



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estructura electrónica y dinámica de red del Th-fcc bajo
presión: efectos de la correlación electrónica

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

Presenta:

Alberto González Manzano

Asesores/Directores de Tesis:

Dr. Omar De la Peña Seaman

Dr. Jorge Velázquez Castro

Puebla Pue.
Mayo 2024



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estructura electrónica y dinámica de red del Th-fcc bajo
presión: efectos de la correlación electrónica

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

Presenta:

Alberto González Manzano

Asesores/Directores de Tesis:

Dr. Omar De la Peña Seaman

Dr. Jorge Velázquez Castro

Puebla Pue.
Mayo 2024

Agradecimientos

La culminación de esta etapa, que no es más que un pequeño trozo de un gran sueño, no habría sido posible sin mi familia, quienes no supieron hacer otra cosa más que ser la roca sobre la que se cimentó mi éxito.

A mis grandes amigos.

A mi jurado por su valiosa retroalimentación.

Agradezco al Dr. Omar De la Peña Seaman por la guía que me ha brindado, por la paciencia que ha mostrado en cada paso del proceso, por la dirección en el desarrollo de este trabajo, por ser un ejemplo para mí del tipo de científico que quiero ser.

Agradezco al Dr. Jorge Velázquez Castro, porque desde que lo conocí en esa lejana clase de ecuaciones diferenciales del cuarto semestre de la carrera solo ha sabido ayudarme, aconsejarme y motivarme para no rendirme.

A todos, gracias por inspirarme.

Índice general

Resumen	IX
Introducción	XI
1. Revisión de propiedades de Th	1
1.1. Introducción	1
1.2. Propiedades estructurales	1
1.3. Propiedades electrónicas	3
1.4. Dinámica de red	6
2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	9
2.1. Introducción	9
2.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn	10
2.3. Ecuaciones de Kohn-Sham	12
2.4. Energía de intercambio y correlación	13
2.5. El método de pseudopotenciales y bases mezcladas (MBPP)	17
2.6. Teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT)	21
2.7. Acoplamiento espín-órbita y correlación electrónica (Hubbard)	23
2.8. Detalles del cálculo numérico	27
3. Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red	29
3.1. Introducción	29
3.2. Parámetros estructurales y ecuación de estado	29
3.3. Evolución de las propiedades electrónicas bajo presión	30
3.4. Dinámica de red en función de la presión	33
4. Conclusiones	37
Referencias	37

Resumen

El torio (Th-fcc) pertenece a la familia de los actínidos ligeros, la cual esta caracterizada por el llenado paulatino de su última capa electrónica con electrones $5f$. El Th posee una estructura fcc en su fase más estable, la cual se mantiene hasta 63GPa de presión aplicada, valor determinado experimentalmente. Al encontrarse ubicado en la última fila de la tabla periódica, en su estudio deben considerarse efectos relativistas (acoplamiento espín-órbita) así como las correlaciones electrónicas tipo Hubbard, las cuales se pueden acentuar al mantener al sistema bajo presión aplicada. Entre las diferentes propiedades de interés de los actínidos ligeros se encuentran la superconductividad y el acoplamiento electrón-fonón (e-ph) como el mecanismo de interacción más común, lo cual se puede analizar mediante el estudio de la dinámica de red, y en particular cómo se comporta cuando se le mantiene bajo presión aplicada.

Palabras clave: *Torio, Presión aplicada, Electrones 5f, Correlaciones electrónicas, Actínidos ligeros, Estructura electrónica*

Introducción

Los actínidos ligeros representan un desafío para las teorías y metodologías contemporáneas sobre estructura electrónica, ya que poseen un núcleo masivo que induce correlaciones relativistas por lo cual debe tomarse en cuenta la inclusión de la interacción espín-órbita en la descripción teórica. Estructuras cristalinas bastas, complejas, y diferentes, así como intrincadas correlaciones electrónicas son producto de la presencia itinerante y altamente direccional de los electrones f , los cuales juegan un importante rol en el acoplamiento y en la densidad de estados al nivel de Fermi.

Desde el punto de vista teórico solo algunos estudios con sistemas $5f$ han aplicado las técnicas más avanzadas de la actualidad, siendo una de ellas la teoría del funcional de la densidad (DFT). Entre las diferentes propiedades de interés de los actínidos ligeros se encuentran la superconductividad y el acoplamiento electrón-fonón (e-ph) como el mecanismo de emparejamiento más común. Muchos de estos estudios se han enfocado en el torio (Th), donde se han estudiado de manera intensiva en años recientes debido a la posibilidad de usar este metal como combustible en reactores nucleares de nueva generación, siendo que en su ciclo se forman actínidos de vida larga en cantidades pequeñas caracterizados por un periodo de descomposición más corto que los productos encontrados en los ciclos de otros combustibles como el uranio y el plutonio.

Más allá de sus aplicaciones en el campo de las energías alternativas, el torio es de especial interés siendo que es un elemento pesado con una configuración electrónica simple en relación a otros elementos de su misma familia, dominado por contribuciones en la banda de conducción por electrones s y p , y débiles contribuciones deslocalizadas de electrones d y f . Además, la ecuación de estado presenta un comportamiento normal cuando se somete a grandes presiones. Aunque el torio pertenece a la familia de los actínidos, no suele considerarse un metal dominado por electrones $5f$, ya que su comportamiento está dominado principalmente por electrones $6d$. Sin embargo, teniendo una estructura cristalina cubica centrada en las caras, el efecto de la presión revela un caso anómalo, destacando el hecho que electrones $5f$ itinerantes pueden desempeñar un papel mayor en las propiedades electrónicas y dinámica de red. Al tener los electrones $5f$ la posibilidad de participar activamente dichas propiedades, queda la pregunta de como es que las correlaciones electrónicas de estos electrones puede modificar su comportamiento electrónico y vibracional.

Capítulo 1

Revisión de propiedades de Th

1.1. Introducción

Los actínidos ligeros (Ac a Pu) son una familia de elementos que, en términos teóricos y metodológicos, han representado un reto. Entre sus características, uno encuentra que presentan estructuras complejas así como intrincadas interacciones y correlaciones electrónicas. Por ejemplo, se encuentra la presencia de electrones f itinerantes y altamente direccionales, núcleos masivos que inducen correcciones relativistas a los intentos por describirlos, por no hablar que la descripción teórica requiere por norma la inclusión de la interacción espín-orbita. Se ha encontrado utilidad a elementos tan complejos (en lo que refiere a su estudio) en el desarrollo de la energía nuclear. Algunos elementos de esta familia han sido estudiados y utilizados para este fin desde hace décadas. El torio, segundo entre los actínidos ligeros, ha sido estudiado para aplicaciones en este campo y se le ha encontrado utilidad en generadores nucleares de nueva generación. Se ha observado que los actínidos de vida corta encontrados en el ciclo del torio están presentes en menores cantidades con periodos más cortos de decaimiento, a comparación de los productos de los ciclos del uranio y del plutonio. Encontrar utilidad a un elemento en un campo tan importante como lo es la generación de energías alternativas requiere del estudio sus propiedades fundamentales. En esta sección se hará una revisión de propiedades del torio, donde se puede destacar la presencia de alta correlación electrónica con electrones $5f$ en función de presión aplicada.

1.2. Propiedades estructurales

El torio (Th) pertenece a los actínidos ligeros, una familia de elementos que puede presentar alta correlación electrónica en la banda correspondiente a los electrones $5f$. La banda $5f$ es un elemento clave en la formación de estructuras cristalográficas complejas de alta simetría, pero lo que determina si las estructuras son de alta simetría (closed-package symmetric) o baja simetría (open symmetric) es el ancho de banda (bandwidth) en la vecindad del nivel Fermi (E_F) [1]. El Th, en condiciones ambientales, presenta una estructura cristalográfica fcc (face centered cubic) [1]. Bajo presión aplicada, la estructura cristalográfica fcc cambia a una estructura bct (body centered tetragonal) de menor simetría [2]. Datos experimentales muestran que la transición de fase cristalográfica fcc a bct se exhibe por encima de los 63GPa [3], y a presiones más altas, el Th transita a una estructura hcp (hexagonal closed-package) [1]. Los resultados del estudio teórico realizado por Söderlind *et al.* [2] reportan el comportamiento de la ecuación de estado del Th así como otros parámetros estructurales, entre los cuales se presenta un volumen de equilibrio $V_0 = 29.6\text{\AA}^3$ y un módulo de compresibilidad $B_0 = 63\text{GPa}$.

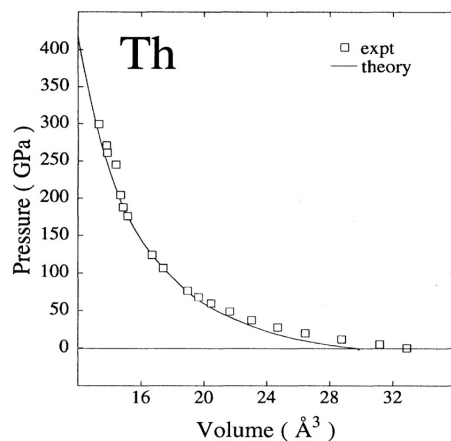


Figura 1.1: Ecuación de estado para el Th [2]. Datos experimentales por Vohra *et al.* [3]

Por otro lado, los resultados del estudio teórico de Cui-E Hu *et al.* [4] muestran que la influencia de la temperatura sobre el volumen es mucho menor que la influencia de la presión sobre el volumen (figura 1.2).

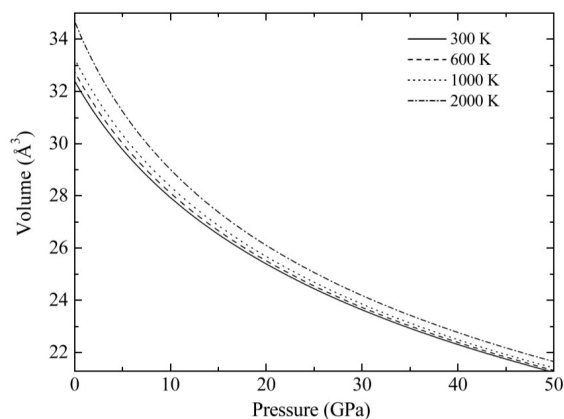


Figura 1.2: Isothermas pV de la estructura fcc del Th a diferentes temperaturas [4].

La relación axial c/a describe la relación entre las longitudes de una estructura tetragonal (a y c) en un parámetro cristalográfico sensible. Para la estructura bct del Th la cual es estable a partir de 63 GPa, datos experimentales y cálculos bajo el formalismo FP-LMTO (Full potential Linear Muffin-Tin Orbital) muestran que la relación c/a tiene una tendencia creciente a la compresión, alcanzando un valor máximo aproximado de 1.64 a 220 GPa, donde permanece estable hasta los 400 GPa (figura 1.3) [1].

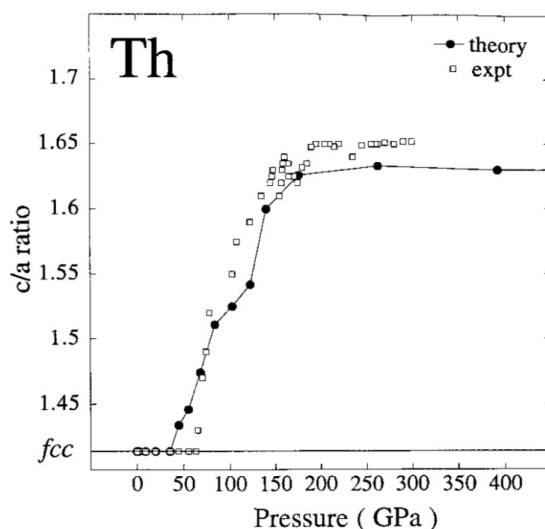


Figura 1.3: Datos experimentales [5, 6] y resultados teóricos para la relación c/a en la estructura bct del Th como función de la presión [1].

La formación de estructuras cristalinas complejas en los actínidos ligeros se puede atribuir a un mecanismo de distorsión que tiene similitud con la distorsión de Peierls y la distorsión de Jahn-Teller. Este mecanismo explica porque los actínidos ligeros adoptan estructuras de alta simetría [1], donde ha mostrado ser efectivo para reducir la energía de sistemas cristalinos con un ancho de banda angosto [1]. La estabilización de una estructura de baja simetría, como resulta la estructura bct en el Th bajo presión, puede ser debida a este mecanismo de distorsión que se equilibra con la energía electrostática [1]. Contribuciones electrostáticas a la energía total excluyen estructuras complejas a presiones muy altas [1].

1.3. Propiedades electrónicas

Los electrones f en los actínidos ligeros tienen más en común con la estructura electrónica de los electrones d en los metales de transición, siendo que presentan un carácter itinerante, en comparación el comportamiento localizado de electrones $4f$ de los lantánidos [1]. Entre los actínidos, en el torio parece que la participación de la banda $5f$ no es tan evidente. Este hecho lo llevó a ser considerado un metal tetravalente de transición con correlación electrónica fuerte de electrones d . Sin embargo, por muy poca que sea la contribución de los estados $5f$, marca la diferencia para que a presión ambiental el Th tenga una estructura fcc y no una hcp (hexagonal closed-package) [4]. Esta peculiaridad lo sitúa en el umbral de los metales de transición $5f$ [4]. Los resultados del estudio teórico de Lukoyanov *et al.* [7] contribuyen al entendimiento de la participación de las correlaciones tipo Hubbard en el comportamiento electrónico del Th bajo presión. Principalmente, se encuentra que con el formalismo LDA+SOC+U (Local Density Approximation + Spin Orbit Coupling + Hubbard Correlations) se predice que la combinación del movimiento relativo de la estructura de bandas y el incremento del bandwidth de la banda $5f$, en función de la presión aplicada, lleva a una transferencia de electrones $7s$, $6p$, y $6d$ hacia la banda $5f$ en ambas fases cristalográficas (fcc y bct). Bajo este formalismo, los cálculos efectuados muestran que la participación de electrones d y f estabilizan la estructura bct del Th (figura 1.4). Este fenómeno, junto con la participación de una constante de corte tetragonal debida a la compresión, llevan a una transición cristalográfica de fase de una estructura fcc a una estructura bct [2].

