de cada esfera MT

➡ Conjunto base de ondas APW: $\left\{\Phi^{\mathrm{APW}}_{\vec{k}+\vec{G},\,\varepsilon}(\vec{r})\right\}$

Lucy V. C. Assali

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: Método APW (Augmented Plane Wave - Slater,1937)

John C. Slater

Conjunto de funções de base:

Superposição de APW's, todas com a mesma energia ε:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}}\, \Phi^{\mathrm{APW}}_{\vec{k}+\vec{G},\,\varepsilon}(\vec{r})$$

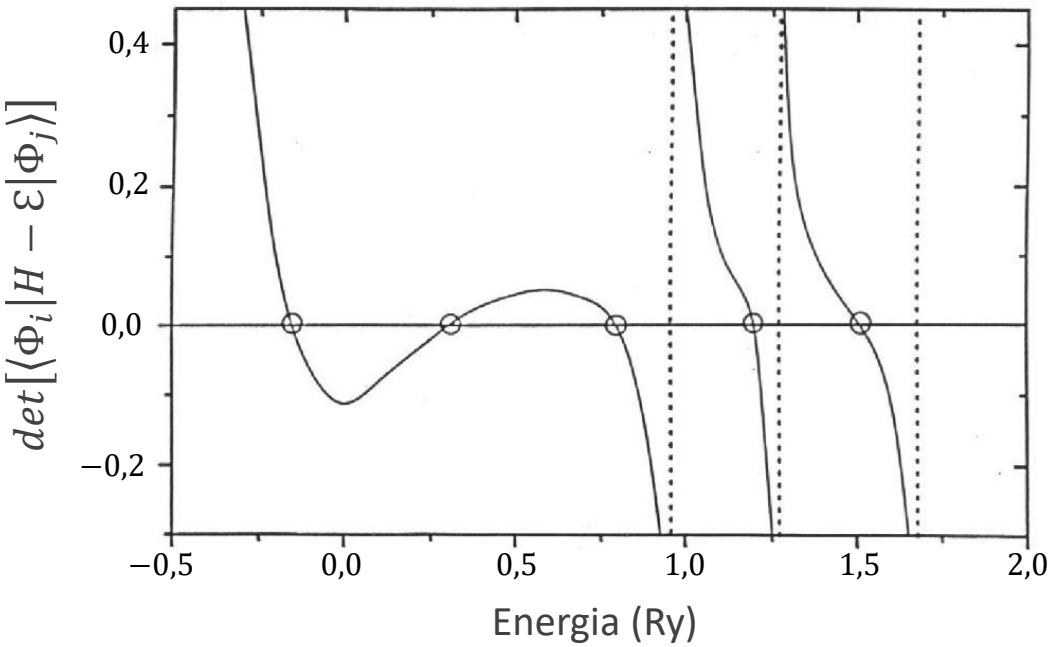
princípio variacional →

$$det\left[\left\langle \Phi_i \middle| H - \mathcal{E} \middle| \Phi_j \right\rangle\right]$$

Função dependente da energia → Problema de autovalores não linear

Pesquisa numérica das energias para as quais o determinante é nulo

Computacionalmente muito caro !!!!!



Lucy V.C. Assali