

Approccio computazionale alle proprietà strutturali ed elettroniche dei solidi

Maria Peressi

Dipartimento di Fisica Teorica
Università di Trieste

`<peressi@ts.infn.it>`

`http://www-dft.ts.infn.it/~ peressi/`

OUTLINE

- Computers in fisica
- Cosa si intende per “computational material science” (generalità: lunghezze e tempi, diversità di approcci e metodi, scopi e potenzialità)
- Focalizzazione su scala micro / nano: problematiche e tecnologie relative
- Approccio “da principi primi” (tecnicismi: pseudopotenziali, DFT, LDA; proprietà studiate; alcune applicazioni)
- Altri approcci

Uso dei computers in fisica

- controllo strumenti, raccolta e analisi dati
- visualizzazione
- manipolazione simbolica
- analisi numerica
(risolvere equazioni che non potrebbero altrimenti essere affrontate)
- **simulazioni**
(modellizzazione e studio dei fenomeni fisici mediante tecniche numeriche)

⇒ “computational material science”
veri e propri esperimenti virtuali

Simulazioni come “esperimenti computazionali”

Alcune analogie tra esperimenti:

di laboratorio	computazionali
campione	modello e algoritmi
apparato fisico	codice
calibrazione	test del codice
misura	calcolo numerico
analisi dati	analisi dati

Importanza simulazioni: esperimenti “what-if”
(molta flessibilità nel variare parametri;

le proprietà della materia possono essere studiate
anche in condizioni non accessibili in laboratorio)

Uso simulazioni: non “fine”, ma “strumenti” per
studiare e capire fenomeni complessi e/o in sistemi
con molte variabili o molti gradi di libertà

“computational material science” : l’ambito

- vasta scala di lunghezze: ≈ 12 ordini di grandezza
(nuclei/elettroni/atomi/legami chimici $\sim 10^{-12}$ m,
fratture/fenomeni meccanici macroscopici $\sim 10^0$ m;
scale nano / micro / meso / macroscopica)
- vasta scala di tempi: ≈ 12 ordini di grandezza e oltre
(nuclei/elettroni/atomi/legami chimici $\sim 10^{-12}$ s,
fenomeni meccanici macroscopici \sim anni)
- largo spettro di proprietà chimico–fisiche: strutturali,
elettroniche, dielettriche, ottiche, vibrazionali, elastiche...
- largo spettro di materiali: varie fasi, materiali tradizionali
(cristallini e non, metalli / semiconduttori / isolanti ...),
biomolecole e materiali farmacologici

“computational materials science” : diversità di tecniche

in corrispondenza ai diversi ordini di grandezza in lunghezze (numero di atomi) e tempi, e diverse proprietà:

- ab - initio (o da principi primi): fino a 10^3 atomi, 10 ps
- semiempiriche: fino a 10^7 atomi, 1 ms
- modelli a vari livelli (anche per interpretare i risultati degli “esperimenti” computazionali)
- metodi del continuo (per sistemi veramente macroscopici)

Necessità di integrare vari metodi per superare il divario di scala spazio-temporale tra i livelli micro / meso / macroscopici

“computational material science” :

diversità di approcci

Approcci di tipo:

- deterministico
(tipicamente con: soluz. numerica iterativa di eq. differenziali, diagonalizzazione di matrici, ...):
 - metodi “total energy”
 - dinamica molecolareOttenibili informaz. sia sulle proprietà di equilibrio che sulla dinamica
- stocastico: Monte Carlo (MC)
per simulare processi che avvengono in modo casuale (campionamento degli eventi più probabili)

Sistemi e interazioni di tipo:

- classico
- quantistico

Fruttuose combinazioni tra metodi e approcci diversi: ad es., MC con ingredienti estratti da calcoli ab-initio \Rightarrow simulazioni MC cinetiche per la simulazione di processi di crescita cristallina

“computational material science” : scopi

Una frase provocatoria:

“How often have I read a paper about a piece of **computational physics** which finishes with the words 'and we obtain good agreement with experiment.' If you know the answer from experiment, I want to cry, why are you wasting so much time calculating it?”

