

## La aproximación LDA+U en sus versiones: HMD, SIC, AMF(DFT) y ¿una cuarta versión la LDA+U<sup>(d+p)</sup>?

E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva<sup>a</sup>

Facultad de Ingeniería Química-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 sur, Ciudad Universitaria. 72570. Puebla, Pue., México; echigoa@sirio.ifuap.buap.mx.

a) Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas"-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48. Ciudad Universitaria, 72570. Puebla, Pue., México; rivas@sirio.ifuap.buap.mx

Recibido el 1/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

**Sumario.** Continuamos con la revisión realizada por E. Chigo-Anota y J. F. Rivas Silva (*Rev. Mex. Fís. E* **50**(2), 88 (2004)) en donde se describen las características de la aproximación LDA+U (Local Density Approximation +Hubbard correction term) desarrollada por Vladimir Anisimov *et al.*, (*Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991)), la cual hace correcciones a la aproximación LDA (Local Density Approximation) de la teoría DFT (Density Functional Theory) para el tratamiento de *sistemas fuertemente correlacionados*. Aquí se describen las correcciones conocidas como LDA+U<sup>HMF</sup>, LDA+U<sup>SIC</sup> y LDA+U<sup>AMF o DFT</sup> y una cuarta versión llamada LDA+U<sup>(d+p)</sup>.

**Abstract.** We continue the review accomplished by E. Chigo Anota and J. F. Rivas Silva (*Rev. Mex. Fís. E* **50**(2), 88 (2004)) where the characteristics presented by the approximation LDA+U (Local Density Approximation +Hubbard correction term) are described. Such method was developed by Vladimir Anisimov *et al.*, (*Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991)), which one makes corrections to the LDA (Local Density Approximation) approximation of the DFT (Functional Density Theory) theory for the systems treatment of *strongly correlated systems*. We described here the corrections known as LDA+U<sup>HMF</sup>, LDA+U<sup>SIC</sup> and LDA+U<sup>AMF or DFT</sup>, and a fourth version called LDA+U<sup>(d+p)</sup>.

**Palabras clave:** LDA+U approximation 31.30.-i, LDA approximation 31.10.+z, DFT theory 61.66.-f, strong electron correlation 31.25.-v.

### 1 Introducción

Como es bien sabido la aproximación LDA (Local Density Approximation)<sup>1</sup> de la teoría DFT convencional (Density Functional Theory)<sup>2-4</sup> tiene inconsistencias<sup>5</sup> cuando trata de describir el comportamiento de sistemas que contienen lantánidos y actínidos. Esto debido a que esos sistemas presentan la llamada *correlación electrónica fuerte*<sup>6-10</sup>. Para dichos cálculos *ab-initio*, se hacen diversas aproximaciones para el tratamiento de *muchos cuerpos*, como la mencionada anteriormente, que es

válida para estados electrónicos *delocalizados* (es decir, para una densidad de carga que varía suavemente a través del cristal).

De acuerdo con la reseña hecha por E. Chigo Anota y J. F. Rivas<sup>11</sup> de la estructura de la aproximación LDA+U<sup>12</sup> desarrollada por Vladimir Anisimov *et al.*, en la década de los 90's, y dado que han surgido correcciones a dicha aproximación, aquí hacemos una revisión de dichas extensiones, conocidas ahora como LDA+U<sup>HMF</sup> (Hubbard Mean Field), LDA+U<sup>SIC</sup> (Self Interaction Correction), LDA+U<sup>AMF</sup> (Around the Mean Field) llamada así

por Czyzyk-Sawatzky o llamada LDA+U<sup>DFT</sup> por Novák *et al.*, y una cuarta versión LDA+U<sup>(d+p)</sup> debida a Nekrasov-Korotin-Anisimov reformulada en el 2000.

La pregunta que queremos contestar es: ¿Estas aproximaciones desarrolladas bajo la formulación de un gas de electrones desde la formulación de la LDA en la DFT convencional son en verdad una solución a los problemas de correlación fuerte?.

Con esta intención damos una breve revisión de los hechos importantes señalados por esta teoría DFT convencional desarrollada por Walter Kohn *et al.*, en la década de los 60's.

## 2 La teoría DFT (Density Functional Theory)

En el artículo original de 1964 de Kohn se señalaba que si consideramos electrones encerrados en una caja que se mueven bajo la influencia de un potencial externo  $v(\vec{r})$  y bajo la repulsión de Coulomb, entonces el Hamiltoniano en el estado base *no-magnético* y *no-degenerado* (ver apéndice A.1) toma la forma

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

donde  $T \equiv -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2$ ,  $V \equiv \sum_j v(r_j)$  (energía cinética y potencial externo debido por ejemplo al de los núcleos del material o molécula respectivamente) y

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

(la interacción electrónica en unidades atómicas, ver apéndice A.6).

