

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

**Calcolo a primi principi dell'energia di gap
della perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ per
applicazioni a celle solari**

Relatore:
Prof. Cesare Franchini

Presentata da:
Francesco Nasoni

Correlatore:
Prof. Domenico Di Sante

Anno Accademico 2022/2023

Abstract

Le perovskiti ibride costituiscono una famiglia di materiali particolarmente promettente per applicazioni fotovoltaiche future, tra queste una delle più studiate è il $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. In questo elaborato andremo a studiare il $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante calcoli a primi principi, concentrandoci in particolare sul ricavare il valore del *gap* energetico, il quale rappresenta una quantità fondamentale per determinare l'efficienza di una cella fotovoltaica.

Presenteremo e utilizzeremo diverse teorie per i calcoli a primi principi quali DFT e GW, implementate tramite VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*). La presenza di atomi pesanti obbliga una corretta trattazione a tenere in considerazione dell'accoppiamento spin-orbita, pertanto la teoria più accurata risulterà la SOC-GW (*Spin Orbit Coupling - GW*). Il risultato ottenuto con quest'ultima è stato di 1.44 eV , in accordo entro il 7% con il valore sperimentale di 1.55 eV .

Indice

1	Introduzione	3
1.1	L'energia solare	3
1.2	Le perovskiti ibride	7
1.3	La fisica delle celle solari	9
2	Dall'equazione di Schrödinger alla DFT	12
2.1	L'equazione di Kohn-Sham	12
2.1.1	Equazione di Schrödinger a molti corpi	12
2.1.2	Approssimazione di Born-Oppenheimer	13
2.1.3	Approssimazione di elettroni indipendenti	14
2.1.4	Determinante di Slater	15
2.1.5	Approssimazione di campo medio di Hartree	15
2.1.6	Equazione di Hartree-Fock	16
2.1.7	Equazione di Kohn-Sham	17
2.2	La DFT	18
2.2.1	I teoremi di Hohenberg-Kohn	18
2.2.2	L'equazione di Kohn-Sham nella DFT	18
2.2.3	Calcolo auto-consistente	20
2.3	La spin-DFT	23
2.3.1	Elettroni dotati di spin	23
2.3.2	Utilizzo degli spin nella DFT	25
2.4	Applicazioni della DFT allo studio dei materiali	26
2.4.1	Struttura all'equilibrio dei materiali	26
2.4.2	La struttura a bande	29
3	Implementazione	32
3.1	Il problema agli autovalori	32
3.2	Espansione in onde piane	33
3.3	Gli pseudo potenziali PAW	34
3.4	Spin-DFT, calcoli collineari e non collineari	36

4	Risultati	37
4.1	Calcoli DFT	37
4.1.1	Rilassamento strutturale	37
4.1.2	Struttura a bande, SR-DFT	39
4.1.3	Densità degli stati (DOS), SR-DFT	41
4.2	Calcolo SOC-DFT	42
4.3	Calcoli GW	43
	Conclusioni	46
	Appendice	48
	Il metodo GW	48
A	Breve panoramica della teoria GW	48
B	Approssimazione G_0W_0	52

Capitolo 1

Introduzione

1.1 L'energia solare

Uno degli obiettivi più ambiziosi che molti stati si sono prefissati per i decenni a venire è la lotta al cambiamento climatico. La risoluzione del problema deve passare per la riduzione drastica dell'emissione di gas serra da parte delle attività umane, però, con una popolazione globale in crescita e un numero sempre maggiore di persone che inizia ad accedere a benessere e servizi, la richiesta globale di energia non può che aumentare. Questo comporta la necessità di convertire la produzione globale di energia in fonti a bassa emissione di CO₂, ciò consiste in enormi sfide tecnologiche che dovranno essere affrontate nel corso dei prossimi decenni.

Tra le tecnologie a basse emissioni di CO₂, oggi la tecnologia delle celle solari è quella che sta vivendo la maggiore crescita di impiego e che occupa grandi investimenti nella ricerca pubblica e privata. Come visibile in figura 1.1, secondo la *International energy agency* (IEA), a livello globale la capacità installata di fotovoltaico supererà entro il 2027 qualunque altra fonte di energia, comprese il gas naturale e il carbone.

Secondo i dati IEA [10], nel 2022 la produzione di energia solare ha raggiunto il suo record di 1300TWh, registrando un aumento di 270TWh (26%) rispetto all'anno precedente, raggiungendo globalmente il 4.5% dell'energia totale prodotta con questa tecnologia. Nel 2023 le previsioni di produzione di energia si attestano a 1600TWh. I grandi investimenti e i propositi dichiarati da parte di molti stati, indicano che il settore continuerà a crescere anche in futuro. Ad esempio nei piani della commissione dell'Unione Europa, la capacità totale di fotovoltaico installata raggiungerà i 600GW di potenza entro il 2030, partendo dai 200GW circa del 2022.

Con un investimento globale di 320 miliardi USD nel 2022, il settore fotovoltaico ha assorbito il 45% del totale investito nel settore energetico, superando qualunque altra tecnologia.