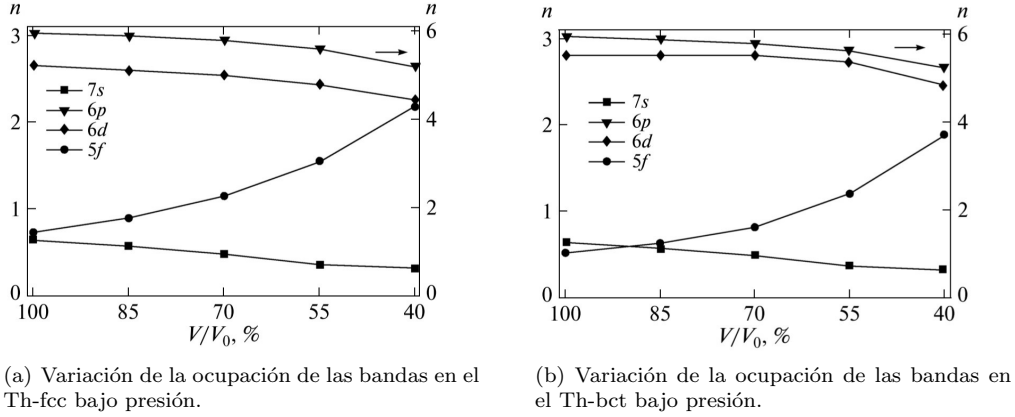


Figura 1.4: Variación de la ocupación de bandas electrónicas del Th bajo presión en las fases fcc y bct [7].

La región ocupada en la vecindad de E_F de las bandas del Th está dominada por estados $6d$ que hibridizan con estados $7s$, mientras que la región desocupada está formada por estados $5f$ itinerantes. Debido a una fuerte hibridación de estados $f-d$ en esta región desocupada, la banda tiene una población de electrones de simetría f [8]. La población de la banda $5f$ del Th aumenta con presión creciente, y se aproxima al nivel de ocupación de la banda f del Protactinio, el cual, en condiciones ambientales, tiene una estructura bct [2]. Bajo presión inducida se observa un cambio en la estructura electrónica. En ausencia de presión aplicada, las bandas de carácter d dominan casi por completo la región al nivel de Fermi (E_F) [4], mientras que la banda $5f$ está posicionada por encima de E_F . Conforme la presión se incrementa, la banda $5f$ se acerca a E_F , pudiendo ser ocupada eventualmente [9]. El torio fue el primer actínido cuya superficie de Fermi fue estudiada tanto experimentalmente, como teóricamente (figura 1.5) [9]. Bajo efectos de presión inducida, se muestra una dependencia de la superficie de Fermi, donde se observa que varias regiones de la misma decrecen cuando la presión aumenta [9].

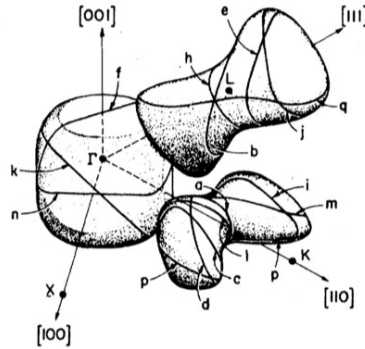


Figura 1.5: Modelo de Gupta-Loucks de la superficie de Fermi del Th, modificada por Koelling y Freeman [10].

Por otro lado, el formalismo LMTO+SOC predice hibridación de estados fd y estados

sd , fenómeno que modifica ligeramente la superficie de Fermi [9] además de que los efectos de acoplamiento espín-órbita son importantes para definir la topología de la superficie de Fermi y la estructura de bandas asociada (figura 1.6) [9].

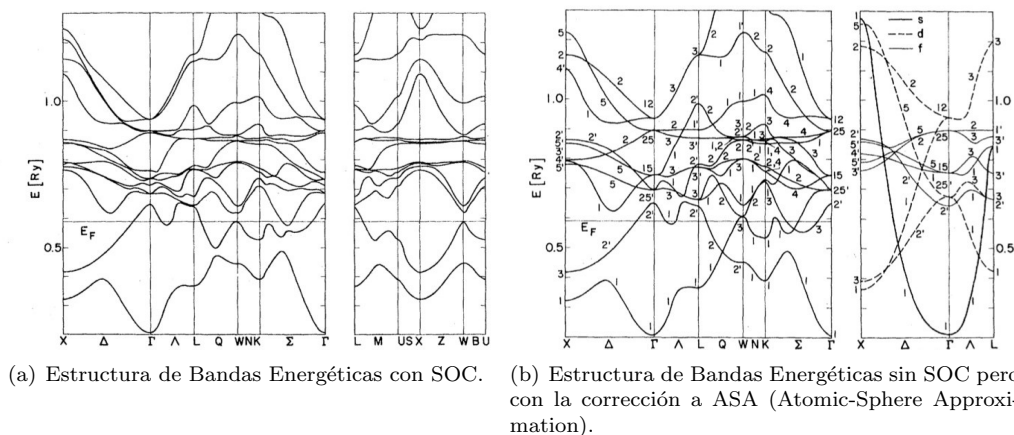


Figura 1.6: Estructura de bandas electrónicas de Th con y sin SOC [9].

Estudios computacionales, basados en el formalismo LDA (Local Density Approximation) y SR+LMTO+ASA (Scalar Relativistic Linear Muffin-Tin Orbitals under Atomic-Sphere Approximation) sitúan una transferencia de electrones s a la banda d en un rango de 15.4GPa a 20GPa, donde se predice que en 18.1 GPa hay un incremento súbito de estados (figura 1.7), exhibiendo precisamente un cambio en la topología de la superficie de Fermi [8].

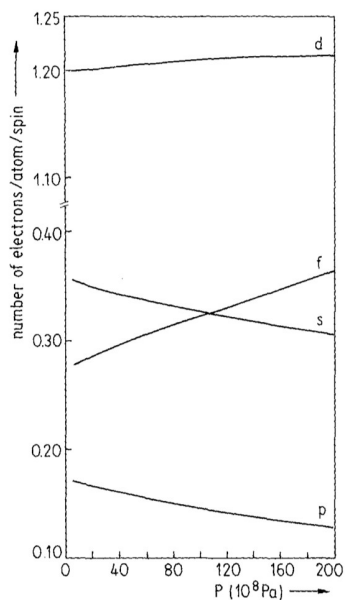


Figura 1.7: Número de electrones, como función de la presión, del Th-fcc [8].

1.4. Dinámica de red

El acoplamiento electrón-fonón (e-ph) juega un papel fundamental en el fenómeno de la superconductividad, considerado como el mecanismo de interacción en sistemas conocidos como "convencionales". Dentro de este formalismo existe una constante de acoplamiento e-ph, λ , que cuantifica la interacción de acoplamiento, y permite la estimación del valor de la T_c (temperatura crítica superconductor) [11]. En la familia de los actínidos, el actinio (Ac, $Z=89$) tiene el valor más alto de esta constante λ , determinada teóricamente en $\lambda_{Ac} = 1.655$, valor que decrece conforme se avanza en esta familia, incrementando el número atómico [12]. Cálculos realizados por R de Coss-Martínez *et al.* [13] arrojan un valor ligeramente menor al reportado anteriormente, de $\lambda_{Ac} = 0.97$. Además del Ac, dentro de los actínidos ligeros, se encuentra que el torio y el protactinio presentan el fenómeno de la superconductividad a presión ambiente con valores reportados experimentalmente de $T_c(Th) \approx 1.4$ K y $T_c(Pa) \approx 0.43$ K respectivamente [14, 15, 16]. las constantes de acoplamiento e-ph para estos elementos se ha reportado como $\lambda_{Th} = 0.577$ y $\lambda_{Pa} = 0.552$ [17]. Para el Th, con el formalismo SR+LMTO, se predice que el acoplamiento e-ph está dominado por la dispersión electrónica de estados $p-d$ y $d-f$ [18], por lo que el cambio de comportamiento electrónico bajo presión puede ayudar a determinar el comportamiento general de este mecanismo (figura 1.8(a)).

En particular, en Th el valor de T_c reportado experimentalmente decrece en función de la presión aplicada, yendo desde 1.4 K en ausencia de presión, hasta un mínimo de $T_c \approx 0.6$ K en un rango de 8GPa a 16GPa [19, 20]. Para valores mayores a 16GPa de presión, la T_c se mantiene aproximadamente constante, comportamiento que se ha relacionado con el cambio en la topología de la superficie de Fermi bajo presión inducida (figura 1.8(b))[21].

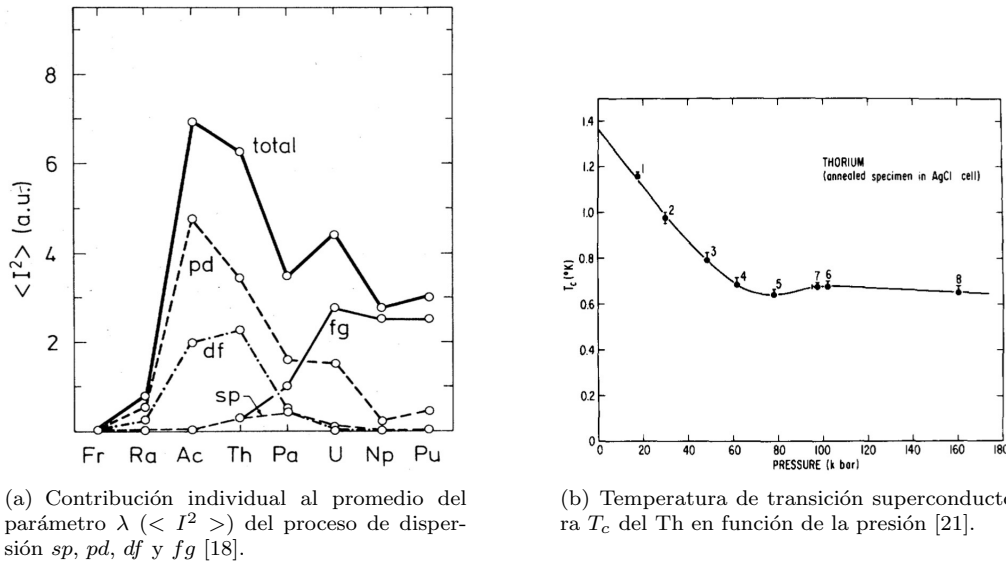


Figura 1.8: Contribución individual al promedio del parámetro λ [18] y temperatura de transición superconductor T_c del Th [21].

El parámetro de acoplamiento e-ph de un actínido depende, entre otros factores, de la densidad de estados al nivel de Fermi y esta, a su vez, de la contribución de cada simetría angular l que participa en ella [18]. Para la familia de los actínidos, con el formalismo SR+LMTO incluyendo l desde s a g , se predice una dependencia mayoritaria de la densidad de estados parciales de la banda d . Para el caso particular del Th, además de la dependencia mayoritaria en estados d , hay una importante contribución emergente de estados f (figura 1.9)[18].

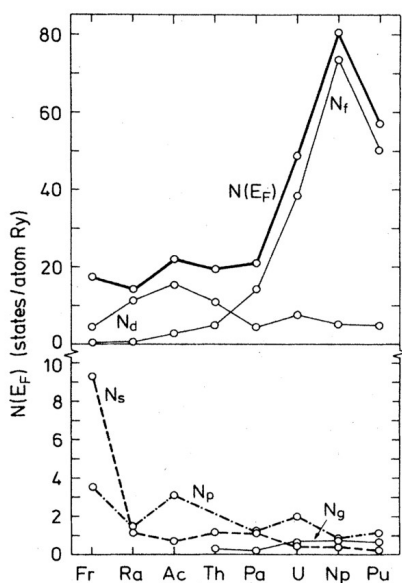


Figura 1.9: Densidad total y parcial de estados s , p , d , f , g , en la estructura fcc, para los actínidos ligeros, evaluada al nivel de Fermi [18].

Además de la contribución electrónica, para el entendimiento del comportamiento del acoplamiento e-ph se requiere del estudio de la dinámica de red de los sistemas de interés. Para el caso del Th, estudios teóricos [13, 17, 22] muestran que las curvas de dispersión fonónicas obtenidas con la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT) [23] tienen buena concordancia con los resultados experimentales (figura 1.10)[24], la cual se mejora cuando se toma en cuenta la interacción espín-órbita (SOC).

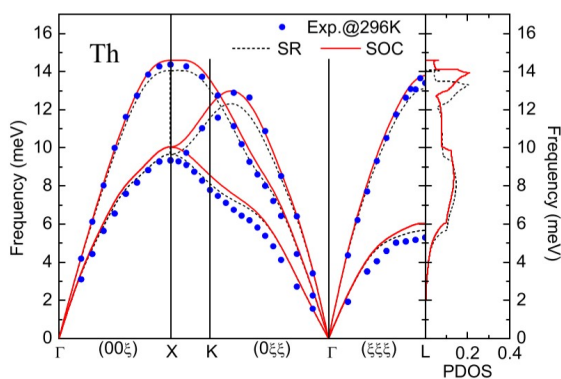


Figura 1.10: Dispersión fonónica y densidad de estados fonónica para Th-fcc [17, 24].

De manera general, el espectro fonónico de la familia de actínidos presenta un endurecimiento (es decir, un incremento del valor de las frecuencias) al aumentar el número atómico. Este comportamiento se puede correlacionar con una tendencia decreciente del volumen de celda debido a un incremento en el llenado de la banda $5f$ [17]. En particular para el Th, los cálculos DFPT describen de manera satisfactoria ciertas características del sistema, como una anomalía

observada experimentalmente en el espectro de dispersión fonónico a lo largo de los caminos de alta simetría $\Gamma - K - X$ cerca de K , la cual permanece incluso bajo presión aplicada de hasta 60GPa (figura 1.11)[22].

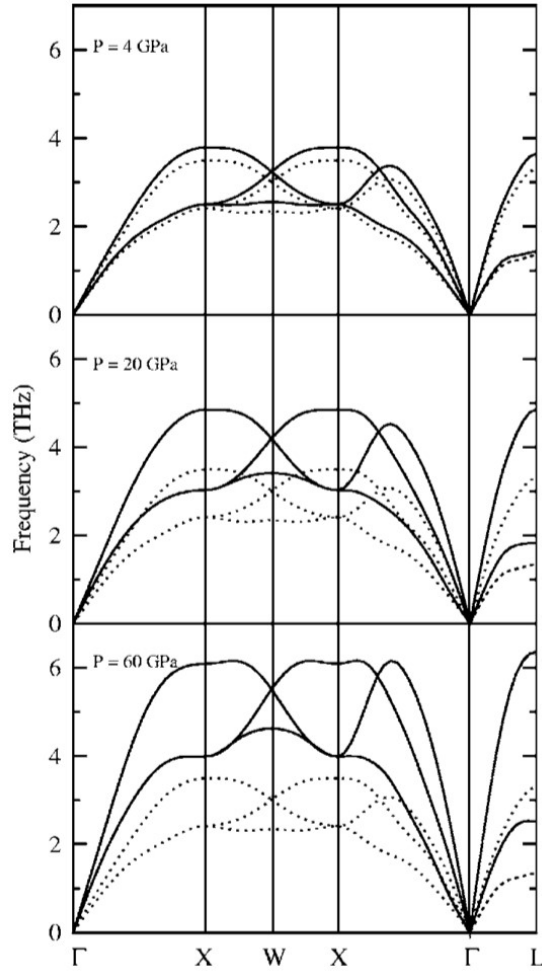


Figura 1.11: Curvas de dispersión fonónicas a 4, 20, 60 GPa. Para comparar, el espectro a 0 GPa esta dado por las líneas punteadas [22].