El punto de central de dicha teoría DFT radica en el primer teorema de Hohenberg-Kohn (HK, apéndice A.2), en donde se señala que si conocemos la densidad del estado base,  $n(r)$ , entonces podemos determinar un único potencial externo  $v(r)$ , y así conocer el resto de las observables (apéndice A.3) del sistema:

$$n(r) \rightarrow \Psi(r) \rightarrow v(r)$$

Con este teorema se deduce la existencia de la funcional (función de una función, apéndice A.2) de la energía dependiente de la densidad electrónica. Para un potencial  $v(r)$  se define la funcional de energía en términos de la densidad electrónica  $n(r)$  (segundo teorema de HK, ver apéndice A.3)

$$E_{v(r)}[n(r)] \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n(r)], \quad (2.2)$$

donde

$$F[n(r)] \equiv \langle \Psi[n(r)], (T + U) \Psi[n(r)] \rangle = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

es una funcional de la densidad electrónica dada en términos de la función de onda del sistema electrónico  $\Psi$  y debido a que está formado por fermiones, dicha función de onda es antisimétrica bajo el intercambio de pares de posición y coordenadas de espín ( $\vec{r}_i \sigma_i \leftrightarrow \vec{r}_j \sigma_j$ ). El principio variacional de mínima energía indica que

$$E_{v(r)}[n(r)] \geq E_{v(r)}[n_0(r)] \equiv E, \quad (2.4)$$

donde  $n_0(r)$  y  $E$  es la densidad y la energía del estado base respectivamente.

Una ventaja de esta metodología es que si se realizan aproximaciones sencillas se puede obtener una deducción de la aproximación de Thomas-Fermi de la energía<sup>13,14</sup>. Entonces la funcional  $F[n(r)]$  puede ser escrita como:

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] \quad (2.5)$$

donde  $T_s[n(r)]$  es la energía cinética en el estado base (índice s) de un sistema que no-interactúa de densidad  $n(r)$ , el segundo término representa la interacción entre densidades electrónicas y el último término es la energía de intercambio-correlación, la cual es una parte central de la teoría. Nótese que si no se toma en cuenta el término de  $E_{xc}$  se obtiene la aproximación de Hartree<sup>15,16</sup>. Ahora bien haciendo uso de la ecuación de Euler-Lagrange<sup>17</sup> del cálculo variacional se obtienen las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham (KS)

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) - \epsilon_j\right) \phi_r(r) = 0, \quad (2.6)$$

$$\text{donde } n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2, \quad (2.7)$$

$$v_{xc}(r) = \delta E_{xc}[n(r)] / \delta n(r). \quad (2.8)$$

La única diferencia con respecto a la aproximación de Hartree es el potencial de intercambio-correlación. La solución autoconsistente de dichas ecuaciones KS nos la energía del estado base de la forma

$$E = \sum_j \epsilon_j - \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int v_{xc}(r)n(r)dr + E_{xc}[n(r)]. \quad (2.9)$$

La aproximación usual para la funcional de intercambio-correlación se tiene por medio de la aproximación LDA

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] \equiv \int \epsilon_{xc}(n(r))n(r)dr, \quad (2.10)$$

donde  $\epsilon_{xc}(n)$  es la energía de intercambio-correlación por partícula (electrón) de un gas de electrones uniforme interactuando y cuya densidad local es  $n$ . Dicha funcional de energía se considera buena aproximación si la densidad es una función de la posición que varía suavemente. Otras aproximaciones que mejoran los cálculos de la estructura electrónica se denominan como "Gradient-Expansion Approximation" (GEA) que calculan vía el gradiente de la densidad esta interacción. Estos son de la forma  $|\nabla n(\vec{r})|$ ,  $|\nabla n(\vec{r})|^2$ ,  $\nabla^2 n(\vec{r})$ , etc., y así tenemos a la GGA (Generalized-Gradient Approximation)<sup>18-21</sup>, Meta-GGA (dependencia tanto de la densidad como de su gradiente además de la densidad de energía cinética KS)<sup>22,23</sup>, ADA (Average-Density Approximation)<sup>24</sup>, WDA (Weighted-Density Approximation)<sup>24</sup>, y OEP

(Optimized Effective Potential, equivalentemente llamado el modelo del potencial optimizado (OPM))<sup>25-27</sup>. Su implementación al término de Fock (la funcional de intercambio, apéndice A.5) se conoce como el método de intercambio exacto (EXX).

Unas de las principales *fallas* de la LDA (consultar referencia<sup>5</sup>) se señalan como:

1. 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. Dado que la densidad es escrita en términos de funciones de onda de un-electrón, todo queda en función de los eigenvalores de orbitales de un-electrón.

2. Los eigenvalores mencionados (apéndice A.6) no tienen un significado físico directo, aunque en muchos sistemas pueden ser interpretados como la energía para remover un estado correspondiente. Esta situación es inapropiada para materiales que contienen tierras raras dado que los estados *f* se comportan como localizados o como átomos. Por otro lado, la DFT solo da una energía para cada orbital y los eigenvalores representan las energías de las capas *f* que resulta parcialmente llena y cercana al nivel de Fermi (nivel de energía que según su densidad de estados, describe el comportamiento del sistema de metal o aislante). Esto resulta finalmente como una banda estrecha *f* que *sugiere* una *alta densidad de estados* en el nivel de Fermi y un *gran calor específico electrónico*<sup>28</sup> el cual no es observado.

3. Normalmente se considera la densidad de carga atómica *esférica* en cálculos prácticos (aproximación ASA, apéndice A.7), sucediendo en este caso que el potencial de Hartree y el potencial de intercambio-correlación provea de una densidad de carga promedio, permitiendo únicamente la polarización del espín. En el caso de que los potenciales sean *no-esféricos*, debe implicarse que dichos potenciales dependen del llenado del orbital (ocupación electrónica). Esta situación corrige por ejemplo la predicción del comportamiento metálico de óxidos de metales de transición; FeO y CoO<sup>29</sup>.