(Volker Heine)

“computational material science” : scopi e potenzialità

- In un esperimento computazionale (“what-if”) si possono cambiare alcuni fattori e parametri (composizione chimica, velocità, temperatura...) ⇒ con l’interazione teoria-esperimento anche la sola riproduzione di dati sperimentali in un esperimento computazionale permette di discriminare le condizioni per la realizzazione di tali risultati e quindi aiuta a capire l’origine del fenomeno
- Ma soprattutto raggiunta oggi (e sempre più richiesta) capacità **predittiva** e non solo **descrittiva**.

“computational material science” : scopi e potenzialità

In dettaglio gli scopi:

- calcolo di osservabili fisiche in materiali reali e/o studio di sistemi modello
- interpretazione di dati sperimentali
- suggerimento di esperimenti focalizzati
- previsione di nuove proprietà dei materiali o previsione di proprietà dei materiali non ancora sintetizzati
- progettazione di nuovi materiali
- ...

Quindi: estrarre non solo numeri ma indicazioni su leggi e meccanismi

Metodi “da principi primi”

- **Ingredienti fondamentali:**

elettroni / nuclei / interazioni relative
NO PARAMETRI ESTERNI

- **Metodo:**

soluzione dell'eq. di Schrödinger mediante:
modellizzazione (approssimazioni fisiche)
algoritmi per una soluz. numerica

- **Scopi:**

spiegazione fenomeni a livello quantistico

- **Caratteristiche:**

- affidabilità e valore predittivo
- usati estensivamente in materiali di moderata complessità per un largo spettro di proprietà fisiche (principalmente dello stato elettronico fondamentale, estensione alle proprietà di stato eccitato —es. spettri ottici—)

Un problema quantistico a molti corpi

Atomi, molecole, clusters, liquidi, solidi ... composti da **nuclei** (coordinate \mathbf{R}_I , momenti \mathbf{P}_I , cariche $+Z_I e$) ed **elettroni** (coordinate \mathbf{r}_i , spin σ_i momenti \mathbf{p}_i , carica $-e$) **mutuamente interagenti**:

$$H_{tot} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_I \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + \sum_i V_{nucl}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}}$$

con

$$V_{nucl}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}$$

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

$$R_{IJ} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$$

Tipicamente: **approssimazione adiabatica** e trattazione quantistica del problema elettronico (N elettroni interagenti):

$$H_e = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

con

$$h(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_{nucl}(\mathbf{r})$$

Il problema a molti elettroni

$$H_e \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$$

Approssimazione a un elettrone (elettroni interagenti ma indipendenti): metodo Hartree-Fock

Funzione d'onda di stato fondamentale:
il “miglior” (minimizzazione dell'energia) prodotto antisimmetrizzato —determinante di Slater— di N spin-orbitali a un elettrone:

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \mathcal{A} \{ \psi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) \psi_2(\mathbf{r}_2\sigma_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N) \}$$

con:

$$\psi_i(\mathbf{r}\sigma) = \phi_i(\mathbf{r})\chi_i(\sigma)$$

TEORIA HARTREE-FOCK

$$\boxed{F\psi_i = \epsilon_i\psi_i}$$

con

$$F = h(\mathbf{r}) + V_{coul}(\mathbf{r}) + V_{exch},$$

$$h(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_{nucl}(\mathbf{r}),$$

$$V_{coul}(\mathbf{r}) = \sum_j^{(occ)} \left\langle \psi_j(\mathbf{r}'\sigma) \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \psi_j(\mathbf{r}'\sigma) \right\rangle,$$

$$V_{exch}\psi_i(\mathbf{r}\sigma) = - \sum_j^{(occ)} \left\langle \psi_j(\mathbf{r}'\sigma) \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \psi_i(\mathbf{r}'\sigma) \right\rangle \psi_j(\mathbf{r}\sigma)$$

L'operatore di Fock F è un operatore integro-differenziale

Necessaria soluzione iterativa delle eq. di HF

Attenzione all'interpretazione del significato delle autofunzioni e degli autovalori!