La existencia de anomalías fonónicas y su evolución apunta a la presencia de acoplamiento e-ph, el cual puede ser modulado mediante presión aplicada [13, 17].

Capítulo 2

Teoría del funcional de la densidad (DFT)

2.1. Introducción

En la década de 1920, el método de Thomas-Fermi era el más aceptado para tratar con sistemas no homogéneos, donde los sistemas de electrones eran considerados como un líquido clásico. En este método la densidad electrónica juega un papel central. En la década de 1950, los electrones eran considerados como una colección de partículas no interactuantes a los que se le agregaba el concepto de excitación colectiva. En la década de 1960, con los formalismos de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham, se postulan los fundamentos de la teoría del funcional de la densidad, donde se busca desarrollar un principio de forma variacional exacta para la energía del estado base. En este principio entra una funcional universal de la densidad electrónica que aplica a todos los sistemas electrónicos en su estado base para cualquier potencial externo. Estos formalismos dieron pie a lo que hoy se conoce como teoría del funcional de la densidad (DFT). En pocas palabras, se puede decir que la DFT busca reemplazar el problema de $3N$ grados de libertad por un conjunto equivalente de ecuaciones auto-consistentes de solo 3 grados de libertad. El formalismo de expansión de las funciones de onda en bases mezcladas fue desarrollado para el cálculo de estructuras electrónicas para los sólidos. La base de este formalismo esta dada por un conjunto de ondas planas y sumas de Bloch de funciones localizadas donde se llega a una buena representación de electrones tanto localizados como deslocalizados. Este método ha mostrado tener capacidad para tratar cristales con celdas unitarias de gran complejidad obteniendo buena concordancia con resultados experimentales. Con esta aproximación se encuentra que para alcanzar la convergencia para funciones de onda solo se necesita un set de funciones relativamente pequeño. La versión perturbativa de esta teoría es conocida como DFPT. Uno pensaría que la introducción de perturbaciones a un sistema haría más complejos los cálculos, y es correcto, pero la teoría DFPT logra implementar el cálculo de propiedades de dinámica de red de una manera directa, independientemente de la distorsión que se trate, con el mismo costo computacional para cada una de ellas. El formalismo DFT+U es un refinamiento desarrollado en la década de 1990 que se encontró necesario para corregir la contribución del potencial efectivo total en un electrón debido a la interacción $d \leftrightarrow d$ o $f \leftrightarrow f$ con una corrección en electrones del mismo átomo, mediante la inclusión de un término adicional de interacción U al formalismo DFT.

2.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn

El formalismo Hohenberg-Kohn [25] esencialmente propone dos teoremas fundamentales. Principalmente propone a la densidad electrónica como variable básica de un sistema, y partiendo del principio variacional propone una forma exacta de la energía del estado base. Kohn y Sham [26] usaron lo encontrado con el formalismo Hohenberg-Kohn como punto de partida para desarrollar las ecuaciones que dan pie a lo hoy se conoce como teoría del funcional de la densidad (DFT). Lo que sigue es una revisión teórica del trabajo original de Hohenberg y Kohn, y Kohn y Sham.

Principalmente, partimos de suponer que se tiene una colección de electrones en un caja moviéndose bajo la influencia de un potencial externo $v(\vec{r})$ y la repulsión de Coulomb. El hamiltoniano de este sistema puede expresarse como

$$H = T + V + U, \quad (2.1)$$

donde T es la energía cinética, V es la energía total de interacción debida al potencial externo $v(\vec{r})$, y U es la energía de interacción debida a la repulsión de Coulomb. Se denota la densidad electrónica en el estado base Ψ como

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.2)$$

El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que para cualquier sistema de partículas interactuantes, el potencial externo $v(\vec{r})$ está determinado (además de una constante aditiva) de forma única por la densidad electrónica $n(\vec{r})$ en su estado base [25]. Para probar que $v(\vec{r})$ es una funcional única de $n(\vec{r})$, uno asume que existe otro potencial externo, al que podemos denotar como $v'(\vec{r})$ que tiene otro estado base Ψ' , pero que da lugar a la misma densidad electrónica $n(\vec{r})$, sin embargo $\Psi \neq \Psi'$ porque satisfacen diferentes ecuaciones de Schrödinger. Si uno denota el hamiltoniano y la energía del estado base asociadas con Ψ y Ψ' por H , H' y E , E' respectivamente, y por la propiedad mínima del estado base

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle, \quad (2.3)$$

uno encuentra la siguiente relación,

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.4)$$

Si intercambiamos los términos primados por no-primados uno encuentra,

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.5)$$

que nos lleva a la siguiente inconsistencia

$$E + E' < E + E', \quad (2.6)$$

se concluye, por lo tanto, que el potencial $v(\vec{r})$ (además de una constante aditiva) es una funcional única de $n(\vec{r})$. Siendo que $v(\vec{r})$ fija al hamiltoniano, uno puede ver que el estado base completo para un sistema de muchos cuerpos es una funcional única de $n(\vec{r})$. Con ello se establece a la densidad electrónica como variable básica.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que la densidad electrónica que minimiza la funcional de energía es la verdadera densidad electrónica del sistema [25]. Siendo que la energía del estado base es una funcional de la densidad electrónica $n(\vec{r})$, entonces puede decirse

que la energía cinética T y la energía de interacción entre pares de electrones U también son funcionales de la densidad electrónica $n(\vec{r})$. Se define

$$F[n] \equiv \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle. \quad (2.7)$$

Esta $F[n]$ es una funcional universal para cualquier número de partículas N y cualquier potencial externo $v(\vec{r})$. Con esto uno puede definir la funcional de energía:

$$E_{v(\vec{r})}[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n], \quad (2.8)$$

donde la $n(\vec{r})$ correcta que minimiza esta expresión está restringida por la condición:

$$N[n] \equiv \int n(\vec{r})d\vec{r} = N. \quad (2.9)$$

Para un sistema de N partículas, la funcional de energía del estado base Ψ' (asociada a un potencial externo $v'(\vec{r})$)

$$E_v[n'] \equiv \langle \Psi' | V | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | T + U | \Psi' \rangle, \quad (2.10)$$

alcanza el mínimo con el correcto estado base Ψ , relativo a la variación del estado base Ψ' en donde el número de partículas N es constante. Es decir:

$$E_v[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n] < E_{v'}[n'] = \int v'(\vec{r})n'(\vec{r})d\vec{r} + F[n']. \quad (2.11)$$

La energía se hará mínima con la densidad electrónica correcta, relativa a todas las funciones de densidad electrónica $n'(\vec{r})$ asociadas a cualquier potencial externo $v'(\vec{r})$.

Si $F[n]$ es una funcional conocida y lo suficientemente simple, el problema de determinar la energía y la densidad del estado base en un potencial externo $v(\vec{r})$ se limita a la minimización de la funcional de la densidad electrónica (en tres dimensiones) $F[n]$. Este concepto base es, en esencia, el que establece el principio variacional de Hohenberg-Kohn. Con esto, la mayor parte de los problemas de sistemas multi-electrones está asociada a la determinación de una funcional universal $F[n]$.

Definida la energía $E_{v(\vec{r})}[n]$, solo queda trabajar con la funcional de la densidad electrónica $F[n]$. Debido al alcance de las interacciones entre pares de electrones, se ha encontrado que es conveniente separar estas interacciones del funcional de la densidad $F[n]$,

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n], \quad (2.12)$$

donde $G[n]$ es una funcional universal de $n(\vec{r})$ igual que lo es $F[n(\vec{r})]$, y se puede definir de la siguiente forma:

$$G[n] = \frac{1}{2} \int \nabla_{(\vec{r})} \nabla_{(\vec{r}')} n_1(\vec{r}, \vec{r}')|_{\vec{r}=\vec{r}'} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{C_2(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \quad (2.13)$$

donde $n_1(\vec{r}, \vec{r}')$ es la matriz de densidad de una partícula, $C_2(\vec{r}, \vec{r}')$ es la función de correlación de dos partículas, definida en términos de las matrices de densidad de una y dos partículas. De esta forma la energía se puede expresar como:

$$E_{v(\vec{r})}[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n]. \quad (2.14)$$

Esta es la expresión de energía de estado base de un gas de electrones interactuante no-homogéneo en un potencial $v(\vec{r})$. Esta expresión de energía es mínima para la correcta densidad de electrones. El formalismo de Hohenberg-Kohn muestra que la energía puede ser expresada como una funcional de la densidad.

A continuación se llevará este enfoque más allá agregando efectos de intercambio-correlación, lo que nos dará un set de ecuaciones auto-consistentes.

2.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

Este nuevo enfoque requiere encontrar lo que se conoce como potencial efectivo local (LEP). El carácter localizado de este enfoque radica en la región donde tiene acción, cercana al electrón. En este enfoque se propone una aproximación del funcional $G[n]$ que contiene la mayor parte de los efectos de intercambio-correlación:

$$G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.15)$$

$T_s[n]$ es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad electrónica $n(\vec{r})$ y $E_{xc}[n]$ es la energía de intercambio-correlación de un sistema interactuante con densidad electrónica $n(\vec{r})$. Para una densidad electrónica arbitraria no se puede encontrar una expresión simple y exacta de la energía de intercambio-correlación, pero si la densidad electrónica varía lentamente, es decir, si el cociente entre el radio de Wigner-Seitz r_s y una longitud típica r_0 (donde hay un apreciable cambio en la densidad) es muy pequeño ($r_s/r_0 \ll 1$), se puede encontrar una expresión de la energía de intercambio-correlación de la forma:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.16)$$

donde $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ es la energía de intercambio-correlación por electrón de un gas uniforme de densidad $n(\vec{r})$. Asumiendo que la representación de los efectos de intercambio y correlación en los sistemas de interés es adecuada, y considerando que la variación de la densidad electrónica respeta la conservación de la carga en el proceso de minimización de la energía, es decir:

$$\int \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (2.17)$$

De esta condición uno obtiene,

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.18)$$

siendo $\varphi(\vec{r})$ el potencial efectivo y $\mu_{xc}(n(\vec{r}))$ la contribución de intercambio-correlación al potencial químico de un gas uniforme:

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.19)$$

$$\mu_{xc}(n(\vec{r})) = \frac{\delta(n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n))}{\delta n(\vec{r})}, \quad (2.20)$$

donde el término $\int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$ corresponde al potencial electrostático, la ecuación 2.18 corresponde a la condición estacionaria del funcional de energía, donde se establece que con la correcta densidad electrónica, es decir, la densidad electrónica del estado base, la variación de la energía con respecto a la densidad es cero.

La suma de las expresiones 2.19 y 2.20 se conoce como potencial efectivo total. Con el potencial efectivo total uno puede calcular la densidad electrónica $n(\vec{r})$. Se propone una forma para la ecuación de Schrödinger asociada a este sistema para un set de partículas no-interactuantes:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 + \varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.21)$$

Lo que se conoce como ecuaciones de Kohn-Sham, y donde se establece:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.22)$$

Las ecuaciones 2.19, 2.20, 2.21 y 2.22 tienen que ser resueltas auto-consistentemente. Uno comienza proponiendo una densidad electrónica con la que se va a calcular 2.19 y 2.20, de modo que al resolver 2.21 uno va a obtener una nueva densidad electrónica la cual se utiliza como entrada en un nuevo ciclo para obtener un potencial con el cual resolver nuevamente las ecuaciones. Refinando este proceso uno encuentra una $n(\vec{r})$ que minimice la energía total del sistema.

2.4. Energía de intercambio y correlación

La energía del sistema de Kohn-Sham está dada como:

$$E_{v(\vec{r})}[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))]d\vec{r}, \quad (2.23)$$

en donde los resultados del proceso de auto-consistencia para resolverla son exactos en dos casos límite: variación lenta de la densidad electrónica ($r_s/r_0 \ll 1$) y alta densidad ($r_s/a_0 \ll 1$, con a_0 radio de Bohr).

Tomando el caso de variación lenta de la densidad electrónica, uno puede partir de la expresión de energía 2.14, donde se puede expandir en serie de potencias del gradiente de la densidad las componentes del funcional $G[n]$ (ecuación 2.15):

$$E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + \int \epsilon_{xc}^{(2)}(n(\vec{r}))|\nabla n|^2 d\vec{r} + \dots \quad (2.24)$$

$$T_s[n] = \int \frac{3}{10}(3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{2}{3}}n(\vec{r})d\vec{r} + \int t^{(2)}|\nabla n|^2 d\vec{r} + \dots \quad (2.25)$$

donde $\epsilon_{xc}^{(2)}$ es la porción de intercambio-correlación del segundo término en la expansión en serie de potencias del gradiente, $t^{(2)}$ es la porción de la energía cinética del segundo término en la expansión en serie de potencias del gradiente, y el término $(3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{1}{3}}$ es conocido como el momento de Fermi $\kappa_f(n(\vec{r}))$. Por tanto, la funcional de energía puede expresarse como:

$$\begin{aligned} E_{v(\vec{r})}[n] &= \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \left\{ \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) + \frac{3}{10}(3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{2}{3}} \right\} n(\vec{r})d\vec{r} \\ &+ \int \left\{ \epsilon_{xc}^{(2)} + t^{(2)} \right\} |\nabla n|^2 d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Comparando esta expresión de energía con la ecuación 2.23, uno nota que se tienen imprecisiones de orden $|\nabla|^2$, sin embargo, este procedimiento logra determinar la densidad electrónica $n(\vec{r})$ con gran precisión.

Ahora, si se toma el caso de alta densidad, y recordando la característica principal de este enfoque ($r_s/a_0 \ll 1$), uno encuentra que la energía de intercambio-correlación es más pequeña que la energía cinética por un factor r_s/a_0 , por lo que la imprecisión del enfoque LEP al representar estas interacciones se vuelve despreciable.

El enfoque de alta densidad tiene dos inconvenientes, lleva a una densidad infinita cerca de núcleo atómico y no lleva a oscilaciones cuánticas de la densidad, como lo son las fluctuaciones debidas a las estructuras de capas atómicas. Las complicaciones surgen si se usa una aproximación de $T_s[n(\vec{r})]$ de la forma:

$$T_s[n] = \int \frac{3}{10} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{2}{3}} n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.27)$$

Uno puede distinguir tres regiones, en átomos y moléculas, que pueden ser abordadas por el enfoque LEP.