### 3 La aproximación LDA+U

Debido a las fallas<sup>5</sup> detectadas de la LDA surgen aproximaciones como la LDA+U para tratar en una forma más adecuada la interacción electrón-electrón. En dicha LDA+U a la *aproximación de la densidad local se le agrega un término adicional basado en la expresión de Hubbard* (ver abajo). Esto se hace en analogía con el *modelo de impureza de Anderson*<sup>30</sup>, que fue desarrollado en la década de los 90's<sup>12</sup>, con la finalidad de refinar el potencial LDA. Esta expresión incluye un potencial dependiente de la ocupación del orbital y del espín con el objeto de tratar directamente la repulsión de Coulomb entre electrones *d* o *f* con distinto espín (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  $f \leftrightarrow f$ ) que no

posee tal interacción directa por una corrección intratómica (electrones en el mismo átomo).

**Primera versión-LDA+U<sup>HMF</sup>**. En la *primera* versión de la LDA+U desarrollada por Vladimir Anisimov *et al.*,<sup>12</sup> llamada también HMF (Hubbard Mean Field) por estar construida en analogía a la teoría Hartree-Fock. La aproximación consiste en que:

Para un sistema que es *degenerado en el espín y orbital*, se considera un término de interacción de Hubbard es escrito como

$$H = \frac{1}{2} U \sum_{v, v' (v \neq v')} n_{iv} n_{iv'}, \quad (3.1)$$

donde  $v = (m, \sigma)$  representa la ocupación del orbital ( $m$ ) y del espín ( $\sigma$ ). La nueva funcional para energía total aparece como

$$E = E^{\text{LDA}} + \frac{1}{2} \sum_{m, m', \sigma} U (n_{im\sigma} - n^0) (n_{im'\sigma} - n^0) + \frac{1}{2} \sum_{m, m', \sigma} (U - J) (n_{im\sigma} - n^0) (n_{im'\sigma} - n^0) \quad (3-2)$$

donde la  $E^{\text{LDA}}$  (ec. 2.9) es la expresión normal para la energía total en la DFT independiente del espín y orbital. Esta expresión se define únicamente con respecto a una base de una partícula ortonormal de orbitales localizados, y  $n^0$  es la ocupación promedio de un orbital  $d$  o  $f$ , es decir,  $n^0 = \frac{n_d}{10}$  (recuérdese que el orbital  $d$  máximo per-

mite 10 electrones o en caso de los  $f$ ,  $n^0 = \frac{n_f}{14}$ ),  $n_{im\sigma}$  re-

presenta la ocupación dependiente del orbital y espín de los orbitales locales.  $U$  y  $J$  son el parámetro de correlación y el parámetro de Stoner  $I$ <sup>31</sup> que luego se identifica con el parámetro de intercambio o parámetro de Hund.

La expresión para el potencial (derivada parcial de la funcional de la energía con respecto al número de ocupación) es de la forma

$$V_{m\sigma} = U \sum_{m'} (n_{m'\sigma} - n^0) + (U - J) \sum_{m' (\neq m)} (n_{m'\sigma} - n^0) + V^{\text{LDA}} \quad (3-3)$$

Aquí  $V^{\text{LDA}}$  es el potencial usual en la DFT-LDA correspondiente a la densidad de carga con  $d$  (o  $f$ ) electrones dado por  $n_d = \sum_{m, \sigma} n_{im\sigma}$ .

Aquí la ocupación promedio  $n^0$  es un punto de referencia, dado que las ocupaciones en diferentes orbitales (llamado también canales) difieren de uno a otro debido a los efectos de partícula individual, es decir, los efectos provocados por el campo cristalino y el campo ligante. Esta ecuación (3-2) únicamente obedece la primera regla de Hund (regla de Hund de intercambio)<sup>32</sup>.

Para aplicaciones de esta versión sobre metales de óxidos de transición XO ( $X = \text{Ni, Co, Fe, Mn, V, Ti}$ ), LiNiO<sub>2</sub> y el superconductor CaCuO<sub>2</sub> consultar la referencia<sup>12</sup> y para el La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> consultar<sup>33</sup>.

**Segunda versión-LDA+U<sup>SIC</sup>.** Esta segunda versión fue reestructurada por el mismo Anisimov *et al.*,<sup>34</sup> y llamada así por que remueve la autointeracción (Self Interaction Correction).

Recordemos que la idea principal según el modelo propuesto por P. Anderson es separar los electrones en dos subsistemas:

a) electrones *localizados d* o *f* para el cual la interacción *d-d* (*f-f*) de Coulomb debe ser tomada de la forma

$$\frac{1}{2}U\sum_{i\neq j}n_i n_j$$

en el Hamiltoniano modelo y

b) electrones *delocalizados* (itinerantes) *s* y *p* el cual puede ser descrito usando el potencial  $V^{\text{LDA}}$ .

