

La aproximación LDA+U en la teoría DFT

E. Chigo Anota^{a,b,c} y J.F. Rivas-Silva^c

^aPosgrado en Ciencias Químicas-Facultad de Ciencias Químicas,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Blvd. 14 Sur 6301 C.U., Puebla 72570, Pueb. México
echigoa@sirio.ifuap.buap.mx

^bFacultad de Ingeniería Química,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
Av. San Claudio y 18 Sur, C.U.

^cInstituto de Física "Luis Rivera Terrazas",
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Apartado Postal J-48, Puebla 72570, Pueb. México,
rivas@sirio.ifuap.buap.mx

Recibido el 6 de mayo de 2003; aceptado el 19 de enero de 2004

Revisamos uno de los métodos actualmente más utilizados en el cálculo de propiedades electrónicas, estructurales, magnéticas, etc., de átomos, moléculas y sólidos que presentan en particular el fenómeno llamado correlación electrónica fuerte (CEF). El método consiste en usar la aproximación llamada LDA+U (Aproximación de la densidad local + un término de corrección de Hubbard) en el contexto de las funcionales de la densidad (DFT). Fué desarrollado por Anisimov *et al.*, en los 90's [*Phys. Rev. B* **44** (1991) 943]. Los sistemas que presentan esta CEF, en general son materiales como: los compuestos de elementos lantánidos (siendo de importancia sus electrones $4f$), actínidos (cuyos electrones de interés son los $5f$), compuestos de elementos de transición ($3d$), además de compuestos orgánicos, compuestos de carbón etc., con efectos similares para considerarlos en esta clasificación.

Descriptores: Correlación electrónica fuerte; teoría DFT; estructura electrónica de sólidos; cálculos ab-initio

We discuss one of the methods currently used in the calculations of electronics, structural and magnetic properties etc, of atoms, molecules and solids that present the so called strong electron correlation (SEC). The method is based on the LDA+U approximation (Local Density Approximation + Hubbard correction term) in the context of the density functionals (DFT), developed by Anisimov *et al.*, in the 90's. The type of systems that present SEC are lanthanides compound (whose interest electrons are $4f$), actinides (whose interest electrons are $5f$), and compounds of element transition ($3d$), in addition of some organic and carbon compounds, etc.

Keywords: Strong electronic correlation; DFT theory; electronic structure of solids; ab-initio calculation.

PACS: 71.27.+a; 71.15.Mb; 31.15.Ar

1. Introducción

La importancia adquirida de la teoría de las funcionales de la densidad (DFT) [1] para el tratamiento del estado base de la estructura electrónica de los sistemas y desarrollada en 1964 y 1965, y cuyos métodos antecesores son los de Thomas-Fermi y Hartree-Fock-Slater [16] desarrollada para temperatura cero (cuya generalización para temperatura finita es debida a N. D. Mermin en 1965 [2]), se debe a que en nuestros días ha sido de gran beneficio en áreas tan amplias como: física, química, biología, ciencias de materiales, etc. Sus aplicaciones químicas llevaron al físico australiano Walter Kohn (desarrollo de la teoría de las funcionales de la densidad) y al matemático inglés John Pople (métodos computacionales en la química cuántica) a obtener el premio Nobel de Química en 1998 por sus contribuciones pioneras al desarrollo de métodos que pueden ser empleadas para estudios teóricos de las propiedades de moléculas y los procesos químicos en que están involucradas.

Nuestro objetivo en este trabajo es dar una explicación creemos mas clara del llamado método post-DFT, la llamada aproximación LDA+U [12] (Local Density Approxima-

tion + Hubbard correction term, en adelante LDA+U), que se usa para tratar la correlación electrónica fuerte (en adelante CEF) [3] en compuestos de metales de transición, compuestos de lantánidos y actínidos, y que se presenta también en compuestos orgánicos y compuestos de carbón (Fig. 1).

Antes daremos un panorama general del método DFT convencional para entender el origen de dicha aproximación

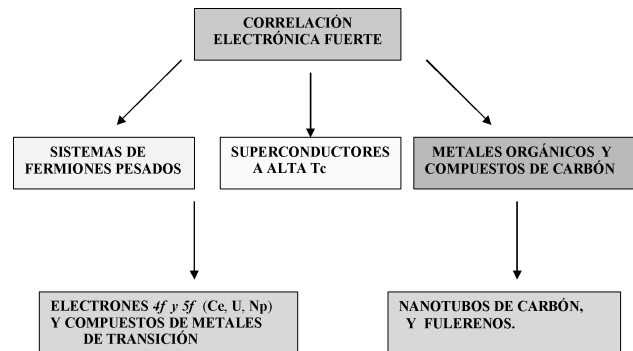


FIGURA 1. Sistemas que presentan la alta correlación electrónica.