- (I) Región cerca del núcleo atómico: La densidad atómica es alta, por lo que el set de ecuaciones de Kohn-Sham con el enfoque LEP pueden describir correctamente los efectos de intercambio-correlación
- (II) Región en la zona principal de la distribución de carga: La densidad electrónica es de variación lenta, relativa a la aproximación de energía de intercambio-correlación, por lo tanto la expresión de la ecuación 2.16 puede describir correctamente los efectos de intercambio-correlación.
- (III) Región en la superficie de los átomos y región de superposición de las moléculas: Aquí el carácter localizado pierde validez. Es decir, la aproximación de la energía de intercambio-correlación expresada en la ecuación 2.16 ya no es válida. Un enfoque no-localizado sería más apropiado para esta región. Para metales, aleaciones y aislantes de brecha de energía pequeña la aproximación para los efectos de intercambio-correlación descritos con LEP aún tiene validez.

El enfoque LEP tiene un carácter localizado que logra describir los efectos de intercambio-correlación con una buena precisión, sin embargo, un enfoque no-localizado, donde se considera la influencia en la densidad electrónica más allá de los puntos de interés, nos lleva a obtener un esquema que incluya los efectos de intercambio con mayor exactitud. Este enfoque es conocido como potencial efectivo no-localizado (NEP). En este enfoque se puede descomponer la energía de intercambio-correlación de la forma:

$$E_{xc}[n] = E_x[n(\vec{r})] + \int \epsilon_c(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.28)$$

donde $E_x[n(\vec{r})]$ es la energía intercambio de un sistema de Hartree-Fock de densidad electrónica $n(\vec{r})$, y $\epsilon_c(n(\vec{r}))$ es la energía de correlación, por electrón, de un gas homogéneo de electrones. Esta expresión, en conjunto con la aproximación $G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n]$, lleva a la siguiente ecuación de Kohn-Sham,

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \varphi(\vec{r}) + \mu_c(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) - \int \frac{n_1(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') d\vec{r}' = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.29)$$

donde $\mu_c(\vec{r})$ es el potencial químico de correlación por electrón y $n_1(\vec{r}, \vec{r}')$ es la matriz de densidad electrónica en el punto \vec{r} tomando como punto de referencia el punto \vec{r}' :

$$\mu_c(\vec{r}) = \frac{d(n(\vec{r})\epsilon_c(n(\vec{r})))}{dn(\vec{r})}, \quad (2.30)$$

$$n_1(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{j=1}^N \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}'). \quad (2.31)$$

La expresión $\int \frac{n_1(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ es el potencial electrostático generado por $n_1(\vec{r}, \vec{r}')$, que actúa como un operador no-localizado sobre $\psi_i(\vec{r}')$. Con lo anterior, la energía puede expresarse como:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \int \frac{n_1(\vec{r}, \vec{r}')n_1(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})[\epsilon_c(n(\vec{r})) - \mu_c(n(\vec{r}))]d\vec{r}. \quad (2.32)$$

El enfoque NEP es más robusto que el enfoque LEP en cuanto a la representación de los efectos de correlación, pero incluso con este enfoque de aproximación tales efectos aún no están correctamente descritos cerca la región en la superficie de los átomos y de superposición de las moléculas.

Si queremos contemplar efectos de las oscilaciones cuánticas de la densidad en el término de intercambio y la correlación, la expresión 2.16 ya no es válida. Para ello se propone una aproximación del funcional $G[n]$ de la forma:

$$G[n] = \int g_0(n(\vec{r}))d\vec{r} - \frac{1}{2} \int K\left(\vec{r} - \vec{r}'; n\left(\frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{r}')\right)\right) \left\{n(\vec{r}) - n(\vec{r}')\right\}^2 d\vec{r}d\vec{r}', \quad (2.33)$$

donde $K(\vec{r} - \vec{r}'; n(\frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{r}')))$ es el kernel y está determinado por la polarizabilidad de un gas de electrones homogéneo con una densidad n . El término $g_0(n/\vec{r})$ representa la función densidad de un gas uniforme de densidad electrónica n . Uno puede realizar la misma aproximación para la energía de intercambio-correlación:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r} - \frac{1}{2} \int K_{xc}\left(\vec{r} - \vec{r}'; n\left(\frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{r}')\right)\right) \left\{n(\vec{r}) - n(\vec{r}')\right\}^2 d\vec{r}d\vec{r}', \quad (2.34)$$

donde K_{xc} es la diferencia entre el kernel de un gas de electrones homogéneo interactuante con densidad electrónica n y un gas de electrones homogéneo no-interactuante con la misma densidad. Esta energía de intercambio-correlación nos lleva a una ecuación de Kohn-Sham parecida a la ecuación 2.21, donde al potencial efectivo total se le adicionan los siguientes términos:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \int \left\{ \frac{\partial K_{xc}(\vec{r}'; n(\vec{r}))}{\partial n(\vec{r})} \right\} \left\{ n\left(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{r}'\right) - n\left(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{r}'\right) \right\}^2 d\vec{r} \\ & -2 \int K_{xc}\left(\vec{r} - \vec{r}'; n\left(\frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{r}')\right)\right) \left\{n(\vec{r}) - n(\vec{r}')\right\} d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Esta expresión complica el cálculo de las propiedades de un sistema, pero si suponemos que debido a la restricción expuesta en la expresión 2.18, la modificación de esta adición al potencial efectivo total en la densidad electrónica $n(\vec{r})$ es pequeña, uno puede despreciarla en el cálculo de $n(\vec{r})$ y la energía E .

Hasta este punto, formalmente se puede decir que es posible reemplazar el problema de muchos electrones por un conjunto equivalente de ecuaciones auto-consistentes de un solo electrón. Para lograr este cometido simplemente hay que usar la expresión 2.15 en 2.18 (donde uno selecciona la aproximación de $E_{xc}[n]$ dependiendo el enfoque). Esto nos lleva a un set de ecuaciones auto-consistentes parecidas a las encontradas primariamente con el enfoque LEP, pero se reemplaza la contribución de intercambio-correlación al potencial químico de un gas uniforme $\mu_{xc}(n)$ por un potencial efectivo de una partícula $v_{xc}(\vec{r})$.

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + v_{xc}(\vec{r}) \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.36)$$

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.37)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}, \quad (2.38)$$

$$V_{eff} = \varphi(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.39)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.40)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.41)$$

Este potencial efectivo $v_{xc}(\vec{r})$ de una partícula va a reproducir la densidad electrónica de manera exacta. La energía total exacta puede expresarse como:

$$E_{v(\vec{r})}[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.42)$$

En la práctica, no es posible obtener una descripción exacta del funcional de la energía de intercambio-correlación, debido a que su influencia en el sistema recae en la naturaleza fermiónica y cuántica de las partículas que lo conforman (electrones). Es por ello que se manejan aproximaciones para describirlo. En la literatura [27] uno encuentra que las funcionales más comunes son LDA (Local Density Approximation) y GGA (generalized gradient approximation). LDA es una funcional que utiliza la densidad local para definir el potencial v_{xc} , y aunque proporciona una manera de definir por completo las ecuaciones de Kohn-Sham, no logra resolver de manera exacta las ecuaciones de Kohn-Sham, porque al ser una aproximación, no es una funcional que contenga toda la información de la interacción de intercambio-correlación. GGA utiliza información tanto de la densidad electrónica como el gradiente de la densidad. Esta última característica permite que existan distintas versiones de la GGA, siendo que hay distintas formas de incluir la información del gradiente de la densidad. Las GGA más usadas son PW91 (Perdew-Wang-91) [28] y PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [29]. Cada funcional GGA produce ligeras variaciones en los cálculos de la configuración atómica estudiada. Perdew *et al.* [30] proporcionan una clasificación gráfica de funcionales que son de uso común donde se explica en cierta medida la jerarquía que existe entre estas funcionales. En la Fig. 2.1, conforme uno sube por la escalera, los travesaños contienen cada vez más información física, de modo que uno avanza hacia un método perfecto en donde las ecuaciones de Kohn-Sham podrían ser resueltas sin aproximaciones, y por tanto, otorgar una solución exacta del sistema. Al lado de la escalera se encuentra la información física que contiene cada funcional.

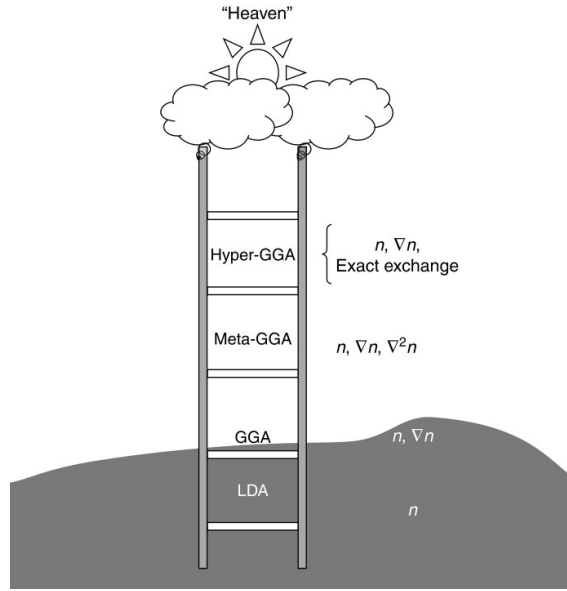


Figura 2.1: Ilustración de Perdew sobre la clasificación de las funcionales DFT, usando como metáfora la escalera de Jacob [27, 30].

2.5. El método de pseudopotenciales y bases mezcladas (MBPP)

En lo que sigue se discutirán los conceptos básicos y se derivarán las ecuaciones características del formalismo de pseudopotenciales de bases mezcladas propuesto por Louie *et al.* [31]. Para abordar este formalismo se comienza proponiendo un pseudo-hamiltoniano para los estados de valencia y de la banda de conducción a partir de la aproximación del pseudopotencial auto-consistente:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_{ps} + V_H + V_{xc}, \quad (2.43)$$

en donde V_{ps} es una superposición de pseudopotenciales iónicos "desnudos" (bare ionic pseudopotentials):

$$V_{ps} = \sum_{\vec{R}_n, \vec{\tau}_a} V_a^{ion}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_a), \quad (2.44)$$

siendo \vec{R}_n los vectores de la red recíproca, $\vec{\tau}_a$ representa los vectores de traslación atómica, indicando la posición de cada átomo dentro de la celda unitaria, $V_a^{ion}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_a)$ representa el potencial de ionización centrado en la posición $\vec{R}_n - \vec{\tau}_a$, y el subíndice a indica el átomo específico que se está tratando.

V_H es el potencial de Hartree, que con la siguiente ecuación de Poisson se establece como fluye la densidad de carga bajo el potencial dado:

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi e^2 n(\vec{r}), \quad (2.45)$$

y V_{xc} es el potencial efectivo local de intercambio-correlación que se obtiene de la pseudo-densidad de carga electrónica de valencia $n(\vec{r})$:

$$V_{xc} = -3e^2 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \alpha n(\vec{r})^{\frac{1}{3}}, \quad (2.46)$$

con α como una función dependiente de $n(\vec{r})$, la cual por conveniencia se suele escoger como una constante.

Las propiedades físicas y químicas de un sistema se originan fundamentalmente de la interacción entre electrones de valencia y el núcleo, donde los electrones de core (electrones cercanos al núcleo) no tienen gran participación. La principal ventaja de usar este formalismo de pseudopotenciales radica en eliminar los estados de electrones de core del sistema a estudiar. En consecuencia, las funciones localizadas en el conjunto base son más simples, dado que estas, junto con las ondas planas, ya no requieren reproducir el comportamiento de los electrones de core cerca del núcleo atómico, es decir, los pseudopotenciales van a remplazar las contribuciones de los electrones core con potenciales que en promedio reproduzcan sus efectos sobre el átomo. Por lo tanto, evaluar V_H , V_{xc} en la expresión 2.43 resulta más fácil, y hace posible obtener soluciones auto-consistentes.

En este enfoque de aproximación de pseudopotenciales, el potencial V^{ion} es un operador no-localizado, donde presenta un carácter dependiente de la l -ésima componente del momento angular de la función de onda. En el caso de metales de transición, los electrones tienen una energía que está por encima de los 20-30 eV arriba del nivel de Fermi. Bajo estas consideraciones, el potencial V^{ion} tiene la forma:

$$V^{ion} = V_0(|\vec{r}|) + \delta V_1(|\vec{r}|)P_1 + \delta V_2(|\vec{r}|)P_2, \quad (2.47)$$

donde $P_{l=1,2}$ es un operador de proyección actuando en la l -ésima componente del momento angular de la función de onda, $V_0(|\vec{r}|)$ es un potencial iónico central, y $\delta V_{l=1,2}(|\vec{r}|)$ son correcciones al potencial iónico central. Ajustando las energías y las funciones de onda para el cálculo de un átomo neutro, el cual es dispuesto en varias configuraciones atómicas donde se tomaron en cuenta todos los electrones usando el mismo potencial de intercambio-correlación, es posible determinar los valores de $V_0(|\vec{r}|)$ y $\delta V_{l=1,2}(|\vec{r}|)$.

Buscando minimizar el esfuerzo computacional de este tipo de cálculos, uno selecciona un conjunto de funciones pequeño y físicamente completo. Las ondas planas y las sumas de Bloch de orbitales localizados para cada vector de dispersión \vec{k} en la zona de Brillouin son un buen conjunto de funciones. Las ondas planas de este conjunto base de funciones esta dado como:

$$\varphi_{pw} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}. \quad (2.48)$$

Las sumas de Bloch están dadas como,

$$\phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{\tau}_i)} f_{i\mu}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i), \quad (2.49)$$

donde Ω es el volumen del cristal, \vec{G} es un vector de la red del espacio recíproco, \vec{R} es un vector de la red, $\vec{\tau}_i$ es un vector base, el índice μ indica el orbital en el i -ésimo átomo, y $f_{i\mu}$ son funciones localizadas que pueden ser orbitales o funciones numéricas. Con lo anterior, la función de onda del electrón puede ser expandida como:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} \alpha(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} + \sum_{i\mu} \beta_{i\mu}(\vec{k}) \phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.50)$$

donde $\alpha(\vec{k} + \vec{G})$ y $\beta_{i\mu}(\vec{k})$ son constantes de expansión. Esta expresión de la función de onda nos lleva a un problema de eigenvalores,

$$(H - ES) \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_n \end{pmatrix} = 0, \quad (2.51)$$

donde H es una matriz del hamiltoniano, S es la matriz de superposición de los orbitales atómicos en el espacio real y los orbitales de los pseudopotenciales, y los elementos del vector columna corresponden a los coeficientes de expansión $\alpha(\vec{k} + \vec{G})$ y $\beta_{i\mu}(\vec{k})$.