*Ejemplo:* Considérese un ion *d* como un sistema abierto (capa abierta u orbital semilleno) con el número de electrones de ocupación *d* fluctuando. Representemos la energía de Coulomb de interacción *d-d* como función del número *N* de electrones *d* dado por la LDA. Entonces la expresión correcta toma la forma  $E=UN(N-1)/2$ , luego entonces la funcional de energía total toma la forma

$$E = E_{\text{LDA}} - UN\frac{(N-1)}{2} + \frac{1}{2}U\sum_{i\neq j}n_i n_j \quad (3-4)$$

en donde las energías de los orbitales es

$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_{\text{LDA}} + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right). \quad (3-5)$$

Estas energías  $\epsilon_i$  contienen una apertura respecto de las bandas de energía LDA por  $-U/2$  para orbitales ocupados ( $n_i=1$ ) y  $+U/2$  para orbitales desocupados ( $n_i=0$ ).

El potencial es la derivada de la ec. (3.4) con respecto a la densidad de carga  $n_i(\vec{r})$

$$V_i(\vec{r}) = \frac{\partial E}{\partial n_i(\vec{r})} = V_{\text{LDA}}(\vec{r}) + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right) \quad (3.6)$$

Este potencial incluye el *comportamiento discontinuo* del potencial de un electrón para la teoría DFT convencional, es decir, la ocupación máxima de la energía del orbital Kohn-Sham es

$$U = (\epsilon_{\text{max}(j)} - \epsilon_{\text{max}(i)}),$$

que es el parámetro de Coulomb sin considerar la hibridización<sup>35,36</sup> ( $\epsilon_{\text{max}} = \epsilon_i$  orbital ocupado) para el caso  $N-\delta$  y  $\epsilon_{\text{max}} = \epsilon_j$  orbital vacío para el caso  $N+\delta$ ).

La ec. (3.5) es análoga a la aproximación de Slater del *estado de transición*<sup>37</sup>, es decir, la energía de excitación se define como la diferencia de energías totales entre los estados final e inicial.

Dado que la ec. (3.4) no considera el *intercambio* y la *no-esfericidad* de la interacción *d-d* de Coulomb, entonces la funcional de la energía total se propone como (ec. 3.7)

El *segundo* término se considera por que el intercambio en la LDA es tomado parcialmente ( $N\uparrow=N\downarrow$ ) y por tal motivo al considerar las interacciones *d-d* se toma como función del número total de electrones *d*. Si se considera el *intercambio*, entonces el *tercer* término es la

interacción para *espines diferentes* y el *cuarto* término de esta expresión de la energía es para *espines iguales*.

$$E = E_{\text{LDA}} - \left[ UN\frac{(N-1)}{2} - JN\frac{(N-2)}{4} \right] + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{m\neq m',m',\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma}.$$

La *no-esfericidad* para la interacción de Coulomb e intercambio se considera al introducir matrices dependientes de la ocupación del orbital,  $U_{mm'}$  y  $J_{mm'}$

$$U_{mm'} = \sum_k a_k F^k, \quad (3.8)$$

$$J_{mm'} = \sum_k b_k F^k, \quad \text{donde} \quad (3.9)$$

$$a_k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle \text{Im} | Y_{kq} | \text{Im} \rangle \langle \text{Im}' | Y_{kq}^* | \text{Im}' \rangle \quad (3.10)$$

$$b_k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k | \langle \text{Im} | Y_{kq} | \text{Im}' \rangle |^2 \quad (3.11)$$

y  $F^k$  son las integrales de Slater<sup>24</sup> y  $\langle \text{Im} | Y_{kq} | \text{Im}' \rangle$  son las

integrales sobre productos de tres armónicos esféricos  $Y_{lm}$ . Para una matrix de densidad diagonal los términos proporcionales a  $J$  son despreciados, es decir  $\langle mm' | \frac{1}{r_{12}} | m''m'' \rangle$ , los únicos elementos de la matriz que

son considerados se deben al término de Hartree. Para el potencial tenemos,

$$V_{m\sigma}(\vec{r}) = V_{\text{LDA}}(\vec{r}) + \sum_{m'} \left\{ (U_{mm'} - U_{\text{eff}}) n_{m-\sigma} + (U_{mm'} - J_{mm'} + U_{\text{eff}}) n_{m\sigma} \right\} + \sum_{m\neq m'} U_{\text{eff}} \left( \frac{1}{2} - n_{m\sigma} \right) - \frac{1}{4} J, \quad (3.12)$$

donde  $U_{\text{eff}} = U-1/2J$ . Para fines prácticos estas matrices para electrones *d* toman la forma

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{mm'} U_{mm'} = F^0, \quad (3.13)$$

$$U - J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{mm'} (U_{mm'} - J_{mm'}) \quad (3.14)$$

$$= F^0 - (F^2 + F^4),$$

$$J = \frac{F^2 + F^4}{14} \quad (3.15)$$

donde  $F^2 = \frac{14}{1.625} J$  y  $F^4 = 0.625 F^2$ <sup>38</sup> (para electrones *f*)

la  $J$  tiene una contribución de las integrales de Slater de la forma

$$J = (286F^2 + 195F^4 + 250F^6)/6435).$$

Para ver aplicaciones de esta versión SIC en el oxido de níquel (NiO) usando las aproximaciones LMTO-ASA<sup>39,40</sup> y FP-LMTO<sup>41-44</sup> consúltese la referencia<sup>34</sup>.