cuyo papel central lo juega la funcional de energía de intercambio-correlación LDA (Local Density Approximation) y que equivale a la siguiente representación: en cada punto en una molécula o sólido existe una densidad electrónica bien definida, y es asumido que un electrón en tal punto experimenta la misma interacción de muchos-cuerpos por los electrones a su alrededor como si la densidad de estos electrones tuviesen el mismo valor a través de todo el espacio como en el punto del electrón de referencia, Fig. 2). Y para el caso de electrones con dos posibles orientaciones de espín (dado que en muchos materiales y átomos la densidad de electrones de espín hacia arriba y espín hacia abajo no es igual, dando origen a un momento magnético neto) se introduce la matriz de densidad $m_{\sigma\sigma'}(\vec{r})$ dada en términos de la función de onda de muchos cuerpos, obteniéndose la aproximación LSDA (Local Spin Density Approximation).

Existen en la literatura revisiones como la realizada por Klaus Capelle [4], K. Higuchi y M. Higuchi [5], Peter A. Bobbert [6] y el mismo Walter Kohn *et al.*, en 1996 [1] con una visión didáctica interesante.

2. La aproximación DFT

La llamada teoría de las funcionales de la densidad desarrollada por Hohenberg-Kohn-Sham en la década de los 60's para tratar el problema de muchos cuerpos de la estructura electrónica, está basada principalmente en:

- i) El principio variacional de Hohenberg-Kohn que nos conduce a la descripción de un sistema que no interactúa (sistema ficticio) con una densidad electrónica similar al del sistema multielectrónico real en estudio.
- ii) El papel central en dicha teoría es la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ para el caso de la aproximación de la densidad local (LDA), y en la aproximación de la densidad de espín local (LSDA) lo es la densidad de espín $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, determinando con esto el estado base del sistema.

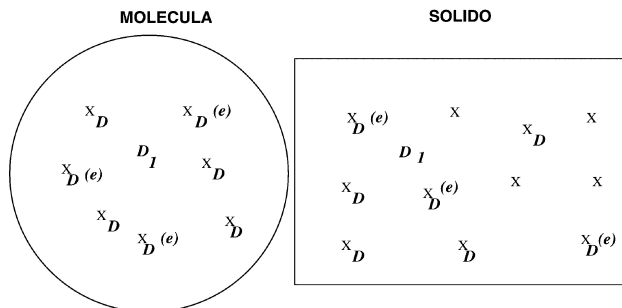


FIGURA 2. Interpretación del potencial LDA en una molécula y sólido, donde D representa la densidad en cada punto del electrón y D1 densidad de los restantes electrones en todo el espacio.

La expresión para la energía total en esta aproximación es de la forma

$$E^{LDA} = \sum_{i,\epsilon_i < \mu} \epsilon_i + E_{xc}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d\vec{r} \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \rho(\vec{r}), \quad (1)$$

donde

$$E_{xc}[\rho] \approx \int d\vec{r} \epsilon(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}),$$

representa la energía de intercambio-correlación en forma local.

Y para el caso LSDA tenemos que esta última expresión toma la forma

$$E_{xc}[\rho] \approx \int d\vec{r} \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) [\rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})],$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ es la energía de intercambio-correlación por electrón de un gas de electrones de espín polarizado con densidades de espín ρ_{\uparrow} y ρ_{\downarrow} .

Ahora bien, extensiones que manejan las predicciones de esta teoría son:

- iii) La teoría relativista de la funcional de densidad de espín (TRFGS) [7], siendo también la variable común $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ que tiene la ventaja de que podemos obtener tanto la densidad electrónica como la densidad de espín, comparado esto con la DFT convencional en donde sólo podemos obtener la densidad electrónica. Las ecuaciones correspondientes de Kohn-Sham consisten de una ecuación de Dirac para un electrón que contiene un potencial escalar efectivo y un campo magnético efectivo adicional que aparece como la derivada funcional de la energía de intercambio-correlación con respecto al momento magnético de espín.
- iv) La teoría de la funcional de la densidad de corriente (TFDC) [8] y su extensión al caso relativista que se denomina teoría de la funcional de la densidad de espín y de corriente (TFDEC) [9], siendo la variable común la densidad de corriente paramagnética $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$, con una funcional de energía de intercambio-correlación dependiente de ambas variables $E_{xc}(\rho, \mathbf{j}_p)$ de la forma

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle + \int d\vec{r} \left[V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) - \frac{e}{c} A_{ext}(\vec{r}) \cdot \mathbf{J}(\vec{r}) \right],$$

donde e y c representan la carga del electrón y la velocidad de la luz, $\rho(r)$ la densidad de carga, $\mathbf{J}(r)$ la densidad de corriente y $A_{ext}(r)$ el potencial vectorial, respectivamente.