La forma más conveniente de obtener los elementos de la matriz del hamiltoniano y de la matriz de superposición es usar la propiedad de periodicidad del cristal y evaluar esas propiedades en el espacio recíproco, es decir, en el espacio de Fourier. Uno puede expandir las sumas de Bloch en funciones de onda planas en el espacio recíproco. Debido a la naturaleza localizada de la función $f_{i\mu}$, esta expansión suele incluir más ondas planas de las que tiene el conjunto base. Uno puede escoger una función $f_{i\mu}$ que simplemente represente una función analítica del vector de dispersión \vec{k} :

$$|\phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r})\rangle = \sum_{\vec{G}} T_i(\vec{G}) f_{i\mu}(\vec{k} + \vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle, \quad (2.52)$$

donde el término $f_{i\mu}(\vec{k} + \vec{G})$ es la transformada de Fourier de las funciones localizadas,

$$f_{i\mu}(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{1}{\Omega_a} \int e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} f_{i\mu}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.53)$$

con Ω_a como volumen atómico. El término $T_i(\vec{G})$ contiene la información estructural, y puede ser expresado como:

$$T_i(\vec{G}) = \frac{e^{-\vec{G} \cdot \vec{r}_i}}{M}, \quad (2.54)$$

donde M es el número de átomos en la celda unitaria. Existen tres tipos de elementos matriciales para las matrices de superposición S , las cuales en el espacio de Fourier se ven simplificadas de la siguiente forma,

$$S_{\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}'} = \langle \vec{k} + \vec{G} | \vec{k} + \vec{G}' \rangle = \delta_{\vec{G}\vec{G}'}, \quad (2.55)$$

$$S_{\vec{k} + \vec{G}, i\mu} = \langle \vec{k} + \vec{G} | \phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = T_i(\vec{G}) f_{i\mu}(\vec{k} + \vec{G}), \quad (2.56)$$

$$S_{i\mu, j\nu} = \langle \phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r}) | \phi_{j\nu}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = \sum_{\vec{G}} T_i^*(\vec{G}) f_{i\mu}^*(\vec{k} + \vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle T_j(\vec{G}) f_{j\nu}(\vec{k} + \vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle. \quad (2.57)$$

La evaluación de los elementos matriciales del hamiltoniano es más complicada de lo que parece, por lo que para simplificar esta evaluación se va a reescribir el pseudo-hamiltoniano propuesto en unidades de Rydberg ($\hbar = 2m_e = e^2/2 = 1$):

$$H = -\nabla^2 + V_L + V_{NL}, \quad (2.58)$$

siendo V_L la parte local del potencial V^{ion} sumada a los potenciales V_H y V_{xc} , V_{NL} es la parte no-local, es decir, dependiente del momento angular del potencial V^{ion} . El hamiltoniano es evaluado, por lo tanto, de la siguiente forma:

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | H | \vec{k} + \vec{G}' \rangle = |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_L(\vec{G} - \vec{G}') + V_{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}'), \quad (2.59)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | H | \phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = \sum_{\vec{G}'} \left[|\vec{k} + \vec{G}'|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_L(\vec{G} - \vec{G}') + V_{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \right] T_i(\vec{G}') f_{i\mu}(\vec{k} + \vec{G}'), \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_{j\nu}(\vec{k}, \vec{r}) | H | \phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle &= \sum_{\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}|^2 T_j^*(\vec{G}) f_{j\nu}^*(\vec{k} + \vec{G}) T_i(\vec{G}) f_{i\mu}(\vec{k} + \vec{G}) \\
 &+ \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} T_j^*(\vec{G}) f_{j\nu}^*(\vec{k} + \vec{G}) V_L(\vec{G} - \vec{G}') T_i(\vec{G}') f_{i\mu}(\vec{k} + \vec{G}') \\
 &+ \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} T_j^*(\vec{G}) f_{j\nu}^*(\vec{k} + \vec{G}) V_{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') T_i(\vec{G}') f_{i\mu}(\vec{k} + \vec{G}').
 \end{aligned} \tag{2.61}$$

Uno observa que los términos segundo y tercero son lo que van a consumir más tiempo y esfuerzo computacional en la evaluación de $\langle \phi_{j\nu}(\vec{k}, \vec{r}) | H | \phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle$, ya que se están considerando N^2 operaciones. Si se evalúa el segundo término con respecto a las transformaciones al espacio real de $\phi_{j\nu}^*(\vec{k}, \vec{r})$, $\phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r})$ y $V_L(\vec{G})$ mediante el método FFTA (Fast Fourier Transform Approach) se reducen las operaciones de N^2 a $N \ln N$ operaciones.

Si los factores de corrección $\delta V_{l=1,2}$ son diferentes de cero solo en las regiones cercanas al núcleo (core regions), entonces V_{NL} es una suma de operaciones centradas en cada sitio atómico de rango extremadamente corto. Esta característica del potencial V_{NL} hace de su evaluación un cálculo muy preciso donde solo involucra integrales en un solo sitio y es independiente del vector de dispersión \vec{k} que se está considerando:

$$\langle \phi_{j\nu}(\vec{k}, \vec{r}) | V_{NL} | \phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = \frac{1}{\Omega_a} \sum_l \int f_{j\nu}^*(\vec{r}) \delta V_l^i(|\vec{r}|) P_l f_{i\mu}(\vec{r}) d\vec{r} \delta_{ij}. \tag{2.62}$$

Para obtener soluciones auto-consistentes de la ecuación 2.51 (donde el vector columna de elementos $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ se va a denotar como Λ) se debe llevar el problema de eigenvalores a una forma estándar:

$$(H' - E) \Lambda' = 0, \tag{2.63}$$

donde la matriz de superposición S va a expresarse como:

$$S = LL^\dagger, \tag{2.64}$$

y la transformación de similaridad de H a H' está dada como:

$$H' = L^{-1} H (L^{-1})^\dagger. \tag{2.65}$$

La función de onda, con respecto a esta notación, puede expresarse como,

$$\psi = (L^{-1})^\dagger \psi'. \tag{2.66}$$

Si expandimos el sistema de $n \times n$ a un sistema $(n+1) \times (n+1)$, los términos extra de la matriz L (así como L^{-1} y $(L^{-1})^\dagger$) pueden expresarse como:

$$(L^\dagger)_{i,n+1} = \sum_{j=1}^i (L^{-1})_{i,j} S_{j,n+1}, \tag{2.67}$$

$$(L^{-1})_{n+1,n+1} = \left(S_{n+1,n+1} - \sum_{i=1}^n (L^\dagger_{i,n+1})^* L^\dagger_{i,n+1} \right)^{-\frac{1}{2}}, \tag{2.68}$$

$$(L^{-1})_{n+1,i} = -(L^{-1})_{n+1,n+1} \sum_{j=1}^n (L^\dagger_{i,n+1})^* (L^{-1})_{j,i}. \tag{2.69}$$

La matriz S tiene dimensión $(M+N) \times (M+N)$, donde N es el número de sumas de Bloch y M es el número de ondas planas en el conjunto base. El proceso para soluciones auto-consistentes

continúa diagonalizando el hamiltoniano H' , obteniendo así las energías y las funciones de onda de los electrones. Lo que sigue es calcular la pseudo-densidad de carga electrónica de valencia $n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_{n\vec{k}} \Theta(E_F - E_{n,\vec{k}}) |\psi_{n\vec{k}}|^2, \quad (2.70)$$

donde $\Theta(E_F - E_{n,\vec{k}})$ es una función escalón, para $E_F - E_{n,\vec{k}} > 0 \rightarrow \Theta(E_F - E_{n,\vec{k}}) = 1$ y para $E_F - E_{n,\vec{k}} < 0 \rightarrow \Theta(E_F - E_{n,\vec{k}}) = 0$. Como se expuso al inicio, los potenciales V_H y V_{xc} son calculados a partir de la densidad de carga electrónica de valencia. Estos potenciales son sumados al potencial V^{ion} para formar un nuevo potencial cristalino total para la siguiente iteración. Este proceso se va a repetir hasta que los potenciales de salida sean auto-consistentes con respecto a los potenciales de entrada.

2.6. Teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT)

Basado en la revisión de conceptos hecha por Baroni *et al.* [23], en esta subsección se expondrán conceptos clave que nos llevarán a la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT). Para ilustrar la DFPT se debe indagar en la teoría de dinámica de red, donde uno aborda este formalismo partiendo de la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer a un sólido, obteniendo la siguiente ecuación de Schrödinger para los iones:

$$\left(- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{(\vec{R}_I)}^2 + E(\vec{R}) \right) \Phi(\vec{R}) = \epsilon \Phi(\vec{R}). \quad (2.71)$$

Esta aproximación permite separar las propiedades vibracionales de los grados de libertad de los electrones en un sólido. \vec{R}_I es el vector del I -ésimo núcleo, M_I es la masa, $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_I\}$, y $E(\vec{R})$ es la energía base de un sistema de electrones interactuantes, también conocida como la energía de hipersuperficie de Born-Oppenheimer. Este término es la energía de interacción entre electrones moviéndose en el campo de los núcleos fijos. El hamiltoniano, parametrizado por \vec{R} , que actúa en las variables electrónicas (hamiltoniano de Born-Oppenheimer H_{BO}) puede ser escrito como:

$$H_{BO} = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{(\vec{r}_i)}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (2.72)$$

siendo la energía electrostática de interacción entre núcleos atómicos,

$$E_N(\vec{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (2.73)$$

Z_I es la carga del I -ésimo núcleo, $-e$ es la carga del electrón, y \vec{r}_i es el vector del i -ésimo electrón. Para que las posiciones de los núcleos en este sistema estén en equilibrio, se debe establecer que las fuerzas actuando en núcleos individuales sean nulas:

$$F_I \equiv - \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} = 0. \quad (2.74)$$

Al expandir la hipersuperficie de energía, en términos de los desplazamientos de los iones, y acotando dicha expansión a términos cuadráticos (aprox. armónica), se puede acceder a las frecuencias vibracionales ω , las cuales están determinadas por los eigenvalores ϵ de la matriz de constantes de fuerzas interatómicas (Hessiano de $E(\vec{R})$), escalado para masas nucleares. Esto puede escribirse como,

$$\det \left[\frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} - \omega^2 \right] = 0. \quad (2.75)$$

Para calcular las posiciones de equilibrio y las propiedades vibracionales de un sistema, uno debe calcular la primera y segunda derivada de $E(\vec{R})$. Estableciendo que la primer derivada de los eigenvalores de un hamiltoniano que depende de un parámetro λ (en el caso de la dinámica de red $\lambda_i \equiv \vec{R}_I$) es el valor esperado de la derivada de este hamiltoniano, uno puede encontrar las posiciones de equilibrio y las propiedades vibracionales. A esta herramienta se le conoce como teorema de Hellmann-Feynman [32, 33]. Aplicando este teorema a la aproximación Born-Oppenheimer uno encuentra:

$$F_I = -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} = -\left\langle \Psi(\vec{R}) \left| \frac{\partial H_{BO}(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \right| \Psi(\vec{R}) \right\rangle, \quad (2.76)$$

donde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ es el estado base electrónico de la función de onda del hamiltoniano H_{BO} . El teorema de Hellmann-Feynman establece que la fuerza está dada por:

$$F_I = -\int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} - \frac{\partial E_N(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I}, \quad (2.77)$$

considerando la interacción electrón-núcleo como:

$$V_{\vec{R}}(\vec{r}) = -\sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}. \quad (2.78)$$

Ya obtenida una forma explícita de la fuerza de interacción sobre el I -ésimo núcleo, es posible calcular la segunda derivada de la energía de la hipersuperficie:

$$\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} = -\frac{\partial F_I}{\partial \vec{R}_J} = \int \frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J} \frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} + \int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} d\vec{r} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J}. \quad (2.79)$$

Esta ecuación nos dice que el Hessiano, que nos puede dar las propiedades vibracionales, requiere de la densidad de carga electrónica del estado base $n_{\vec{R}}(\vec{r})$, así como de su respuesta lineal a una distorsión respecto a la posición de los núcleos:

$$\frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}. \quad (2.80)$$

Si uno quisiera obtener esta respuesta lineal de la densidad electrónica aplicando lo encontrado con DFT, uno obtiene en esencia la versión perturbativa de la teoría DFT. Esta respuesta a las perturbaciones de la densidad electrónica, $\frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}$, puede ser evaluada linealizando las ecuaciones 2.22, 2.39 y 2.40 con respecto a la función de onda, la densidad, y variaciones del potencial. Uno puede linealizar la densidad electrónica con un operador diferencial finito:

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda_i} \Delta \lambda_i, \quad (2.81)$$

donde uno puede omitir el superíndice λ sin temor a las ambigüedades, esto lleva a:

$$\Delta n(\vec{r}) = 2\text{Re} \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}). \quad (2.82)$$

Se observa que la parte imaginaria desaparece aplicando este operador diferencial finito, lo cual está relacionado con que las eigenfunciones del formalismo Kohn-Sham están degeneradas debido a un potencial externo real. La variación de los orbitales de Kohn-Sham ($\Delta \psi_i$) puede ser obtenida con teoría perturbativa de primer orden [34]:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{(\vec{r})}^2 + V_{eff} - \epsilon_i \right) |\Delta \psi_i\rangle = -(\Delta V_{eff} - \Delta \epsilon_i) |\psi_i\rangle, \quad (2.83)$$

donde la corrección a primer orden de las eigenfunciones, los eigenvalores y la ecuación 2.39 pueden ser expresados como:

$$\Delta\epsilon_i = \langle \psi_i | \Delta V_{eff} | \psi_i \rangle, \quad (2.84)$$

$$\Delta V_{eff}(\vec{r}) = \Delta v(\vec{r}) + \int \frac{\Delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \left. \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n(\vec{r})} \Delta n(\vec{r}), \quad (2.85)$$

$$\Delta\psi_i = \sum_{m \neq i} \psi_m \frac{\langle \psi_m | \Delta V_{eff} | \psi_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_m}. \quad (2.86)$$

La corrección a primer orden de las eigenfunciones corre en todos los estados del sistema, exceptuando el estado que está siendo considerado. La evaluación explícita de las eigenfunciones requiere del conocimiento explícito del operador hamiltoniano relacionado con la ecuación 2.40, así como de la suma extensa sobre las bandas de conducción. Con esto, la respuesta a las perturbaciones de la densidad electrónica puede ser escrita como

$$\Delta n(\vec{r}) = 2\text{Re} \sum_{i=1}^N \sum_{m \neq i} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_m \frac{\langle \psi_m | \Delta V_{eff} | \psi_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_m}. \quad (2.87)$$

Con la sustitución explícita de la corrección a primer orden de las eigenfunciones, uno observa que las contribuciones de los productos de los estados ocupados se cancelan entre sí, por lo que se puede considerar que la densidad electrónica no responde a una perturbación que solo actúa en las variaciones de estados ocupados.