En la referencia<sup>47</sup> se dá una revisión del cálculo del parámetro de correlación  $U$ . Una interpretación a nivel de *Química Cuántica* aparece utilizando los orbitales frontera debido a que dicho parámetro puede representar la energía que necesita el electrón para pasar del nivel de energía HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) al LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), en particular si el HOMO es el orbital  $d$  o  $f$ .

**Tercera versión-LDA+U<sup>AMF</sup> o DFT.** Esta *tercera* versión recibe el nombre de AMF (Around the Mean Field) y se debe a Czyzyk y Sawatzky<sup>48</sup> y el nombre de DFT (esquema que es invariante ante rotaciones) se debe a Novák *et al.*,<sup>49</sup>. El nombre se debe a que se construye en la misma forma que la HMF (primera versión). Se basa en dos consideraciones: la *primera* es que toma una forma para la ocupación promedio como,  $n_{\sigma}^0 = \frac{1}{2l+1} \sum_m n_{m\sigma}$ , es decir, el promedio es tomado para cada orientación de espín (ec. 3.18). La *segunda* es que acepta la versión SIC, tomando matrices para  $U_{mm'}$  y  $J_{mm'}$ , permitiendo la *anisotropía cristalina*.

Por otro lado, también se formula la aproximación en que se propone una segunda funcional para remover la autoenergía, es decir, introduce una nueva funcional para el potencial  $U$  que lleva la información de los orbitales correlacionados, punto que se etiqueta como AL (Atomic Limit).

La energía total es expresada como:

$$E = E_0 + E_{\text{LDA+U}}, \quad (3.16)$$

donde

$$E_0 = T_{S,0} + E_{\text{ei}} + E_{\text{H}} + E_{\text{ii}} + E_{\text{XC}}.$$

$T_{S,0}$  es la energía cinética,  $E_{\text{ei}}$  es la interacción *núcleo-electrón*,  $E_{\text{H}}$  es la energía de Hartree,  $E_{\text{ii}}$  es la energía de interacción *núcleo-núcleo* y  $E_{\text{XC}}$  es la energía de *intercambio-correlación*. Además,

$$E_{\text{LDA+U}} = -\frac{U-J}{2} \sum_{\text{iatom}} \sum_{m=-l}^l \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (n_{m,\sigma} - \bar{n}_{\sigma})^2 \quad (3.17)$$

$n_{m,\sigma}$ , es la ocupación del orbital  $|l, m, \sigma\rangle$  y el número promedio de electrones  $\bar{n}_{\sigma}$  en el orbital con espín  $\sigma$  es

$$\bar{n}_{\sigma} = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l n_{m,\sigma} \quad \text{con} \quad n = \frac{1}{2}(n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) \quad (3.18)$$

El correspondiente potencial  $V_{\text{LDA+U}}$  es

$$V_{\text{LDA+U}} = \sum_{\text{iatom}} \sum_{m,\sigma} |m,\sigma\rangle v_{m,\sigma} \langle m,\sigma|, \quad (3.19)$$

con

$$v_{m,\sigma} = \frac{\partial E_{\text{LDA+U}}}{\partial n_{m,\sigma}} = -(U-J)(n_{m,\sigma} - \bar{n}_{\sigma}). \quad (3.20)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham (análogas las ecs. 2.6) son:

$$(T + V_{\text{ei}} + V_{\text{H}} + V_{\text{XC}} + V_{\text{LDA+U}}) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i. \quad (3.21)$$

La energía cinética en presencia del potencial LDA+U

es

$$T_S = T_{S,0} - \sum_{\text{occ}} \langle \varphi_i | V_{\text{LDA+U}} | \varphi_i \rangle \quad (3.22)$$

considerando que el potencial es diferente de cero dentro de las esferas atómicas de átomos seleccionados esta  $T_S$  toma la forma

$$\begin{aligned} T_S &= T_{S,0} - \sum_{m,\sigma} \sum_{\text{occ}} |\langle \varphi | m, \sigma \rangle|^2 v_{m,\sigma} \\ &= T_{S,0} - \sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma} v_{m,\sigma} \end{aligned} \quad (3.23)$$

La *primera* expresión para la energía total usando la (ec. 3.17 y 3.20) toma la forma

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \tilde{E}_0 + E_{\text{LDA+U}} - \sum_{M,\sigma} v_{m,\sigma} \\ &= \tilde{E}_0 + \frac{U-J}{2} \sum_{m,\sigma} (n_{m,\sigma}^2 - \bar{n}_{\sigma}^2) \\ &= \tilde{E}_0 + \frac{U-J}{2} \sum_{m,\sigma} (n_{m,\sigma} - \bar{n}_{\sigma})^2 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Ahora bien, se introduce la siguiente ecuación

$$\tilde{n}_{m,m',\sigma} = n_{m,m',\sigma} - \bar{n}_{m,m,\sigma} \delta_{m,m'}, \quad (3.25)$$

donde  $n_{m,m',\sigma}$  es el elemento  $(m,m')$  de matrix de ocupación con espín  $\sigma$ . Con esto la *segunda* expresión para la energía total es

$$\begin{aligned} E_{\text{LDA+U}} &= \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\sigma, \sigma'} \\ \tilde{n}_{m_1, m_2, \sigma}, \tilde{n}_{m_3, m_4, \sigma'} &\left\{ \begin{aligned} &\langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_3, m_4 \rangle \\ &-\langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_4, m_2 \rangle \delta_{\delta, \delta'} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \quad (3.26)$$

con

$$\langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_2, m_4 \rangle = \sum_k a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) F^k \quad (3.27)$$

donde  $a_k$  es la (ec. 3.10) y  $0 \leq k \leq 2l$ . Por lo que el potencial (ec. 3.20) será una matrix con elementos  $(m, m')$

$$\begin{aligned} v_{m_1, m_2, \sigma} &= \sum_{m_3, m_4, \sigma'} \\ \tilde{n}_{m_3, m_4, \sigma} &\left\{ \begin{aligned} &\langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_2, m_4 \rangle \\ &-\langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_4, m_2 \rangle \delta_{\delta, \delta'} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \quad (3.28)$$

