

PHY6505: Physique de la matière condensée

Cours 5 Autres méthodes de calcul

François Schiettekatte
Université de Montréal
Automne 2010

1

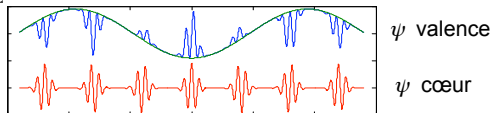
Approximation de l'électron indépendant

- Équation de Schrödinger d'un électron
 - on ne néglige pas les interactions avec les autres électrons
 - on les inclut dans le potentiel,
 - on détermine un potentiel qui prend en compte ces interactions
- Auto-consistant :
 - On calcule la solution de ψ à partir d'un U_0
 - Grâce à ψ on calcule un nouveau U
 - Si $U_{i+1} \approx U_i$, on arrête
 - ...reste une solution approximative du problème à N corps

2

Origine de la difficulté

- $\varepsilon_F \sim 1.5$ à 15 eV
- $|U_{\vec{k}}| \sim 13$ eV: pas petit (re: faible pot. périodique)
- Fonctions d'onde avec k petit
 - varient lentement en principe ($e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$)
 - mais doivent être orthogonales à ψ cœur
 - en plus, ces oscillations sont plus rapides pour les e^- de valence que les e^- de cœur car $\varepsilon_v > \varepsilon_{cœur}$
 - série: grande quantité de termes, **quoique...**



3

Méthodes

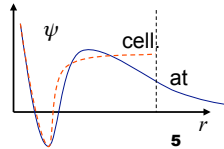
- Cellulaires
 - Moule à muffin
 - Ondes planes augmentées
 - Ondes planes augmentées orthogonalisées
- Pseudopotentiel
- DFT

4

Méthodes cellulaires (Wigner-Seitz)

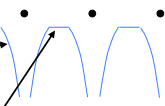
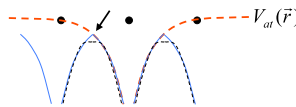
- Théorème de Bloch: résoudre l'équation de Schrödinger pour une cellule primitive
 - $\psi, \nabla\psi$ continus aux frontières
 - Si $U(\vec{r})$ est supposé être celui de $\vec{R} = \vec{0}$ seulement
 - symétrie sphérique
 - solution = harmoniques sphériques $\psi_{lm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi)\chi_l(r)$
 - Toute combinaison linéaire est aussi solution

$$\psi(\vec{r}, \varepsilon) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi)\chi_{l,\varepsilon}(r)$$
 - A_{lm} déterminé par les conditions aux frontières
 - Wigner-Seitz: polyèdre ~ sphérique de rayon r_0
 - e.g. Na: solution sphérique pour e⁻ 3s
 - $l, m=0$
 - $\nabla\psi=0$ à r_s au lieu de $\psi=0$ à $r \rightarrow \infty$



Méthodes cellulaires

- Cependant, deux approximations importantes:
 - ψ et $U(r)$ ont une symétrie sphérique
 - pour une vraie cellule Wigner-Seitz, conditions aux frontières complexes
 - potentiel aux frontières discutables: discontinuités
- Moule à muffins (muffin-tin)
 - Meilleure approximation
 - $$U(\vec{r}) = \begin{cases} V(|\vec{r} - \vec{R}|), & |\vec{r} - \vec{R}| < r_0 \text{ cœur} \\ V(r_0), & |\vec{r} - \vec{R}| > r_0 \text{ interstitiel} \end{cases}$$
 - permet de garder la symétrie sphérique à $|\vec{r} - \vec{R}| < r_0$
 - meilleure forme de potentiel entre les atomes



Moule à muffins vu du dessus



7

Méthodes cellulaires

- Deux méthodes de solution
 - Ondes planes augmentées (APW)
 - Fonctions de Green
- Ondes planes augmentées (Slater)
 - Ondes planes dans les régions interstitielles avec oscillations rapides dans les régions de cœur
 1. Région interstitielle: $\phi_{\vec{k},\varepsilon} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$
 - pas de relation entre k et ε
 2. $\phi_{\vec{k},\varepsilon}$ continue à la frontière cœur-interstitielle
 3. Autour des R , $\phi_{\vec{k},\varepsilon}$ satisfait l'équation de Schrödinger atomique
 - indépendant de k , dépendance fixée par 1 et 2