Approssimazioni per l'applicazione della TEORIA HARTREE-FOCK (≈ 1970)

- **Hartree-Fock-Slater**

Sostituzione di V_{exch} con un potenziale **locale** corrispondente al gas di el. liberi della stessa densità:

$$V_{\text{exch}}^{(\text{Slater})} \psi_i(\mathbf{r}) = -\frac{3e^2}{2\pi} [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$$

riduzione ad un operatore differenziale;
resta la necessità di:

- soluz. numerica dell'eq. di Schroedinger,
- autoconsistenza di autof. e pot.

- **Hartree-Fock-Roothan**

Espansione di $\phi_i(\mathbf{r})$ (e conseguente rappresentazione delle eq. integro-differenziali) su un numero finito di spin-orbitali di base;

- scelta la base (orbitali di Slater, o gaussiane...), le eq. diventano eq. algebriche (incognite: coeff. di espansione);
 - problema di diagonalizzazione di matrici;
 - attenzione: funzioni di base semplici \rightarrow necessarie molte!
- Quindi **OK applicazione a semplici atomi e molecole**,
NO sistemi più complessi

Limiti dell'approssimazione a un elettrone

Effetti di:

- **scambio: SI'**
(perchè usa una $\Psi(1, 2, \dots, N)$ totalmente antisimmetrica)
- **correlazione: NO** (perchè usa un singolo determinante di Slater, el. INTERAGENTI ma INDIPENDENTI - restano non correlati gli el. di spin opposto)

Idea:

non cercare di approssimare al meglio la $|\Psi_0\rangle$ a molti corpi
ma

concentrarsi sulla **densità elettronica a una particella** $n(r)$
(più facile da trattare)

Teorema di Hohenberg-Kohn

C'è una corrispondenza biunivoca tra
lo stato fondamentale di un sistema a N
elettroni e il potenziale esterno agente.

TEORIA DEL FUNZIONALE DENSITA' (DFT) - I

$$H_e = H_{int} + V_{ext}$$

$$H_{int} = T + V_{ee} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$V_{ext} = \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i) = \sum_i \int v_{ext}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}$$

con

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \equiv V_{nucl}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}}$$

$|\Psi_0\rangle$ o $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$: funzione di stato fondamentale
 $n(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle$: densità di singola particella.

$$\langle \Psi_0 | V_{ext} | \Psi_0 \rangle = \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Allora:

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \implies \Psi_0[v_{ext}] \implies n(\mathbf{r})$$

che si può anche esprimere come

$$n(\mathbf{r}) = F[v_{ext}]$$

DFT - II

Se $n(\mathbf{r}) = F[v_{ext}]$ e $\bar{n}(\mathbf{r}) = F[\bar{v}_{ext}]$, si dimostra che

$$v_{ext} \neq \bar{v}_{ext} \implies n(\mathbf{r}) \neq \bar{n}(\mathbf{r})$$

cioè:

$$n(\mathbf{r}) \implies V_{ext}(\mathbf{r})$$

Infatti, sia:

$\frac{H}{H} = H_{int} + \frac{V_{ext}}{\bar{V}_{ext}}$ con soluzioni $\frac{\Psi_0}{\bar{\Psi}_0}$, $\frac{E_0}{\bar{E}_0}$; allora:

$$\begin{aligned} \langle \bar{\Psi}_0 | H | \bar{\Psi}_0 \rangle &= \langle \bar{\Psi}_0 | H_{int} + V_{ext} + \bar{V}_{ext} - \bar{V}_{ext} | \bar{\Psi}_0 \rangle \\ &= \bar{E}_0 + \langle \bar{\Psi}_0 | V_{ext} - \bar{V}_{ext} | \bar{\Psi}_0 \rangle \\ &= \bar{E}_0 + \int \bar{n}(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - \bar{v}_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Ma se Ψ_0 è lo stato fondamentale di H , allora strettamente è:

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle < \langle \bar{\Psi}_0 | H | \bar{\Psi}_0 \rangle$$

cioè:

$$E_0 < \bar{E}_0 + \int \bar{n}(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - \bar{v}_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

Analogamente:

$$\bar{E}_0 < E_0 + \int n(\mathbf{r}) [\bar{v}_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

La tesi è dimostrata perchè se fosse $n = \bar{n}$, sommando membro a membro le due disequaglianze otterrei un'assurdità!