La expresión para la energía cinética toma la forma

$$T_S = T_{S,0} - \sum_{m_1, m_2, \sigma} v_{m_1, m_2, \sigma} \sum_{\text{occ}} n_{m_1, m_2, \sigma} \quad (3.29)$$

con  $n_{m_1, m_2, \sigma} = \sum_{\text{occ}} \langle \varphi_i | m_1, \sigma \rangle \langle m_2, \sigma | \varphi_i \rangle$ .

Ahora bien la expresión para la energía total, análoga a la (ec. 3.24) es

$$\tilde{E} = \tilde{E}_0 + E_{\text{LDA+U}} - \sum_{\sigma} \text{Tr} \{ \eta_{\sigma} v_{\sigma} \}. \quad (3.30)$$

En la segunda referencia de<sup>49</sup> se aplica esta aproximación para sistemas que presentan valencia mezclada<sup>50</sup> como el  $(\text{YM}_2)\text{BaNiO}_5$  con  $M=\text{Ca, Sr}$ . Aquí el autor hace una comparación usando la formulación SIC y DFT

de la aproximación LDA+U.

## 4 ¿Una cuarta versión de la LDA+U?

Para el caso de materiales que contienen oxígeno (orbitales  $p$ ) junto con metales de transición, tales como NiO, MnO y LaCuO<sub>4</sub>, se han realizado modificaciones a la aproximación LDA+U dado que los efectos de la interacción de Coulomb de esos orbitales *no son despreciables* debido a que su valor ( $U_p$ ) presenta un orden de magnitud importante<sup>51,52</sup> como en el caso de  $U_d$ , ( $d \leftrightarrow d$ ). Tal modificación se le llamo la aproximación LDA+U<sup>(d+p)</sup> [53]. Esta situación se aplicó para el estudio de la *carga y efectos de ordenamiento del orbital* del compuesto La<sub>7/8</sub>Sr<sub>1/8</sub>MnO<sub>3</sub><sup>54,55</sup>, 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. El potencial adicional que tiene una contribución diferente de cero para estos estados ocupados del oxígeno es de la forma

$$V_p = -\frac{U_p}{2} \quad (3.31)$$

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 (observado en la gráfica de la densidad de estados, ver referencia<sup>53</sup>). Esta última versión fue implementada bajo versión HMF.

## V Discusión

Esta revisión de la aproximación LDA+U tiene como finalidad unir en una forma clara las diversas reformulaciones realizadas a esa tal aproximación que mejora el tratamiento de la estructura electrónica *ab-initio* de materiales que presentan *correlación electrónica fuerte*.

Se nota, por un lado que en estas cuatro reformulaciones las reglas de Hund son incluidas y por el otro que se considera la contribución al potencial de los átomos de capa cerrada (como la contribución de la interacción de Coulomb de los orbitales  $p$  del oxígeno en compuestos que lo contienen).

En 1996 se hizo otra reformulación debida a Pickett-Erwin-Ethridge<sup>56</sup> que introduce una *base de orbitales locales* de Bloch tipo LCAO. La implementación al método FP-LAPW se debe a Shick-Liechtenstein-Pickett<sup>57</sup>. Y sin lugar a duda el éxito de tal aproximación ha repercutido al grado que se han propuesto ya varias reformulaciones en menos de dos décadas.

Nótese que ese éxito radica en parte por el uso de Hamiltonianos modelos que tomen en cuenta las interacciones electrónicas con más detalle, como el propuesto por P. W. Anderson en su artículo de 1961<sup>30</sup>.

Actualmente el único código que hace uso de las tres

versiones de la aproximación LDA+U es WIEN2K<sup>58</sup>, aunque pero el único que calcula concretamente dichos parámetros es la versión TB-LMTO-ASA del Instituto Max Planck<sup>59</sup>. Ya surgió también un nuevo código llamado FPLO (Full-Potential Local-Orbital Minimum-Basis Scheme)<sup>60,61</sup> del grupo de Helmut Eschrig en Dresden, Alemania que maneja la versión LSDA+U<sup>AMF</sup> y que además contiene efectos relativistas. Este difiere de la formulación de Czyzyk-Sawatzky que fue implementada con la versión AMF bajo el esquema LSW (Local Spherical Wave) siendo análogo al TB-LMTO<sup>62,63</sup>.