Un aspecto fundamental de dicha teoría DFT radica en el estudio de los efectos de correlación. Recordamos que esta

interacción es proveniente de la interacción instantánea entre electrones, es decir, el término de Coulomb $1/r_{12}$ e intercambio proveniente del uso de una función de onda antisimétrica para cumplir el principio de exclusión de Pauli [10]. Ambas interacciones son introducidas en la funcional de intercambio-correlación (FIC), en donde encontramos diversas parametrizaciones para ella, ya sean locales o no-locales, como por ejemplo: la aproximación de densidad local (LDA, en donde la FIC del sistema electrónico aproximada por una $E_{xc}[n]$ que tiene la forma de una función de la densidad ε_{FIC} , donde ε_{FIC} es la energía de intercambio-correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo con una densidad igual a la densidad local $n(r)$, en donde dicha funcional se acostumbra expresar como una suma de ambas contribuciones), la aproximación de la densidad de espín local (LSDA), la aproximación del gradiente generalizado (siendo una aproximación no-local, GGA), la aproximación de la densidad pesada (WDA), la aproximación de la densidad promediada (ADA), el método de potencial efectivo optimizado (OEP) [11], etc. Dichas aproximaciones surgen por el hecho de que la distribución electrónica en una molécula o sólido no es uniforme, como lo es en el modelo LDA.

Las inconveniencias presentadas para los efectos de correlación al usar DFT convencional son:

- a) únicamente se reproduce la densidad electrónica;
- b) hay dificultades al proponer una expresión de la funcional de la energía de intercambio-correlación únicamente dependiente de la densidad electrónica.

Teniendo con esto una visión más clara de lo que llamamos teoría de las funcionales de la densidad, ahora pasamos a revisar la llamada aproximación LDA+U [12] (que resulta de la facilidad de modificar y tomar la interacción de Coulomb U en manera más apropiada que la LDA, surge por el hecho de estar construida bajo la teoría del campo promedio). Se clasifica esta modificación como una teoría pos-DFT, que trata sistemas con alta correlación electrónica como son: compuestos de elementos con electrones $4f$ ó $5f$, así también como en compuestos de metales de transición y en compuestos orgánicos (conocidos como metales mesoscópicos) [13], así como en compuestos basados en carbón; nanotubos de carbón [14] (que dependiendo de cómo sean enrollados, tienen propiedades de semiconductor o metal) y fullerenos [15]. Antes señalemos algunas de las causas de las fallas del LDA:

- v) Por la manera en que la teoría se desarrolla sabemos que dicha aproximación se basa en obtener propiedades del estado base y no de estados excitados. Siendo dicha aproximación de un sólo electrón con un potencial independiente del orbital (de la ocupación electrónica del orbital), ello no reproduce la interacción de Coulomb correcta proveniente de la división de la energía entre sub-bandas ocupadas y vacías.

- vi) La autointeracción (AI) no es correctamente tratada ni como lo hace el método Hartree-Fock [16] que remueve de una manera promediada las auto-repulsiones entre electrones (interacción entre nubes electrónicas consigo mismas).
- vii) Por otro lado, la interacción de intercambio en el LDA es tomada en cuenta sólo parcialmente por el hecho de considerar que el número de electrones con diferente espín son iguales, $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$.
- viii) La LSDA describe únicamente estados electrónicos delocalizados debido a que está basado en la teoría del gas de electrones, siendo válida únicamente para compuestos que varían suavemente de densidad de carga a través del cristal.

3. El método LDA+U

La llamada aproximación de la densidad local más un término adicional que es la expresión de Hubbard (LDA+U), en analogía con el modelo de impureza de Anderson [17], fue desarrollada por Anisimov *et al.*, en la década de los 90's [12], con la finalidad de refinar el potencial LDA, incluyendo un potencial dependiente de la ocupación del orbital con el objeto de tratar directamente la repulsión de Coulomb entre electrones d ó f (aunque puede generalizarse para cualquier orbital). Dicho refinamiento es necesario para corregir la contribución del campo medio de la interacción en el sitio $d \leftrightarrow d$ (o $f \leftrightarrow f$) con una corrección intra-atómica (electrones en el mismo átomo). Como sabemos los sistemas altamente correlacionados son donde la aproximación LDA tiene fallas al reproducir ciertas características como la estructura de bandas, energía del estado base, etc.