Con esto, uno encuentra que la construcción de $-(\Delta V_{eff} - \Delta\epsilon_i) |\psi_i\rangle$ solo requiere conocer los estados ocupados del sistema. La metodología de este formalismo permite encontrar la respuesta de la densidad electrónica de un sistema perturbado. La respuesta de un sistema a una perturbación externa solo depende de la componente perturbada que acopla los estados ocupados de la variedad con el estado desocupado.

La corrección a primer orden de los orbitales ocupados puede ser proyectada en la variedad de los estados desocupados. Para esto uno debe hacer uso de un proyector P_c en la variedad de estados desocupados, y de un proyector P_v en la variedad de estados ocupados. Esta proyección puede ser expresada como,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{(\vec{r})}^2 + V_{eff} - \epsilon_i + \alpha P_v \right) |\Delta\psi_i\rangle = -P_c \Delta V_{eff} |\psi_i\rangle. \quad (2.88)$$

En la práctica, la solución de prueba a este sistema se elige ortogonal a la variedad de estados ocupados, de modo que la ortogonalidad se mantiene durante la iteración, donde uno puede desestimar el término P_v .

Las ecuaciones auto-consistentes encontradas son análogas a las presentadas con el formalismo Kohn-Sham para un sistema no-perturbado.

2.7. Acoplamiento espín-órbita y correlación electrónica (Hubbard)

Es de interés introducir una interpretación explícita de Anisimov *et al.* [35] de la energía de intercambio-correlación (ecuación 2.16) para la aproximación local de la densidad de espín (Local Spin Density Approximation (LSDA)) basado en el trabajo original de Kohn y Sham [26], donde

se expone una extensión de la teoría para incluir efectos de la interacción espín con un campo magnético externo H ,

$$E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}))(n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r}))d\vec{r}, \quad (2.89)$$

donde n_{\uparrow} y n_{\downarrow} son las densidades de partículas con espín arriba y abajo, respectivamente.

La aproximación de carácter local LDA del formalismo Kohn-Sham, considerando las correlaciones Hubbard (Local Density Approximation + Hubbard (LDA+U)) [35, 36, 37, 38], fue desarrollada con la finalidad de refinar el potencial efectivo total incluyendo un potencial dependiente de la ocupación orbital que puede atacar directamente la repulsión de Coulomb entre electrones d o f . Este refinamiento es necesario para corregir la contribución del potencial efectivo total en un electrón debido a la interacción $d \leftrightarrow d$ o $f \leftrightarrow f$, con una corrección en electrones del mismo átomo. Esta aproximación considera como variables básicas la densidad electrónica $n(\vec{r})$ y la matriz de ocupación de los orbitales localizados \hat{n}^{σ} , con espín σ , donde la energía total dependiente de estas dos variables, la cual puede descomponerse en los siguientes términos:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] + \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + E^U - E^{DC} = E^{LSDA+U}[n^{\sigma}(\vec{r}), \hat{n}^{\sigma}]. \quad (2.90)$$

El índice U se refiere al término de Hubbard, E^U corresponde a la interacción de Coulomb en la aproximación de los efectos del potencial efectivo total en un electrón (Mean-Field Approximation (MFA)) en el modelo de Hubbard multi-bandas, E^{DC} es la corrección al doble conteo de la auto-interacción, cuya funcional de intercambio-correlación tiene la forma:

$$E_{xc}^{LSDA}[n^{\sigma}] + \Delta E[\hat{n}^{\sigma}] = E_x[n^{\sigma}(\vec{r}), \hat{n}^{\sigma}]. \quad (2.91)$$

Esta aproximación corrige la separación entre las sub-bandas ocupadas y desocupadas. La estructura matemática de este formalismo parte del modelo de impureza de Anderson [39], donde el espacio electrónico está dividido en dos subsistemas:

- (I) Orbitales deslocalizados: Electrones s y p deslocalizados interactuantes, y/u orbitales d , descritos por un potencial de intercambio-correlación de un electrón, independiente del orbital, tipo LDA, usando funcionales conocidos.
- (II) Orbitales localizados: Electrones d o f localizados, donde la degeneración y la interacción de Coulomb es considerada. El operador hamiltoniano propuesto para atacar la degeneración, tanto del orbital como del espín, es expresado como

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \sum_{m,m'} \sum_{\sigma} t_{ij}^{mm'} \hat{c}_{im\sigma}^+ \hat{c}_{im'\sigma} + \frac{U-J}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,m,m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'-\sigma}. \quad (2.92)$$

El primer término de la ecuación 2.92 describe el salto de electrones entre los sitios de la red i y j , los términos segundo y tercero describen las interacciones entre los electrones deslocalizados y localizados. Los términos $\hat{c}_{im\sigma}^+$, $\hat{c}_{im'\sigma}$ son operadores de creación y aniquilación (respectivamente) de un electrón con un orbital de índice m y espín $\sigma(\uparrow, \downarrow)$ en el sitio de la red i , el factor $t_{ij}^{mm'}$ representa las integrales de salto entre los sitios i y j , el término $\hat{n}_{im'-\sigma}$ es un operador que representa el número de ocupación del electrón en el sitio i , con orbital de índice m' y espín $-\sigma$, U representa la interacción de Coulomb y J representa el intercambio en el sitio.

La corrección de la aproximación LSDA para electrones localizados requiere que se evite el doble conteo de la interacción. El potencial de intercambio-correlación de LSDA es una función

que depende de la densidad electrónica y del espín, por lo que las ocupaciones cercanas a las ocupaciones promedio pueden ser despreciadas. Mediante la MFA se puede escribir el producto de operadores de conteo de ocupación del electrón para orbitales m, m' y espín σ, σ' como:

$$\hat{n}_{m\sigma}\hat{n}_{m'\sigma'} = \hat{n}_{m\sigma}\hat{n}_{m'\sigma'} + \hat{n}_{m'\sigma'}\hat{n}_{m\sigma} - n_{m\sigma}n_{m'\sigma'}, \quad (2.93)$$

donde $n_{m\sigma}$ es el valor medio de $\hat{n}_{m\sigma}$, y $n_{\sigma} = \sum_m n_{m\sigma}$. Introduciendo esta aproximación a los términos segundo y tercero del hamiltoniano propuesto, uno obtiene la aproximación de la energía potencial MFA:

$$E^{MFA} = \frac{U-J}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma}(n_{i\sigma} - n_{im\sigma}) + \frac{U}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma}n_{i-\sigma}. \quad (2.94)$$

Una vez obtenido esto, se propone extraer una función de energía únicamente dependiente del número total de electrones por espín $n_{i\sigma}$ [40]. Esta expresión de energía puede ser obtenida en un límite atómico del hamiltoniano propuesto en la ecuación 2.92, donde la ocupación de la partícula individual $n_{i\sigma}$ es 0 ó 1. Con esto, la corrección a la energía de la aproximación LSDA puede ser escrita como,

$$E_{corr}^{LSDA} = \frac{U-J}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}(n_{i\sigma} - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}n_{i-\sigma}. \quad (2.95)$$

Para obtener la corrección a la energía total de estados localizados uno resta la corrección a la energía de la aproximación LSDA de la energía potencial MFA:

$$\Delta E = E^{MFA} - E_{corr}^{LSDA} = \frac{U-J}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}(n_{i\sigma} - 1) = \frac{U-J}{2} \sum_{im\sigma} (n_{im\sigma} - n_{im\sigma}^2). \quad (2.96)$$

Ahora, para determinar el potencial de un electrón independiente de la ocupación total, se deriva ΔE con respecto del número de ocupación $n_{im\sigma}$. Esta corrección al potencial actúa sobre orbitales localizados ($m\sigma$) y puede expresarse como,

$$\Delta V_{im\sigma} = \frac{d\Delta E}{dn_{im\sigma}} = (U-J) \left(\frac{1}{2} - n_{im\sigma} \right). \quad (2.97)$$

Desde la perspectiva de la química cuántica, el parámetro U es la energía necesaria que necesita un electrón para pasar del orbital molecular ocupado más alto (Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)) al orbital molecular desocupado más bajo (Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)). Si queremos modelar la interacción entre electrones, es necesario tener un mínimo de dos átomos, para esto es posible pasar de una celda primitiva en donde hay un solo átomo con algún orbital tipo $3d, 4f, 5f$ a una celda más grande donde se puede dar la interacción entre orbitales (método de la supercelda). Con este método, uno es capaz de calcular los parámetros de interacción U y de intercambio J , cuyas expresiones están dados como:

$$U = E_F \left(n_{\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{\downarrow} = \frac{n}{2} \right) - E_F \left(n_{\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{\downarrow} = \frac{n}{2} - 1 \right), \quad (2.98)$$

$$J = E_F \left(n_{\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{\downarrow} = \frac{n}{2} - \frac{1}{2} \right) - E_F \left(n_{\uparrow} = \frac{n}{2} - \frac{1}{2}, n_{\downarrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.99)$$

donde E_F es la energía de Fermi. En el caso atómico, U y J son los valores promedios de las matrices de interacción de Coulomb, expresadas como:

$$U_{mm'} = \sum_k a_k F^k \quad \text{y} \quad J_{mm'} = \sum_k b_k G^k, \quad (2.100)$$

Teoría del funcional de la densidad (DFT)
2.7 Acoplamiento espín-órbita y correlación electrónica (Hubbard)

donde a_k y b_k son integrales sobre productos de tres armónicos esféricos Y_{lm} . F^k y G^k son integrales de Slater que pueden ser expresadas como:

$$F^k(k_1 m_1, k_2 m_2) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \frac{r_1^k}{r_2^k} R_{k_1 m_1}^2(r_1) R_{k_2 m_2}^2(r_2), \quad (2.101)$$

$$G^k(k_1 m_1, k_2 m_2) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \frac{r_1^k}{r_2^k} R_{k_1 m_1}(r_1) R_{k_2 m_2}(r_1) R_{k_1 m_1}(r_2) R_{k_2 m_2}(r_2), \quad (2.102)$$

donde r_1^k y r_2^k son las componentes pequeña y grande (respectivamente) de r_1 y r_2 , y R_{km} representan las funciones radiales. Para electrones d se necesitan los parámetros $U = F^0$ y $J = \frac{F^2 + F^4}{14}$, mientras que para electrones f el parámetro de intercambio J toma la forma $J = \frac{286F^2 + 195F^4 + 250F^6}{6435}$.

Para un sistema sólido, el parámetro de interacción U es calculado a partir de,

$$\frac{d^2 E}{dn_{(3d,4f,5f)}^2}, \quad (2.103)$$

donde E es la energía total y $n_{(3d,4f,5f)}$ es la ocupación de los orbitales localizados del átomo central en la supercelda con ocupaciones fijas en todos los átomos restantes.

2.8. Detalles del cálculo numérico

Los cálculos realizados son de primeros principios, la base teórica está fundamentada en el formalismo de Kohn-Sham [26], donde se consideró acoplamiento espín-orbita [7] y la correlación electrónica tipo Hubbard [36], usando el funcional GGA(PBE'96) para el potencial de intercambio-correlación, implementado en el código Mixed-basis Pseudopotential (MBPP) [41]. Se realizó un tratamiento explícito de estados de semicore s y p considerando estados de simetría f en la expansión de la base de ondas planas. Se realizó la integración de la primera zona de Brillouin (IBZ) con un k -grid de $16 \times 16 \times 16$ y un smearing Gaussiano de 0.10 eV. Se utilizó una energía de corte para la expansión en ondas planas de 28 Ry. Los cálculos de alta correlación se realizaron con un valor de $U_{eff} = U - J = 1.89$ eV [7]. La dinámica de red se calculó con DFPT y el uso de la aproximación de respuesta lineal [23] con un k -grid de $8 \times 8 \times 8$.

Capítulo 3

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red

3.1. Introducción

El entendimiento de un sistema no puede considerarse exitoso hasta que se pueda dar una explicación de los efectos de la presión sobre cada variedad de un fenómeno físico. La presión se ha convertido en una herramienta valiosa para alterar las propiedades de un sistema. En este trabajo se pretende analizar los alcances y las limitaciones de los formalismos, así como el método de cálculo en cuanto a su capacidad para describir fenómenos físicos tomando como punto de referencia estudios previos. Dependiendo de la capacidad de descripción del formalismo propuesto, se podría abrir la puerta a implementar esta aproximación a otros sistemas de interés, y así obtener un estudio más completo de la metodología aquí presentada. Los resultados que se van a presentar a continuación son el producto teórico de la implementación de lo descrito en el capítulo 2 (Teoría del funcional de la densidad (DFT)) tomando en consideración las propiedades descritas en el capítulo 1 (Revisión de propiedades de Th). Este trabajo busca explorar las propiedades de la celda unitaria del Th en estructura fcc bajo presión aplicada con los métodos de aproximación DFT+U (para el estudio de los parámetros estructurales y estructura electrónica) y su versión perturbativa DFPT (para el estudio de la dinámica de red). El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento tanto de la parte electrónica como de la parte vibracional de la celda cristalina del Th-fcc al considerar los efectos de correlación electrónica y los efectos de la presión aplicada, con miras a, en un futuro, con lo encontrado en estos ingredientes, estudiar los efectos de la correlación electrónica y de la presión aplicada en el cálculo del parámetro de acoplamiento e-ph λ y la temperatura crítica T_c .