En cálculos sobre materiales de interés el parámetro  $U$  es el que tiene mayor repercusión en las propiedades de la estructura electrónica. Por *ejemplo*; en la gráfica de la densidad de estados total puesto que los efectos de la correlación pueden provocar la transición metal-aislante de Mott<sup>64</sup>. Mientras tanto la  $J$  (llamado parámetro de Hund) repercute en el cálculo de propiedades magnéticas tales como el momento magnético debido a que lo reduce cerca del 40 %. Esto sucede en particular en el compuesto CeFeGe<sub>3</sub><sup>65,66</sup>, lo que indicaría que hay una cierta tendencia *hacia la localización* de los orbitales  $3d$  del Fe. Como ejemplo de aplicación de la metodología en el USb<sup>67</sup> se calculan los parámetros  $U$  y  $J$  siguiendo el esquema propuesto por Anisimov-Gunnarsson-91 [ver referencia 36 ] y se calculan sus propiedades electrónicas bajo este mismo esquema.

Otra aplicación de esta metodología de Hamiltonianos modelos es la obtención de la  $U$  y así poder investigar la estructura electrónica de sólidos formados por compuestos de carbón<sup>68,69</sup>.

Para una revisión de la aproximación LDA+U con mas aplicaciones consultar ese la referencia<sup>70</sup>, donde se analiza su cercanía con la aproximación GW<sup>71</sup> (G= función de Green y W= interacción de Coulomb).

## Apéndice A

Definiciones de algunos conceptos básicos usados en este texto:

**A.1 Primer teorema de HK:** Este teorema nos dice que la función de onda del estado base no-degenerado de un sistema de electrones interactivos es una funcional de la densidad del estado base,  $\Psi_0 = \Psi[n_0]$ .

**A.2 Funcional:** Puede ser definida en una forma no muy estricta como una regla que nos permite pasar de una función a un número, es decir, en  $y=f(x)$ ,  $f$  es la regla que permite pasar de un numero ( $x$ ) a otro número ( $y$ ). Ejemplos esenciales en la teoría DFT es la conservación del número de partículas  $N = \int d^3r n(r) = N[n]$  y el potencial de Hartree

$$v_H[n](r) = e^2 \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|}$$

**A.3 Segundo Teorema de HK:** Esta ligado al primer teorema y nos dice que existe una funcional de energía de la densidad electrónica que tiene un valor mínimo

para la energía del estado base.

*A.4 Unidades atómicas:* En este sistema conveniente de unidades, la carga del electrón, masa del electrón, así como la constante d Planck dividida entre  $2\pi$  tienen valor numérico igual a 1;

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \hbar = m = 1.$$

*A.5 Funcional de intercambio:* En la representación de Hartree-Fock y en DFT, esta funcional expresa el Principio de exclusión de Pauli,

$$E[\{\phi_i[n]\}] = -\frac{e^2}{2} \sum_{jk} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_j^*(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r}')\phi_k(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}.$$

La única diferencia entre ambas es la utilización de los orbitales HF ( $\phi_i^{\text{HF}}(\vec{r})$ ) y los orbitales KS ( $\phi_i^{\text{KS-DFT}}(\vec{r})$ ), respectivamente.

*A.6 Eigenvalores Kohn-Sham:* Para entender el significado físico de estos eigenvalores ( $\mathcal{E}_j$ ) en la ecuación KS revisemos su analogía con el método HF. En la teoría HF los eigenvalores adquieren un significado físico a través del teorema de Koopman's. Este teorema requiere que los otros orbitales no cambien cuando la ocupación  $n_i$  es reducida y se identifica con la energía requerida para remover un electrón de un orbital  $i$ . Dicho teorema no es del todo válido en la teoría DFT en donde se tiene que los eigenvalores son de la forma

$$\epsilon_i^{\text{DFT-KS}}(n, L, n_N) = \frac{\partial E}{\partial n_i} \text{ y cuya diferencia es de la forma}$$

$$E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N) - E(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_N) = \int_0^1 dn \epsilon_i(n_1, \dots, n_i + n - 1, \dots, n_N) \quad \text{A.1}$$

Esta ecuación es válida si el número de ocupación se refiere al estado base del sistema con  $M$  y  $M-1$  partículas, en donde  $M = \sum n_i$ , es decir,  $\epsilon_i$  se refieren a eigenestados ocupados mas altos en el sistema con  $M$ -electrones. Utilizando esta última expresión e introduciéndola en A.8.1 se puede ver que el eigenvalor más alto representa la energía de ionización del sistema.

*A.7 Aproximación ASA:* La aproximación de la esfera atómica<sup>72</sup> argumenta que la celda unitaria de un material cristalino puede ser llenada de esferas traslapadas para cubrir el volumen total de esta. Dicho esquema se conoce como la Approximation Sphere Atomic (ASA) con la condición  $V^{\text{cu}} = \sum_i \frac{4\pi}{3} S_i$ , donde el índice representa la esfera en la celda unitaria (CU).