Por otro lado, tenemos que:

- ix) El término correlacionado fuertemente se usa para describir condiciones cuando la repulsión coulombiana entre electrones inhibe fuertemente su movimiento. Esta inhibición de movimiento está restringido por la naturaleza misma de los orbitales f , por eso se les conoce como electrones localizados.
- x) En esta extensión de la aproximación LDA, (llamada aproximación LDA+U) tenemos que una variable básica más es la matrix de ocupación de los orbitales localizados \hat{n}^{σ} , siendo dicha variable no dependiente de la posición. La funcional de energía total es por lo tanto dependiente de la densidad electrónica y de la matrix de ocupación, $E^{LSDA+U}[\rho^{\sigma}, \hat{n}^{\sigma}] = E^{LDA} + E^U - E^{dc}$, donde E^U representa la polarización del orbital (es decir, corresponde a la interacción de Coulomb en la aproximación del campo medio en el modelo de Hubbard multibandas) dado en términos de V_{ee} , que es la interacción de Coulomb apantallada entre electrones nl y donde E^{DC} corrige el doble conteo de la auto-interacción y cuya funcional de intercambio-correlación es de la

forma $E_x[\rho^\sigma, \hat{n}^\sigma] = E_{xc}^{LSDA}[\rho^\sigma] + \Delta E[\hat{n}^\sigma]$; mientras tanto el primer término representa la energía LSDA convencional. De esta manera la aproximación corrige la separación entre sub-bandas ocupadas y vacías que es indicada por el parámetro de interacción de Coulomb representada con U .

3.1. Estructura matemática

De acuerdo con el modelo de impureza Anderson (Fig. 3), el espacio electrónico es dividido en dos subsistemas,

- a) electrones s y p delocalizados interaccionando (o itinerantes, y/o orbitales d) descritos por un potencial de un electron independiente del orbital ($V_{xc}(\rho)$) tipo LDA usando funcionales como los comúnmente conocidos: Perdew-Wang-91 [18], von Barth-Hedin-72 [19], etc.) y
- b) electrones d ó f localizados, en los que debe tomarse en cuenta la degeneración del orbital y la interacción de Coulomb expresamente. El hamiltoniano modelo propuesto para el sistema degenerado orbitalmente y en el espín, toma la forma

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

donde $\hat{c}_{jm'\sigma} (\hat{c}_{jm'\sigma}^+)$ es un operador de aniquilación (o creación) de un electrón con un orbital de índice m y espín $\sigma (= \uparrow, \downarrow)$ en el sitio de la red i , $t_{ij}^{mm'}$ son las integrales de salto entre los sitios i y j y $\hat{n}_{im'-\sigma}$ es el operador número de ocupación del electrón f en el sitio i , orbital m' con espín σ . El primer término de la ec. (2) describe el salto de electrones entre sitios de la red i y j ; las interacciones entre los electrones localizados son descritos por el segundo y tercer término, en donde U y J representan la interacción de Coulomb e intercambio en el sitio.

Si se requiere corregir la funcional LSDA para electrones localizados primero debemos evitar el doble conteo de la

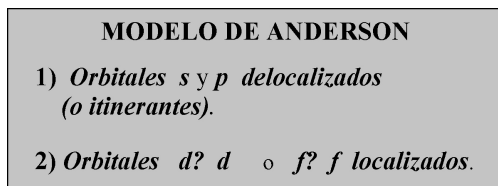


FIGURA 3. Representación de la interacción entre electrones $d \leftrightarrow d$ ó $f \leftrightarrow f$, en el modelo de impureza de Anderson.

interacción. Dicha aproximación asume un potencial de intercambio-correlación el cual es una función de las densidades de carga y espín, así las fluctuaciones alrededor de las ocupaciones promedio son despreciadas. En la aproximación del campo medio (Mean-Field Approximation (MFA)) podemos escribir

$$\hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'} = \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'} + \hat{n}_{m'\sigma'} \hat{n}_{m\sigma} - n_{m\sigma} n_{m'\sigma'}, \quad (3)$$

donde $n_{m\sigma}$ es el valor medio de $\hat{n}_{m\sigma}$ y $n_{\sigma} = \sum_m n_{m\sigma}$. Introduciendo esta aproximación en la Ec. (2), obtenemos la expresión para la energía potencial en la aproximación de campo medio:

$$E^{MF} = \frac{U-J}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma} (n_{i\sigma} - n_{im\sigma}) + \frac{U}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma}. \quad (4)$$

¿Qué papel juega el potencial LSDA en esta energía?, Solov'yev *et al.* [20] proponen extraer una energía, función únicamente del número total de electrones por espín $n_{i\sigma}$, cuya expresión puede ser obtenida de la Ec. (2) en un límite atómico, donde la ocupación de la partícula individual $n_{i\sigma}$ es 0 ó 1:

$$E_{cor}^{LSDA} = \frac{U-J}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} (n_{i\sigma} - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma}. \quad (5)$$

Esta energía es restada de E^{MF} para obtener la corrección a la energía total para estados localizados:

$$\Delta E = E^{MF} - E_{Cor}^{LSDA} = \frac{U-J}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} (1 - n_{im\sigma}) = \frac{U-J}{2} \sum_{im\sigma} (n_{im\sigma} - n_{im\sigma}^2). \quad (6)$$

Entonces, la corrección al potencial actúa sobre orbitales localizados ($m\sigma$) y es encontrado tomando la derivada de la ec. (6) con respecto al número de ocupación $n_{im\sigma}$:

$$\Delta V_{im\sigma} = \frac{d\Delta E}{dn_{im\sigma}} = (U-J) \left(\frac{1}{2} - n_{im\sigma} \right). \quad (7)$$

Con esto obtenemos un potencial de un electrón dependiente de la ocupación del orbital.