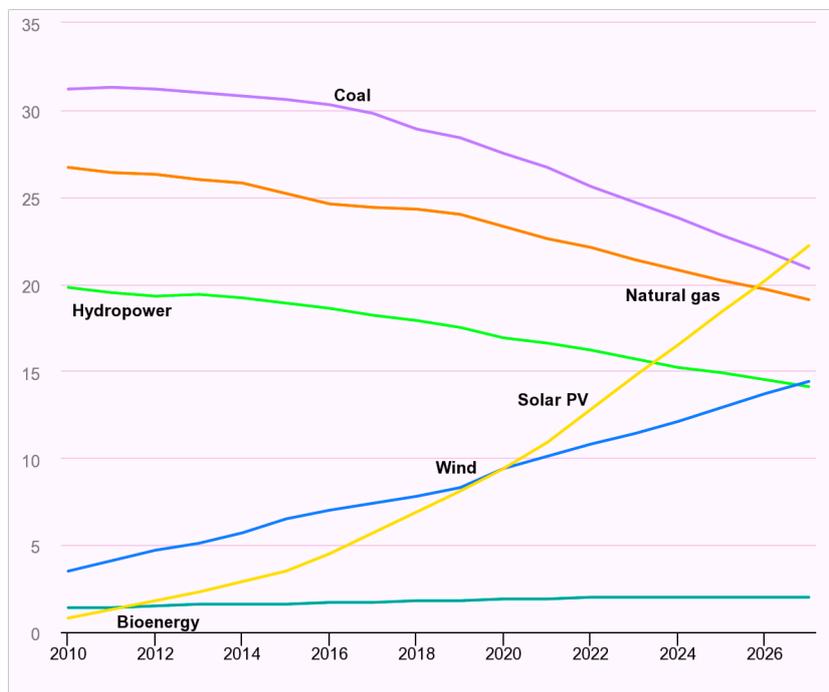


Figura 1.1: Grafico IEA [10]. Proiezione fino al 2027 dello share della capacità installata delle fonti energetiche più diffuse. Il solare supererà il gas naturale nel 2026 e il carbone nel 2027.

La principale tecnologia adottata ad oggi è il silicio multicristallino con un *market share* del 97%. Infatti pur non essendo la tecnologia più efficiente, nemmeno nell'ambito delle celle al silicio, è però la più economica da produrre e per cui sono presenti più industrie nel mondo.

Una delle tecnologie più promettenti per la costruzione di nuove celle solari con un'alta efficienza e con una buona economicità di produzione, è quella delle celle solari perovskitiche. Il loro studio è cominciato in anni molto recenti, e possiamo vedere dal grafico in figura 1.2 che l'efficienza delle celle ottenute da questi materiali è aumentata molto velocemente nel corso del decennio in cui sono state studiate, ciò fornisce fiducia alla comunità scientifica che sia possibile migliorarne ulteriormente l'efficienza. Nel grafico in figura 1.3 è mostrato in particolare il confronto tra le diffuse celle al silicio e le tecnologie emergenti in ambito fotovoltaico. Possiamo notare che tra le tecnologie emergenti le perovskiti sono le più efficienti, e sono riuscite recentemente ad eguagliare il silicio.

Questo tipo di celle solari non sono ancora pronte per la produzione e per la commercializzazione su scala mondiale, per via di diverse problematiche come ad esempio il grande degrado che presentano nelle prime ore di utilizzo e la necessità di impiegare composti del piombo.