## Agradecimientos

Agradezco a los proyectos VIEP-BUAP, No. 28/G/EXC/05, 31/EXC/06-G y 02/ING/06-G de la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

## Referencias

1. W. Kohn y L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
2. P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
3. W. Kohn, A. D. Becke y R. G. Parr, J. Phys. Chem. 100, 12974 (1996).
4. R. O. Jones y O. Gunnarsson, Rev. Modern Phys. 61 (3), 689 (1989).
5. E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, Rev. Col. Fís. 37 (2), 405 (2005).
6. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Temas de Ciencia y Tecnología, 6 (18), 17 (2002).
7. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Mex. Ing. Quím. 5 (2), 105 (2006).
8. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Soc. Quím. Mex. 47 (3), 221 (2003).
9. E. Chigo Anota, Tesis de Doctorado-Posgrado en Ciencias Químicas-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (2005).
10. Y. He, J. Gräfenstein, E. Kraka y D. Cremer, Mol. Ecular Phys. 98, 1639, (2000);
11. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Mex. Fís. E 50 (2), 88 (2004).
12. V. I. Anisimov, J. Zaanen y O. K. Andersen, Phys. Rev. B 44, 943 (1991).
13. L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1937).
14. Enrico Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
15. John C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951);
16. E. Chigo-Anota, Tesis de Maestría. Benemérita Universidad Autonoma de Puebla (2000).
17. K. F. Riley, Mathematical Methods for the Physical Sciences, Cap. 12, pag. 332. Cambridge University Press (1974).
18. J. P. Perdew y Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
19. J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
20. A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
21. C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
22. J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan y P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999).
23. A. D. Becke, J. Chem. Phys. 104, 1040 (1996).
24. O. Gunnarsson, M. Jonson y. B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 20, 3136 (1979).
25. J. B. Krieger, Y. Li, y G. J. Iafrate, Phys. Rev. A 45, 101 (1992);.
26. J. B. Krieger, Y. Li, y G. J. Iafrate Phys. Rev. A 46, 5453 (1992).
27. J. B. Krieger, Y. Li, y G. J. Iafrate Phys. Rev. A 47, 165 (1993).

28. W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* 29, 2617 (1984).
29. K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, y J. Kuebler, *Phys. Rev. B* 30, 4734 (1984).
30. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 124, 41 (1961).
31. P. Coleman, *Lectures on the Physics of Highly Correlated Electron Systems VI*, (Editor F. Mancini, American Institute of Physics, New York 2002), p 79 - 160.
32. Peter William Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, pag. 319. Oxford University Press (1983).
33. V. I. Anisimov, M. A. Korotin, J. Zaanen y O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* 68, 345 (1992).
34. V. I. Anisimov, I. V. Soloyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk y G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 48, 16929 (1993).
35. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, y J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 55, 418 (1985).
36. V. I. Anisimov y O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43, 7570 (1991).
37. John C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, editorial McGraw-Hill (1974).
38. B. R. Judd, *Operator techniques in atomic spectroscopy*, editorial McGraw-Hill (1963).
39. F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole y G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 42, 5459 (1990).
40. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
41. Hans L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer-Verlag (1984);
42. O. K. Andersen y O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2571 (1984).
43. M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 38, 1537 (1988);
44. M. Methfessel y M. V. Schilfgaard, *Int. J. Mod. Phys. B* 7, 262 (1993).
45. M. Methfessel y M. V. Schilfgaard, *Phys. Rev. B* 48, 4937 (1993).
46. M. Methfessel, C. Rodríguez, y O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 40, 2009 (1989).
47. E. Chigo Anota, en arbitraje en *Rev. Mex. Fis.*
48. M. T. Czyzyk y G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 49, 14211 (1994);
49. P. Novak, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, y K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 63, 235114 (2001).
50. C. M. Varma, *Rev. Mod. Phys.* 48(2), Part I, 276 (1976).
51. A. K. McMahan, R. M. Martín, y S. Satpathy, *Phys. Rev. B* 38, 6650 (1988).
52. M. S. Hybertsen, M. Schlüter y N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* 39, 9028 (1989).
53. I. A. Nekrasov, M. A. Korotin y V. I. Anisimov, arXiv: cond-mat/0009107 v1 Septiembre (2000).
54. M. Korotin, T. Fujiwara y V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* 62(9), 5696 (2000).
55. M. Korotin, T. Fujiwara y V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* 62, 5696 (2000).
56. W. E. Pickett, S. C. Erwin, y E. C. Ethridge, *Phys. Rev. B* 58, 1201 (1998).
57. A. B. Shick, A. I. Liechtenstein y W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* 60, 10763 (1999).
58. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka y J. Luitz, *User's Guide WIEN2k*, Viena, Austria (2001).
59. O. Jepsen, G. Krier, A. Burkhardt y O. K. Andersen, *The TB-LMTO-ASA program*, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany (1995).
60. K. Koepernik y H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 59, 1743 (1999)
61. H. Eschrig, K. Koepernik y I. Chaplygin, *J. Solid State Chem.* 176 (2), 482 (2003).
62. O. K. Andersen y O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2571 (1984).
63. O. K. Andersen, Z. Pawlowska y O. Jepsen, *Phys. Rev. B* 34, 5253 (1986).
64. D. Belitz y T. R. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* 66, 261 (1994).
65. E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, et al., *Surfaces y Vacío* 16 (1), 17 (2003).
66. E. Chigo Anota, A. Flores Riveros y J. F. Rivas Silva, *Int. J. Modern. Phys. B* 20 (3), 287 (2006).
67. E. Chigo Anota, A. Flores Riveros y J. F. Rivas Silva, enviado a *Int. J. Quantum. Chem.* (2006).
68. L. Forró y L. Mihály, *Rep. Prog. Phys.* 64, 649 (2001).
69. O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 69, 575 (1997).
70. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan y A. I. Liechtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 767 (1997).
71. F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson, *Rep. Prog. Phys.* 61, 237 (1998).
72. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).