3.2. Parámetros de correlación (U) e intercambio (J)

Para el cálculo de los parámetros de intercambio (J) y correlación (U, desde el punto de vista de la química cuántica se puede interpretar dicho parámetro como la energía que necesita el electrón para pasar del nivel de energía HOMO al LUMO, si el HOMO es el orbital d o f , Fig. 4) [21]. Hacemos uso del método de supercelda (pasar de una celda primitiva en donde sólo tenemos un átomo con algún orbital localizado

ya sea $3d, 4f$ ó $5f$ a una celda más grande para así considerar una interacción entre dos orbitales $3d, 4f$ ó $5f$). Esto se hace para modelar la interacción entre electrones, debido a que para que se puedan obtener dicho parámetros es necesario tener al menos dos átomos del sistema de interés (Fig. 5).

Las expresiones para U y J están dadas como,

$$U = \varepsilon_F(n_{\uparrow} = n + 1/2, n_{\downarrow} = 1/2) - \varepsilon_F(n_{\uparrow} = n/2 + 1/2, n_{\downarrow} = n/2 - 1) \quad (8)$$

y

$$J = \varepsilon_F(n_{\uparrow} = n/2 + 1/2, n/2 - 1/2) - \varepsilon_F(n_{\uparrow} = n/2 + 1/2, n_{\downarrow} = n/2 - 1/2). \quad (9)$$

Los que resultan de aproximar la derivada en $n_{i\sigma}$ en una expresión discreta, U y J en el caso atómico son los valores promedios de las matrices de interacción coulombiana dadas en la siguiente forma:

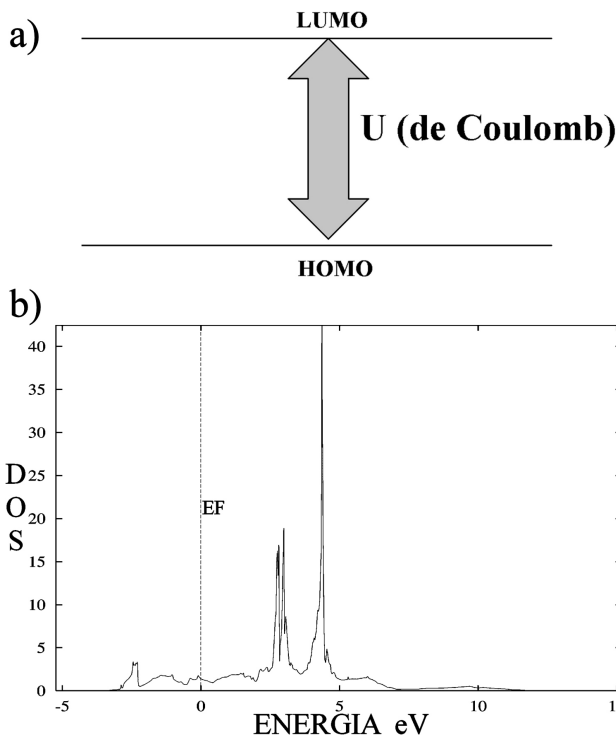


FIGURA 4. Representación del parámetro U (para niveles d, f en general) en Química Cuántica (A) y la densidad de estados total para el Cerio[3] (con un valor de $U=5.4$ eV) en la aproximación LDA+U (B).

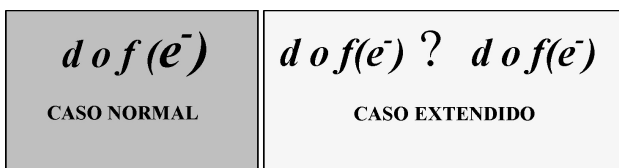


FIGURA 5. Modelo de extendido de la celda (supercelda) para el cálculo de los parámetros de correlación.

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

en la cual a_k y b_k representan integrales sobre productos de tres armónicos esféricos Y_{lm} y F^k son las integrales de Slater, dadas en la forma

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

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

donde $r_<$ ($r_>$) es la componente pequeña (grande) de r_1 y r_2 , y R_{km} representan las funciones radiales.

Para electrones d se necesitan las integrales F^0, F^2 y F^4 , es decir, $U = F^0$ y $J = (F^2 + F^4)/14$ y la expresión para J en los electrones f es, $J = (286F^2 + 195F^4 + 250F^6)/6435$. En el caso de un sistema sólido el parámetro de Coulomb U es calculado como una segunda derivada de la energía total con respecto a la ocupación de los orbitales localizados del átomo central en la supercelda $(d^2 E_T)/(dn_{3d(4f,5f)}^2)$ con ocupaciones fijas en todos los restantes átomos [22].