8

Méthodes cellulaires

- Ondes planes augmentées (Slater)

$$\Rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \left(\phi_{\vec{k}+\vec{K}, \varepsilon(\vec{k})}(\vec{r}) \right)$$

- *centaine* de termes nécessaires
- solution telle que $\frac{\partial E}{\partial c_{\vec{K}}} \approx 0$

9

Méthodes cellulaires

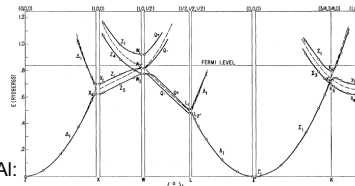
- Ondes planes orthogonalisées (OPW)

- Ne requiert pas le potentiel du moule à muffins

- $\phi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{K}} b_{\vec{K}} \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$, $\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$ ^{c = cœur} selon liaisons fortes
 - avec $b_{\vec{K}}$ tels que $\int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \Rightarrow b_{\vec{K}} = - \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$
- $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{k}+\vec{K}}$
- converge en peu de termes car $\int \phi_{\vec{k}+\vec{K}}^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \phi_{\vec{k}+\vec{K}'}(\vec{r}) d\vec{r}$ petit \rightarrow e- presque libres

- Justifie le succès du potentiel périodique faible: seuls quelques $U_{\vec{K}}$ nécessaires

Segall, Phys. Rev. 124, 1797 (1961) Al:



Pseudopotentiel

- Amélioration de OPW

... tableau...

11

Pseudopotentiel

- on s'attend à ce que V^R compense U et que V^{pseudo} soit en général une petite perturbation
- $\phi_{\vec{k}}^v$: pseudo-fonction d'onde proche d'une onde plane
- V^R :
 - Non local
 - Contient une intégrale sur r
 - Dépend de $\varepsilon_{\vec{k}}^v$ qui est la valeur recherchée par la solution de l'équation
 - On peut la fixer à e.g. ε_F , mais solution bonne à ε_F
 - H^{pseudo} : pas nécessairement d'orthogonalité des fonctions propres, etc.
- Autres formulations du pseudo-potentiel que celle présentée

12

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

- Équation de Schrödinger: on cherche ψ fonction de \vec{k}, \vec{r}, n
 - difficile car il y a N variables
- Hohenberg & Kohn ont remarqué que si on connaît la **densité** électronique, on peut en déduire U et donc ε

$$n(\vec{r}) = \left\langle \psi \left| \sum_{l=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_l) \right| \psi \right\rangle$$

- Mais est-ce vrai? Preuve par l'absurde (tableau)

13

DFT

- F_{HK} : fonctionnelle universelle qui ne dépend pas de U
 - si on connaît F_{HK} , on a la solution de tous les problèmes à N corps pour tout potentiel externe U
- Deuxième dérivation
 - La première peut être invalide à cause de la dégénérescence
 - On pourrait imaginer un $n(\vec{r})$ qui ne peut être le résultat d'un U concevable
 - Définissons une fonctionnelle $F[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | T + U_{ee} | \psi \rangle$ qui est le minimum parmi toutes les fonctions d'ondes ψ qui donnent $n(\vec{r})$

14

DFT

- Pour trouver l'énergie de cet état

$$\begin{aligned}\varepsilon_0 &= \min_{\psi} \langle \psi | T + U + U_{ee} | \psi \rangle \\ &= \min_n \left[\min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | T + U + U_{ee} | \psi \rangle \right] \\ &= \min_n \left[\min_{\psi} \langle \psi | T + U_{ee} | \psi \rangle + \int U(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right] \\ &= \min_n \left[F[n] + \int U(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right] \\ &= \min_n \varepsilon[n]\end{aligned}$$

- Donc, une fois $F[n]$ connu, tous les problèmes sont résolus!

15

DFT

- Le problème est de connaître $F[n]$
 - Approximations non contrôlées
 - S'améliorent avec les années
 - Thomas-Fermi
 - Kohn-Sham
 - Requiert un connaissance de U
 - On y reviendra

16