ALCUNE APPLICAZIONI

- solidi binari cristallini (esempio textbook) e relative proprietà: struttura, coesione, struttura a bande, proprietà elettroniche

vedere fotocopie

Bibliografia su DFT & c.

DFT in generale, XC (LDA):

P. Hohenberg and W. Kohn,
Inhomogeneous Electron Gas,
Phys. Rev. **136**, 864 (1964).

W. Kohn and L. J. Sham,
*Self Consistent Equations Including Exchange and
Correlation Effects*,
Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

J.P. Perdew and A. Zunger,
*Self-interaction correction to density-functional
approximations for many-electron systems*
Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)

Solid State Physics (Academic Press, 2000),
Giuseppe Grosso e Giuseppe Pastori Parravicini,
pag 130-136 (per un riassunto succinto)

Pseudopotenziali:

D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang,
Norm-Conserving Pseudopotentials,
Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter,
Pseudopotentials that work: From H to Pu,
Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982)

- X. Gonze, R. Stumpf and M. Scheffler,
Analysis of separable potentials,
Phys. Rev. B **44**, 8503 (1991).
- S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter,
Separable dual-space Gaussian pseudopotentials,
Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).
- D. Vanderbilt,
*Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized
eigenvalue formalism*,
Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

Punti speciali per l'integrazione nella zona di Brillouin:

- A. Baldereschi,
Mean-Value Point in the Brillouin Zone,
Phys. Rev. B **7**, 5212 (1973).
- D. J. Chadi and M. L. Cohen,
Special Points in the Brillouin Zone,
Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973)
- H. J. Monkhorst and J. D. Pack,
Special points for Brillouin-zone integrations,
Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

Metodo dei tetraedri per metalli e calcoli di densità degli stati (DOS):

- Peter E. Blöchl, O. Jepsen and O. K. Andersen,
*Improved tetrahedron method for Brillouin-zone
integrations*,
Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).

"Gaussian smearing" per metalli:

- M. Methfessel and A. T. Paxton,
High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals,
Phys. Rev. B **40**, 3616 (1989)
- N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, and M. C. Payne,
Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface,
Phys. Rev. Lett. **82**, 3296 (1999)

Esempi “storici” di calcoli e altre review:

- J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen,
Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors,
Phys. Rev. B **14**, 556 (1976)
- M.T. Yin and M.L. Cohen,
Microscopic Theory of the Phase Transformation and Lattice Dynamics of Si,
Phys. Rev. Lett. **45**, 1004 (1980).
- M.L. Cohen, V. Heine and J.C. Phillips,
The quantum mechanics of materials,
Sci. Am. **246**, 66 (1982).
- R.M. Martin,
Electronic structure, Dynamics and Quantum Structural Properties of Condensed Matter,
ed. by J.T. Devreese and P. Van Camp, p. 175
(Plenum, New York, 1985).
- R.O. Jones and O. Gunnarsson,
The density functional formalism, its applications and prospects,
Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).

M.L. Cohen, *Electronic Materials*, ed. by J.R. Chelikowsky and A. Franciosi, p. 57 (Springer, Berlin).

Teoria delle perturbazioni e funzionale densità; fononi:

S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa,
Green's-function approach to linear response in solids,
Phys. Rev. Lett. **58**, 1861 (1987).

Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, P. Giannozzi,
*Phonons and related crystal properties from
density-functional perturbation theory*,
Rev. Mod. Phys. **73**, 515-562 (2001)

Siti di codici ab-initio:

<http://www.pwscf.org/>
**Vedere materiale del tutorial tenutosi al CINECA
dal 1 al 5 marzo 2004 su
[http://www.democritos.it/events/pw-
tutorial/prog.php](http://www.democritos.it/events/pw-tutorial/prog.php)**

<http://www.abinit.org/>

<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
(ma questo NON è "public domain")

Funzionale densità e dinamica molecolare:

R. Car and M. Parrinello,
*Unified Approach for Molecular Dynamics and
Density-Functional Theory*,
Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).