Para el caso de materiales de óxidos de metales de transición, tales como NiO, MnO y LaCuO₄, se han realizado modificaciones a esta aproximación LDA+U, llamándose LDA+U^(d+p) [23]. También esto se aplicó para el estudio de la carga y efectos de ordenamiento del orbital del compuesto. La_{7/8} Sr_{1/8} MnO₃ [24], donde la inclusión de la interacción de Coulomb controla el valor de la energía de transferencia de carga entre estados de valencia del Mn(3d) y O(2p). Esto incrementa la tendencia de localización de dicho sistema, por la inclusión de la interacción de Coulomb entre electrones de orbitales p del oxígeno (tiene un orden de magnitud comparable[25] con la correspondiente interacción de Coulomb $d \leftrightarrow d$). Se atribuye que dicha omisión del parámetro U en la capa p del oxígeno, es debido a que la capa del oxígeno esta ocupada y cuyos efectos de correlación entre electrones pueden ser despreciados debido a los pequeños números de huecos (vacancias) en el estado base. El potencial adicional [mas el potencial de la Ec. (7)] que tiene una contribución diferente de cero para estos estados ocupados del oxígeno es de la forma

$$V_p = -\frac{U_p}{2}. \quad (10)$$

El principal cambio en la estructura electrónica usando este potencial adicional es la separación de energía entre la banda p del oxígeno y la banda d del metal de transición.

4. Discusión

Cabe señalar que la mayor contribución a propiedades de interés del tipo de materiales estudiados se debe al parámetro

de correlación U (el cálculo de este parámetro también considera todas las interacciones electrostáticas y de intercambio-correlación de los electrones $d(f)$ con los electrones de valencia), es decir, este es prácticamente el causante de que los niveles de energía se abran cuando se hacen cálculos de la densidad de estado y de la estructura de bandas (observando líneas prácticamente horizontales, existiendo una mínima contribución del parámetro de intercambio J), como podemos observar en materiales como USb [26], CeFeGe₃ [27] y UO [28]. Dichos efectos de alta correlación dá origen a fermiones pesados [29] (el nombre de fermión pesado proviene del hecho de que γ (el coeficiente del calor específico) sea del orden de $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ en comparación con metales simples que es del orden de $\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$, implicando esto a su vez una gran masa efectiva m^* de los portadores (formándose entonces cuasipartículas) la cual es varios cientos de veces la masa del electrón libre), ferromagnetos, antiferromagnetos, metales, aislantes kondo [30] (aquellos que poseen pequeños gap de energía, siendo candidatos a presentar la transición metal-no metal cuando están sujetos a mezclarse, a presiones externas, campos magnéticos o cuando la temperatura es incrementada). También es causa de la transición Mott (transición metal-aislante), del efecto Kondo [31] (mecanismo que se presenta en metales cuando se tiene una impureza magnética, como iones de metales de transición, cerio, uranio o neptunio que es un acoplamiento antiferromagnético (AAFM), dando origen a la llamada resonancia kondo) entre la densidad de espín local de los electrones de la banda de conducción y los momentos magnéticos localizados [32]. Dicha interacción se representa por $H_{int} = J\Psi^+(0)\vec{\sigma}\Psi(0) \cdot \vec{S}_d$ donde $\Psi_\alpha(0)$ es el operador electrón en el origen y $\Psi^+(0)\vec{\sigma}\Psi(0)$ es la densidad en el origen, (ver Fig. 6); superconductividad, etc. Todos estos materiales sufren de una gran variedad de transiciones de fase como función de las diferentes variables termodinámicas, ejemplo: la transición metal-no metal ha sido estudiada como función de la presión externa, composición, dopaje, temperatura y campo magnético externo[33].

La metodología aquí explicada se ha implementado principalmente en la aproximación LMTO [34] (*Linear Muffin-Tin Orbitals*) desarrollado por Ole Andersen en sus versiones LMTO-ASA [35] (*Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation*) y FP-LMTO [36] (*Full Potential-Linear Muffin-Tin Orbitals*).

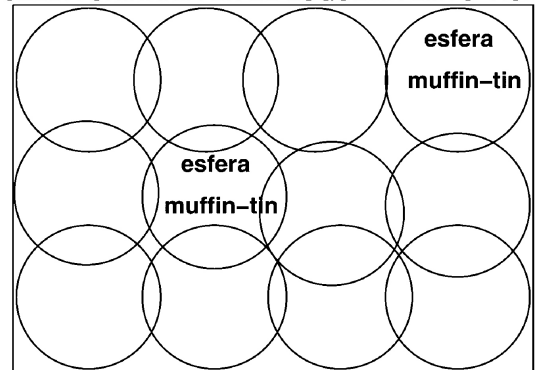
Sobre estas implementaciones podemos decir que la aproximación LMTO-ASA tiene



FIGURA 6. Representación del efecto Kondo, interpretado como el AAFM entre los espines de los electrones de la banda de conducción y el momento magnético localizado del metal.