3.2. Parámetros estructurales y ecuación de estado

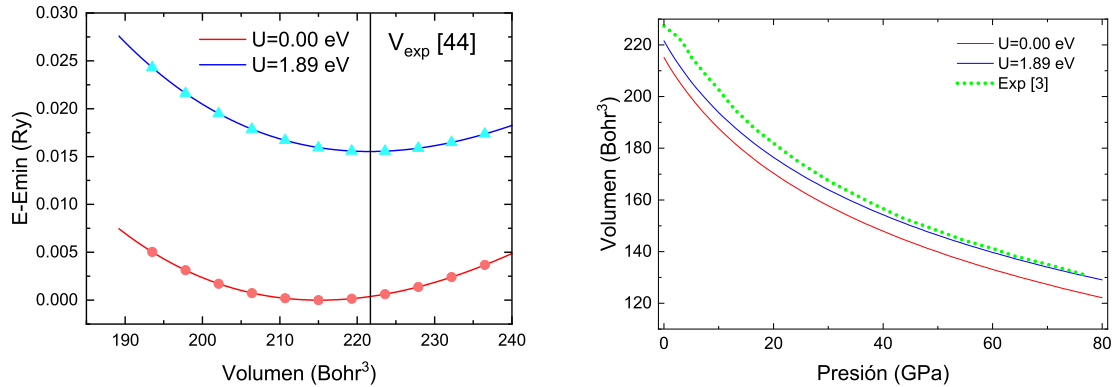
Los resultados para el volumen de equilibrio y el módulo de compresibilidad para el Th-fcc se presentan en la tabla 3.1, donde también se compara con cálculos previos y datos experimentales. Las Fig. 3.1(a) y 3.1(b) muestran el ajuste de Birch-Murnaghan [42, 43] y el comportamiento de la ecuación de estado tanto de $E(V)$ como $p(V)$,

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (3.1)$$

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red
3.3 Evolución de las propiedades electrónicas bajo presión

$$p(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}. \quad (3.2)$$

De lo encontrado uno observa que la inclusión de correlaciones tipo Hubbard en los cálculos arroja un valor del volumen de equilibrio más grande con respecto al caso sin correlación electrónica, pero a su vez, más cercano al valor experimental reportado por Evans *et al.* [44]. La ecuación 3.1 permite calcular el volumen de equilibrio al introducir los valores que forman la curva de energía-volumen de la Fig 3.1(a). La ecuación 3.2 permite conocer directamente el volumen de la celda al someter el sistema a presión aplicada. Los resultados para el volumen de equilibrio y el módulo de compresibilidad tienen similitud tanto con cálculos que no contemplan las correlaciones electrónicas tipo Hubbard como con estudios experimentales, lo que a primera vista hace creer que los datos y los cálculos de la aproximación DFT+U haciendo uso de MBPP son de buena calidad.



(a) Optimización de Birch-Murnaghan $E(v)$, incluyendo el dato experimental V_{exp} [44] mediante una línea vertical.

(b) Ecuación de estado $p(v)$, incluyendo los datos experimentales [3].

Figura 3.1: Comportamiento de la ecuación de estado $E(v)$ y $p(v)$ para el Th-fcc.

	Este trabajo		Otros estudios	
	$U_{eff} = 0.00$ eV	$U_{eff} = 1.89$ eV	Teoría	Experimento
V_0 (Bohr ³)	215.1323	221.5963	215.49 ^[17] , 221.8184 ^[1]	221.885 ^[3] , 221.7 ^[44]
B_0 (GPa)	58.496	59.256	58.02 ^[17] , 60 ^[1]	59 ^[3]

Tabla 3.1: Resultados de la optimización de Birch-Murnaghan para el Th-fcc, comparando con resultados disponibles en la literatura.

3.3. Evolución de las propiedades electrónicas bajo presión

La estructura de bandas electrónicas y la densidad de estados (DOS) para diferentes casos de presión (de 0 GPa a 80 GPa) se presentan en la Fig. 3.2. Los datos nos permiten identificar los efectos de las correlaciones tipo Hubbard y de la presión en la estructura electrónica. Para las bandas, es posible identificar que las correlaciones tipo Hubbard tienen un efecto apreciable en regiones superiores a la vecindad de la energía de Fermi (E_F) donde el espectro sufre un corrimiento a valores mayores de energía, en comparación con el caso sin correlación electrónica. Conforme la presión aumenta, se nota que éstos comienzan a ser apreciables también en la región de estados de valencia (por debajo de E_F) en donde el corrimiento es a energías menores. Tales efectos también

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red
3.3 Evolución de las propiedades electrónicas bajo presión

se pueden observar en la densidad de estados (DOS). Lo anterior indica que los efectos netos de la correlación electrónica no son un corrimiento rígido de todo el espectro de energías, sino más bien un alejamiento paulatino de los estados respecto a E_F .

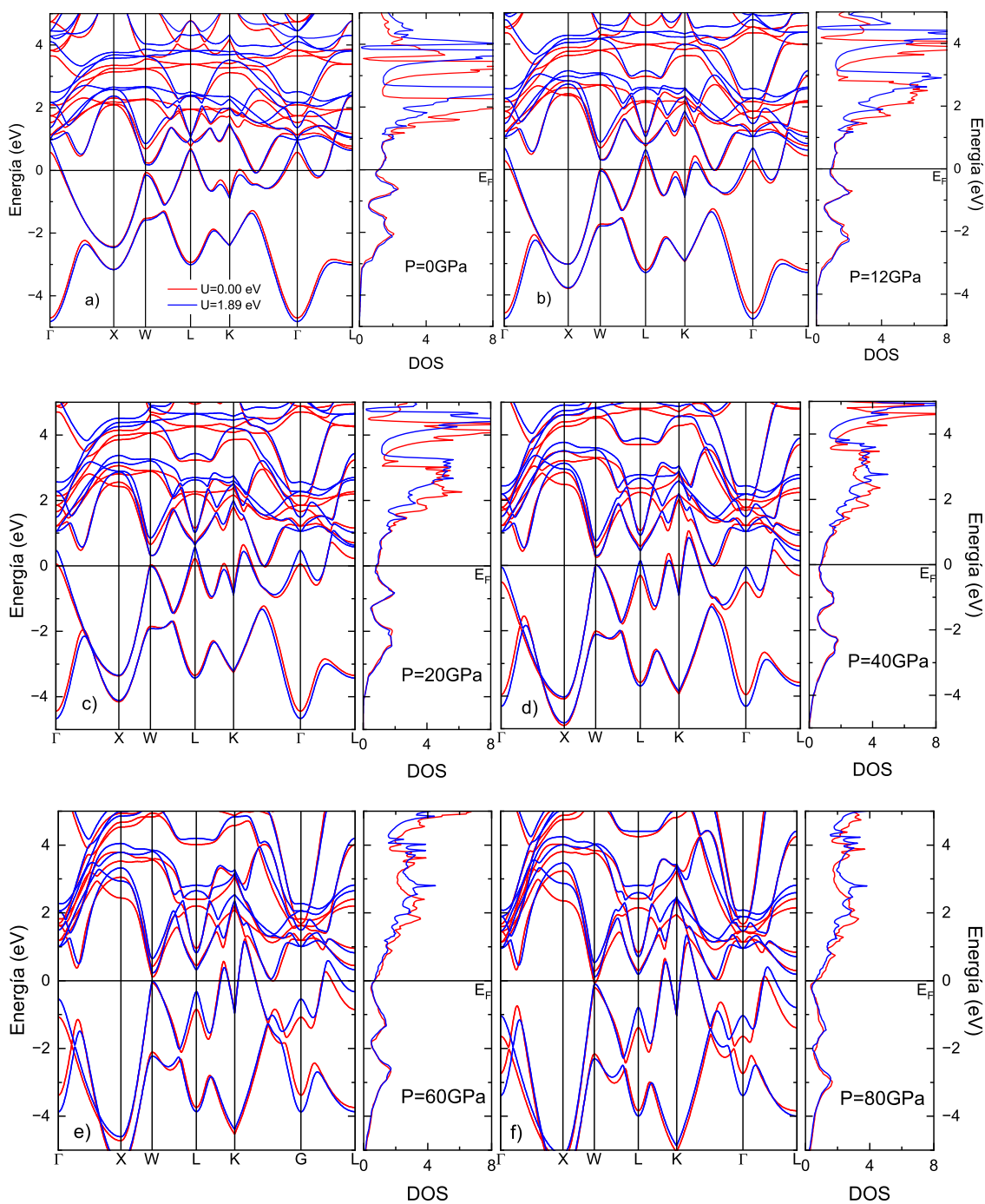


Figura 3.2: Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) en función de la presión.

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red
 3.3 Evolución de las propiedades electrónicas bajo presión

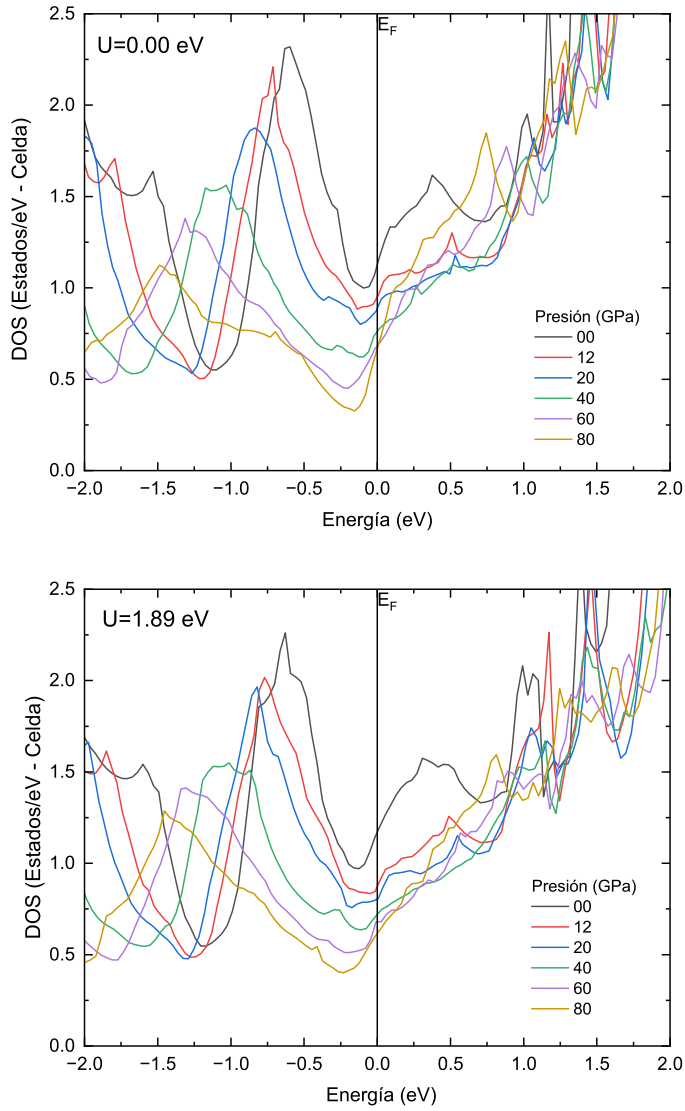


Figura 3.3: Densidad de estados (DOS) en función de la presión, para los casos sin ($U_{eff} = 0.00$ eV) y con ($U_{eff} = 1.89$ eV) correlación electrónica

En la Fig. 3.3 se analiza a detalle la evolución de la DOS en la vecindad de E_F , sin y con correlación electrónica. Para ambos esquemas ($U = 0.00$ eV y $U = 1.89$ eV) se puede observar que la DOS se va ensanchando a medida que la presión aumenta, incrementando la separación entre las regiones de valencia ($E < E_F$) y de conducción ($E > E_F$), con el correspondiente efecto de una reducción de la densidad de estados al nivel de Fermi, $N(E_F)$. La evolución de $N(E_F)$, para ambos esquemas en función de la presión, así como las contribuciones parciales de cada orbital (s , p , d , f) a la DOS en la vecindad de Fermi ($N(E_F)$) se presentan en la Fig. 3.4.

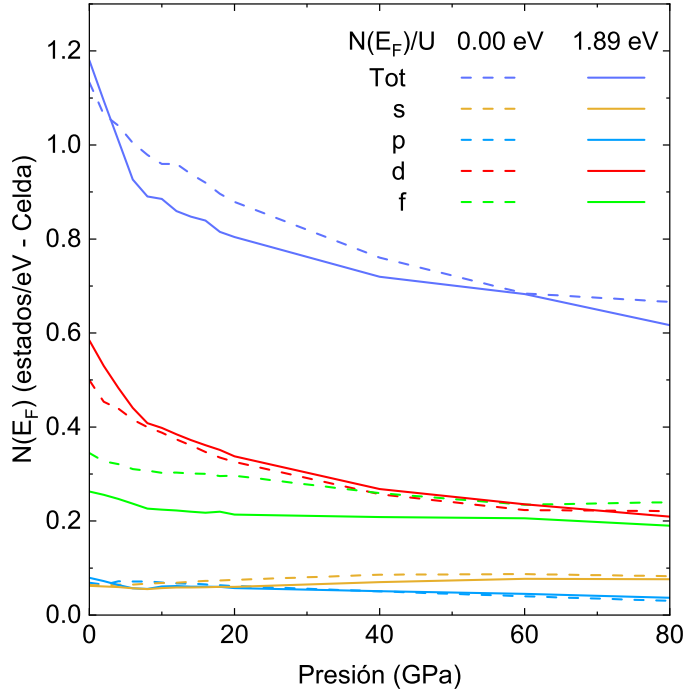


Figura 3.4: Evolución de la densidad de estados al nivel de Fermi, $N(E_F)$, así como las contribuciones por orbital, en función de la presión, para ambos esquemas de correlación electrónica.

Comparando ambos esquemas de correlación electrónica, se observa que el efecto en $N(E_F)$ no es el mismo para todo el rango de presión estudiado. Para el caso sin presión aplicada ($p = 0$ GPa) se observa una reducción cuando se considera $U_{eff} = 1.89$ eV. Se observa que la contribución parcial de los orbitales s y p , para ambos de caso de U_{eff} , no presenta gran variación en el rango de presión aplicada. Podría decirse que tanto los efectos de presión como los efectos de correlación no los afectan. Para el caso sin presión aplicada ($p = 0$ GPa) la contribución parcial del orbital d presenta un incremento cuando se considera $U_{eff} = 1.89$ eV. Esta diferencia entre los casos de correlación electrónica se revierte en presiones mayores a 10 GPa. La consideración del orbital d , en relación a los demás orbitales, es aquella que presenta mayor decrecimiento en función de presión creciente. La contribución parcial del orbital f muestra una clara disparidad entre los casos $U_{eff} = 0.00$ eV y $U_{eff} = 1.89$ eV, es de notar que el orbital f es quien presenta mayor decrecimiento al considerar los efectos de la correlación electrónica. De manera general se puede decir que la evolución de la $N(E_F)$ es monótonamente decreciente en función de presión creciente.

3.4. Dinámica de red en función de la presión

La dispersión fonónica y la densidad de estados fonónica (PDOS) para diferentes casos de presión (0GPa a 60GPa) se presentan en la Fig. 3.5. La Fig. 3.5(a) contiene la información experimental del espectro de frecuencias fonónicas del Th-fcc [24].