- a) la celda unitaria dividida en esferas *Muffin-Tin* traslapadas (con un traslape máximo de 15% para que se considere un cálculo aceptable, (Fig. 7) y el potencial de simetría esférico dentro de las esferas *muffin-tin*, además de basarse en
- b) la condición ASA (Atomic Sphere Approximation), aproximación esférica sin zona de electrones libres permitiendo el traslape de dichas esferas en la estructura *Muffin-Tin*, para estructuras abiertas se introducen esferas vacías como un dispositivo para describir los potenciales de repulsión en el intersticio (el traslape entre la esfera atómica y una en el intersticio se permite que sea del 20% máximo) para determinar el volumen correcto de la celda. En la segunda metodología (FP-LMTO) la cual es una implementación autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham (provenientes de la ecuación de Bloch para sólidos). Dicho método expande las funciones de onda de un electrón en términos de orbitales *Muffin-tin*. Además, este método usa una forma completamente general para el potencial y la densidad el cual el espacio es dividido en,
 - a) esferas *Muffin-tin* no traslapadas,
 - b) y una región intersticial (aquí el potencial es expandido como una combinación lineal de funciones Hankel).

CELDA UNINARIA EN EL ESQUEMA LMTO-ASA



CELDA UNITARIA EN EL ESQUEMA FP-LMTO

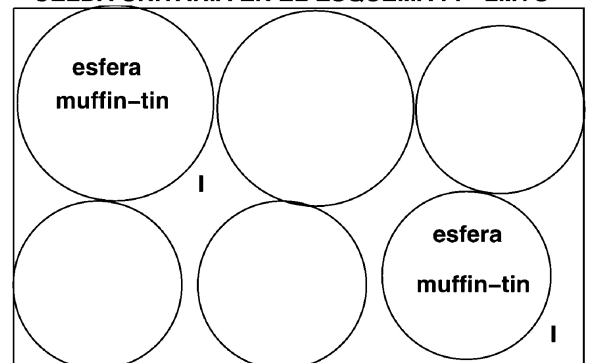


FIGURA 7. Celda Unitaria convencional donde se consideran esferas *muffin-tin* traslapadas A (y no traslapadas B) para cumplir las condición ASA en la aproximación LMTO-ASA (FP-LMTO).

Existen modificaciones a esta metodología, como la realizada en 1996 por W.E. Pickett *et al.* [37] en donde toma un conjunto base de orbitales locales LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) de funciones base de Bloch para el hamiltoniano de un electrón, y en donde para representar un orbital atómico ocupado se usa un conjunto de funciones gaussianas en producto con funciones angulares apropiadas para el comportamiento s , p , d ó f .

Otra modificación usando bases de ondas planas la encontramos en FP-LAPW (Full Potential- Linearized Augmented Plane Waves) desarrollada por A. B. Schick, *et al.* [38]. Esta implementación se puede trabajar en el código WIEN2k [39], con la desventaja de que no tiene manera de calcular ab-initio los parámetros U y J . Se remarca que la aproximación LDA+U implementada en el código TB-LMTO-ASA [40] sí lo hace.

Agradecimientos

Se agradece al Centro de Computo del Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla las facilidades otorgadas para la realización de dicho trabajo.

Trabajo apoyado por el proyecto CONACYT, México, No. 32213-E, y la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, No. II-101102 y II-169-04/EXC/I.

1. P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864; W. Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 133; W. Kohn, A.D. Becke y R.G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12974.
2. N.D. Mermin, *Phys. Rev.* **137** (1965) A1441.
3. E. Chigo Anota y J.F. Rivas Silva, *Rev. Col. Fís.* (2004) (en arbitraje); E. Chigo Anota y J.F. Rivas Silva, *Rev. Soc. Quím. Méx* **47** (2003) 221; P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, (Seg. Edición, Springer-Verlag 1993); U. Lundin, Tesis de Doctorado (Física) Universidad de Uppsala (2000).
4. K. Capelle, *cond-mat/0211443* v1 Nov (2002);
5. K. Higuchi y M. Higuchi, *cond-mat/0301578* (2003) y *cond-mat/0302093* (2003).
6. Peter A. Bobbert, (1999), <http://lsdm.dichi.unina.it/dft/DFT.html>
7. A.K. Rajagopal, *J. Phys. C* **11** (1978) L943; M.V. Ramana y A.K. Rajagopal, *J. Phys. C* **12** (1979) L845; A.H. MacDonald y S.H. Vosko, *J. Phys. C* **12** (1979) 2977; M.V. Ramana y A.K. Rajagopal, *J. Phys. C* **14** (1981) 4291.
8. G. Vignale y M. Rasolt, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2360; G. Vignale y M. Rasolt, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 10685; S. Erhard y E.K.U. Gross, *Phys. Rev. A* **53** (1996) R5; M. Higuchi y K. Higuchi, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 195122; M. Higuchi y K. Higuchi, *Physica B* **312-313** (2002) 534.
9. H. Eschrig, G. Seifert y P. Zieshe, *Solid State Commun* **56** (1985) 777; H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory* (B.G. Teubner, Stuttgart 1996), Cap. 9, pag. 176; M. Higuchi y A. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 149; M. Higuchi y A. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2037.
10. En la estructura Hartree-Fock existen tres interpretaciones, la primera, su cantidad total es una carga electrónica si u_i es una de los orbitales de espín ocupado pero es cero si u_i es un orbital de espín excitado. Segunda, propiedad de la densidad de carga de intercambio es que consiste de una carga electrónica que tiene el mismo espín como el orbital de espín u_i . Tercero, cuando estas anteriores condiciones son iguales, la densidad de carga de intercambio se convierte en una sumatoria de orbitales o es la densidad total de todos los electrones del mismo espín.
11. T. Grabo y E.K.U. Gross, *Int. J. Quantum Chem.* **64** (1997) 95.
12. V.I. Anisimov, J. Zaanen y O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 943; V.I. Anisimov *et al.*, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 16929; V.I. Anisimov *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 767.
13. Consultar: <http://www.zipperlig.de/News/orgmetal.en.html>.
14. Consultar: <http://www.phys.psu.edu/~crespi/research/carbon.ld/public>
15. W. Andreoni, *Annu. Rev. Phys. Chem* **49** (1998) 405; L. Forró y L. Mihaly, *Rep Prog. Phys.* **64** (2001) 649.
16. E. Chigo-Anota, *Tesis de Maestría en Ciencias* (Física), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (2000); J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81** (1951) 385.
17. P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
18. J.P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
19. U. von Barth y L. Hedin, *J. Phys. C* **5** (1972) 1629 y *Phys. Rev. B* **13** (1976) 4274.
20. I. Solov'yev, P.H. Dederichs y V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 16861.
21. V.I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 7570.
22. O. Gunnarsson, O.K. Andersen, O. Jepsen y J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1708.
23. I.A. Nekrasov, M.A. Korotin y V.I. Anisimov, *cond-mat/0009107* v1 Septiembre (2000).
24. M. Korotin, T. Fujiwara y V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 5696.
25. A.K. McMahan, R.M. Martín y S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 6650; M.S. Hybertsen, M. Schlüter y N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 9028.
26. E. Chigo Anota, A. Flores Riveros y J.F. Rivas Silva, *Superficies y Vacío* **14** (2002) 7; E. Chigo Anota, J.F. Rivas Silva, (por publicarse).

27. E. Chigo Anota, J.F. Rivas Silva, A. Bautista Hernández y A. Flores Riveros, *Superficies y Vacío* **16** (2003) 17; E. Chigo Anota, J.F. Rivas Silva, A. Flores Riveros, *Int. J. Modern Phys. B* (2004) (en arbitraje).
28. E. Chigo-Anota, J.F. Rivas-Silva y A. Bautista Hernández, *Rev. Méx. Fís* (2003) en arbitraje; E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, y A. Bautista Hernández, "Ab initio Calculations of Electronic Structure of UO and ThO₂: An LMTO-ASA and LDA+U treatment"(por publicarse).
29. G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56** (1984) 755; P. Fulde, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18** (1988) 601; R. J. Radawanski, *cond-mat/9906287* v1 Junio (1999).
30. C.A. Büsser, E.V. Anda y G. Chiappe, *J. Phys.: Condens Matter* **12** (2000) 9885.
31. J. Kondo, *Progress Theoretical Physics.* **32** (1964) 1; L. Kouwenhoven y L. Glazman, *Physics World* (2001) 33.
32. P. Coleman, "Local moment physics in heavy electron systems", *cond-mat/0206003* v3 Junio (2002).
33. A.C. Hewson, *The Kondo Problem to heavy Fermions*, (Cambridge University Press 1997).
34. O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060; H.L. Skriver, *The LMTO Method*, (Springer-Verlag 1984); O.K. Andersen *et al.*, *cond-mat/9907064* v1 Julio (1999).
35. O.K. Andersen y O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2571.
36. M. Methfessel, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1537; M. Methfessel y M.V. Schilfgaard, *Int. J. Mod. Phys. B* **7** (1993) 262.
37. W.E. Pickett, S.C. Erwin y E.C. Ethrige, *cond-mat/9611225* v3 Diciembre (1996).
38. A.B. Schick, A.I. Liechtenstein y W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 10763.
39. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka y J. Luitz, *User's Guide WIEN2k*, Viena, Austria (2001); D.J. Sing, *Plane-waves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic (1994).
40. O. Jepsen, G. Krier, A. Burkhardt y O. K. Andersen, *The TB-LMTO-ASA program*, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany (1995).