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red
3.4 Dinámica de red en función de la presión

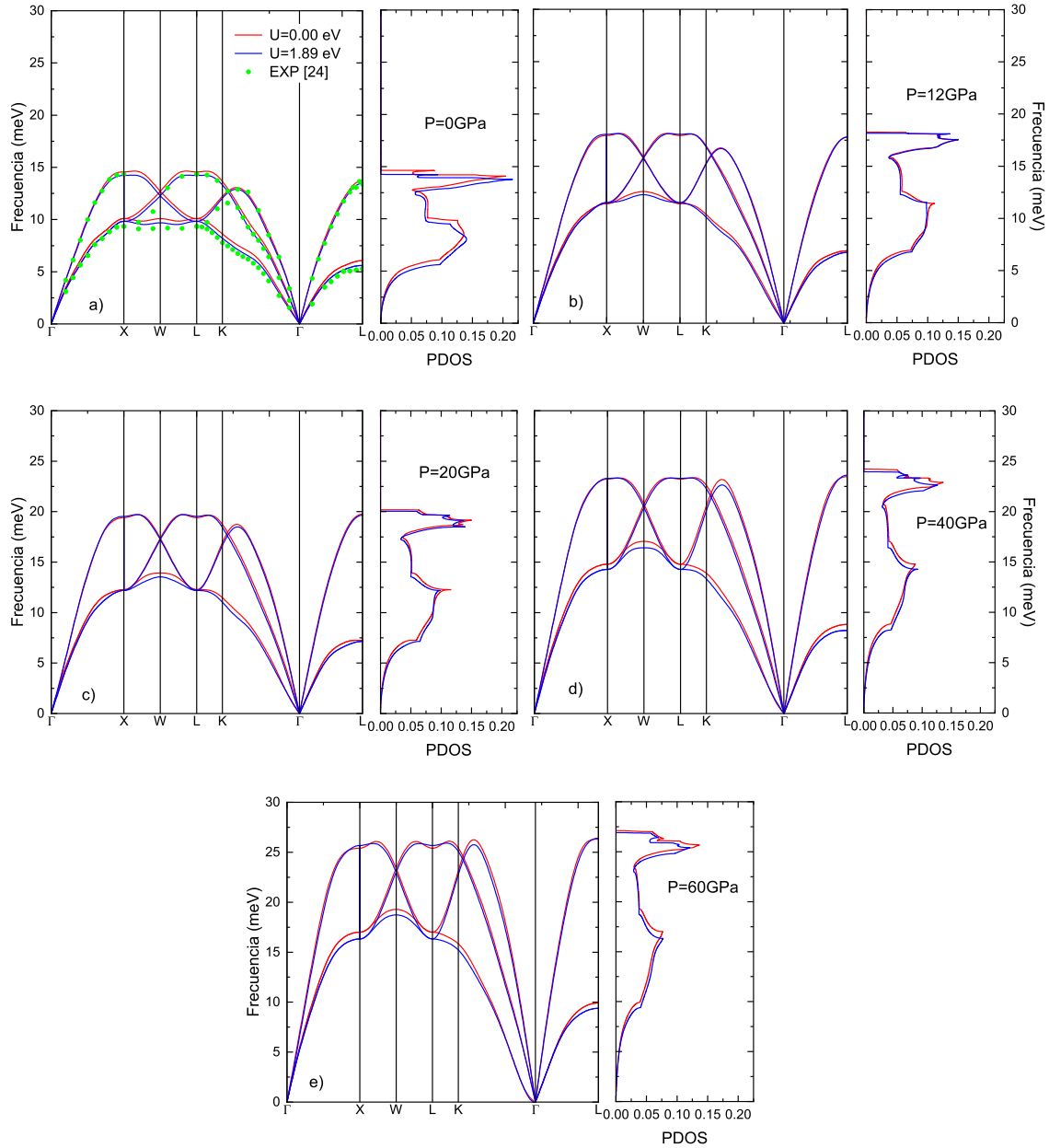


Figura 3.5: Espectro de frecuencias fonónicas y densidad de estados fonónica (PDOS) en función de la presión. Comparación con datos experimentales [24] para el caso sin presión aplicada ($p = 0$ GPa).

De forma general, se puede observar que la inclusión de efectos de correlación electrónica reduce ligeramente el valor de las frecuencias, mientras que los efectos de la presión endurecen el espectro fonónico, lo cual es de esperarse, ya que a mayor presión, menor volumen, incrementando así los valores de frecuencia. Para el caso sin presión aplicada ($p = 0$ GPa), se observa un mejor acuerdo del caso considerando correlación electrónica con los datos experimentales [44], lo cual aunque marginal, podría repercutir en el comportamiento del acoplamiento electrón-fonón, con miras a describir las propiedades relacionadas con la superconductividad presente en el sistema.

En el caso sin presión aplicada ($p = 0$ GPa) es posible observar una anomalía fonónica cerca del punto de alta simetría K , donde existe un ligero cambio en la pendiente de la rama transversal. En función de presión aplicada, esta anomalía fonónica se va suavizando hasta prácticamente desaparecer. En función de presión aplicada es posible observar otra anomalía fonónica cerca del punto de alta simetría L , en donde la rama transversal presenta una forma de meseta. Los efectos de correlación electrónica son más notorios en función de presión aplicada. La densidad de estados fonónicos (PDOS) sufre un ensanchamiento y un aplanamiento en función de presión aplicada, un efecto análogo a lo visto con la DOS. La PDOS muestra una ligera reducción (en comparación con el caso $U_{eff} = 0.00$ eV) al considerar $U_{eff} = 1.89$ eV.

Ahora, ¿La reducción de las frecuencias se debe meramente a los efectos de correlación electrónica, o es debido a que en el caso $U_{eff} = 1.89$ eV el espectro fonónico se calculó a su volumen de equilibrio correspondiente, el cual es mayor que el obtenido para el caso sin correlación ($U_{eff} = 0$ eV)? Para responder esta pregunta, se calculó la dispersión fonónica al volumen de equilibrio del caso $U_{eff} = 1.89$ eV ($V_0 = 221.59$ Bohr³) pero sin correlación electrónica, de tal manera que se puedan observar, de forma independiente los efectos relacionados solamente con la correlación electrónica o la expansión del volumen. La Fig. 3.6. muestra una clara diferencia en las frecuencias cuando se calcula al mismo volumen, para diferentes valores de U_{eff} . Entonces, la correlación electrónica si tiene un efecto general sobre el espectro fonónico que se complementa con el cambio de volumen inherente debido a la consideración de la correlación electrónica desde la parte estructural.

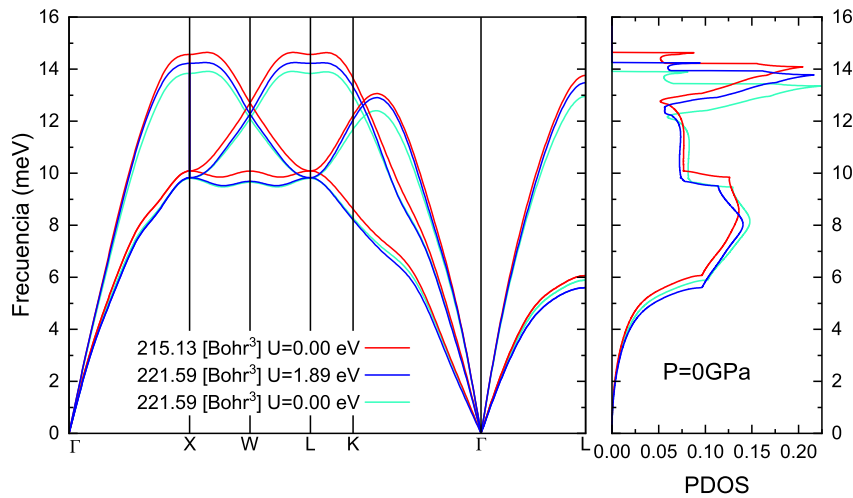


Figura 3.6: Comparación de espectros de frecuencias fonónicas considerando diferentes volúmenes y valores de U_{eff} .

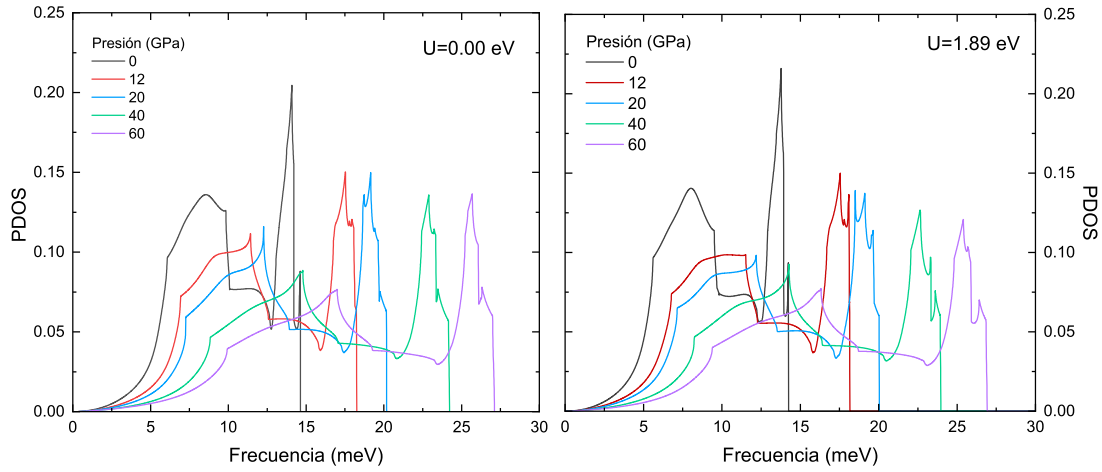


Figura 3.7: Densidad de estados fonónica en función de la presión, para ambos esquemas de correlación electrónica.

Finalmente, comparando en la Fig. 3.7 la PDOS para diferentes valores de presión aplicada, en ambos esquemas, se nota claramente el efecto de endurecimiento de las frecuencias, lo cual va acompañado de una reducción del espectro PDOS (menor altura de los picos). Tal efecto es similar, independientemente del esquema de correlación que se esté manejando, sin embargo, se tienen diferencias sutiles, para un mismo valor de presión aplicada, cuando se considera o no la correlación electrónica.

Capítulo 4

Conclusiones

- La aproximación DFT+U arroja un volumen de equilibrio que tiene mayor concordancia con el reportado experimentalmente.
- En las propiedades electrónicas, el efecto más notorio de la presión aplicada es un incremento en el *bandwidth*, la cual se acentúa en el caso con $U = 1.89$ eV.
- La evolución de $N(E_F)$ es decadente en función de la presión, la cual resulta monótona en función de la misma. Se observa que se presentan valores relativamente altos cuando se toma en cuenta la correlación electrónica para casos de presión aplicada mayor a 5 GPa.
- La correlación electrónica muestra un efecto general sobre el espectro fonónico, el cual se complementa con el cambio de volumen inherente debido a la consideración de la correlación electrónica desde la parte estructural.
- En los fonones se observa una ligera reducción en las frecuencias cuando se toma en cuenta la correlación electrónica, mientras que el espectro fonónico se endurece en función de la presión, sin aparición de anomalías fonónicas adicionales.
- Lo encontrado en la estructura de bandas y el espectro de frecuencias fonónico debido a los efectos de correlación electrónica y de presión aplicada, predice que dichos efectos también serán visibles en el cálculo del acoplamiento e-ph y de la T_c .

Bibliografía

- [1] P. Söderlind, *Adv. Phys* **47**, 959 (1998).
- [2] P. Söderlind, O. Ericksson, B. Johansson, and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* **52**, 13169 (1995).
- [3] Y. K. Vohra and W. B. Holzappel, *JHPR* **11**, 223 (1993).
- [4] Cui-E Hu, Zhao-Yi Zeng, Lin Zhang, Xiang-Rong Chen, and Ling-Cang Cai, *SSC* **150**, 393 (2010).
- [5] Y. K. Vohra, J, and Akella, *Phys. Rev. Lett* **67**, 3563 (1991).
- [6] Y. K. Vohra, J, and Akella, *High Pressure Res* **10**, 681 (1992).
- [7] A.V. Lukoyanov, M. O. Zaminevb, and V. I. Anisimov, *JETP* **118**, 148 (2014).
- [8] A. Mahalingam, K. Vidya, G. Kalpana, B. Palanivel, and M. Rajacopalan, *Phys. Status Solidi B* **178**, 185 (1993).
- [9] H. L. Skriver and J. P. Jan, *Phys. Rev. B* **21**, 1489 (1980).
- [10] D. D. Koelling and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **12**, 5622 (1975).
- [11] P. B. Allen, *Phys. Rev. B* **36**, 2920 (1978).
- [12] H. L. Skriver, O. Ericksson, I. Mertig, and E. Mrosan, *Phys. Rev. B* **37**, 1706 (1988).
- [13] R. de Coss-Martínez, P. González-Castelazo, O. De la Peña-Seaman, R. Heid, and K-P Bohnen, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 355401 (2017).
- [14] W. R. Decker and D. K. Finnemore, *Phys. Rev.* **172**, 430 (1698).
- [15] B. A. Haskell, W. J. Keeler, and D. K. Finnemore, *Phys. Rev. B* **5**, 4364 (1972).
- [16] J. L. Smith, J. C. Spirlet, and W. Müller, *Science* **205**, 188 (1979).
- [17] P. González-Castelazo, R. de Coss-Martínez, O. De la Peña-Seaman, R. Heid, and K-P Bohnen, *Phys. Rev. B* **93**, 104512 (2016).
- [18] H. L. Skriver and I. Mertig, *Phys. Rev. B* **32**, 4431 (1985).
- [19] J. J. Hamlin, *Physc.* **514**, 59 (2015).
- [20] J.-C. Griveau and J. Rebizant, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 629 (2006).
- [21] W. A. Fertig, A. R. Moodenbaugh, and M. B. Maple, *Phys. Lett.* **38A**, 517 (1972).
- [22] J. Bouchet, F. Jollet, and G. Zérah, *Phys. Rev. B* **74**, 134304 (2006).
- [23] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).

- [24] R. A. Reese, S. K. Sinha, and D. T. Peterson, *Phys. Rev. B* **8**, 1332 (1973).
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [26] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev* **140**, A1133 (1965).
- [27] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory, A Practical Introduction* (John Wiley and Sons, Inc, New Jersey, 2009).
- [28] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids '91* (Akademie Verlag, 1991), pp. 11.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and Matthias Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3965 (1996).
- [30] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. M. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, and G. I. Csonka, *J. Chem. Phys* **123**, 062201 (2005).
- [31] S.G. Louie, Kai-Ming Ho, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **19**, 1774 (1979).
- [32] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, 1937).
- [33] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [34] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (1962), Amsterdam, pp 686.
- [35] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [36] E. Chigo Anota and J.F. Rivas-Silva, *Rev. Mex. de Fís.* **50**, 88 (2004).
- [37] V.I. Anisimov et al., *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- [38] V.I. Anisimov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [39] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [40] I. Solovyev, P.H. Dederichs, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **50**, 16861 (1994).
- [41] B. Meyer, C. Elsässer, and M. Fähnle, FORTRAN90 Program for Mixed-Basis Pseudopotential Calculations for Crystals, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (unpublished).
- [42] F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [43] F. D. Murnaghan, *Proc. N. A. S.* **30**, 244 (1944).
- [44] D. S. Evans and G. V. Raynor, *J. Nucl. Mater* **3**, 281 (1959).