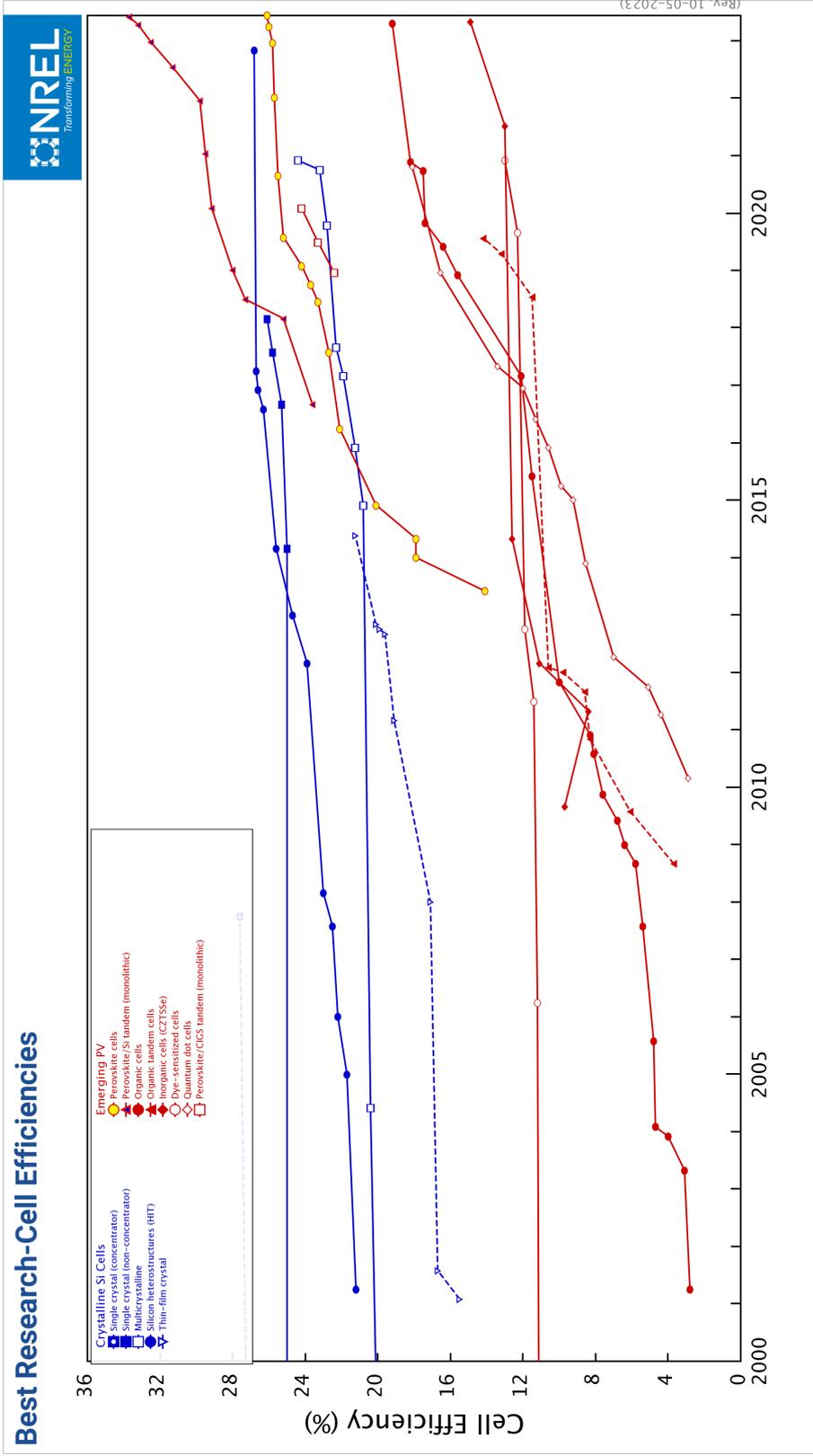


Figura 1.3: Grafico NREL [8]. Focus del grafico 1.2 dal 2000 ad oggi. Sono mostrate solo le linee sulle celle al silicio e delle tecnologie emergenti. Notiamo che le perovskiti sono la tecnologia emergente che ha raggiunto l'efficienza più alta, andando ad uguagliare il silicio.

1.2 Le perovskiti ibride

La perovskite vera e propria è un minerale che presenta la formula di struttura CaTiO_3 , essa prende il nome dal mineralogista russo Lev Perovski.

Con il termine perovskiti, invece, ci si riferisce ad una famiglia di materiali che presentano la stessa struttura cristallografica del minerale della perovskite. La loro formula di struttura generale è ABX_3 , in cui gli atomi A e B sono cationi e gli atomi X sono anioni. Nella struttura ideale, senza deformazioni, gli atomi A sono posizionati al centro di cubi ai cui vertici si trovano gli atomi B e gli atomi X sono posti sulle facce. Gli atomi X compongono strutture ottaedriche al cui centro si trovano gli atomi B. La disposizione ideale è mostrata in figura 1.4.

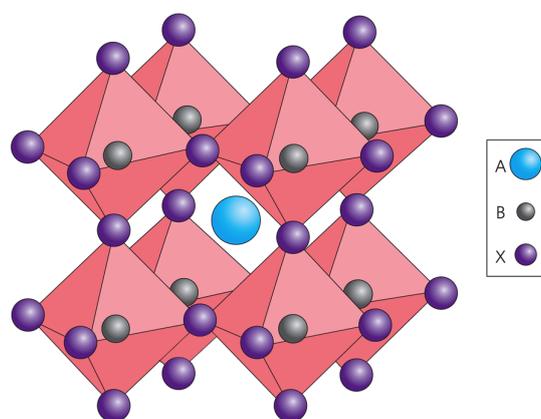


Figura 1.4: *Disposizione ideale degli atomi in una perovskite di formula ABX_3 [4].*

Noi andremo a studiare un tipo specifico di perovskite, composto da una componente organica e da una inorganica; questo gruppo prende il nome di **perovskiti ibride**. Il cristallo di nostro interesse è $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, spesso abbreviato in MAPbI_3 . In figura 1.5 è riportata la sua struttura ideale in assenza di deformazioni.

Come riportato da Stoumpos *et al.*[11], le proprietà fisiche e chimiche delle perovskiti sono molto sensibili al processo di preparazione che viene usato per produrle. Per fare un esempio prendiamo in considerazione una proprietà di particolare interesse per la realizzazione delle celle fotovoltaiche: l'assorbanza. Nel report è mostrato come questa cambia considerevolmente in base al metodo di preparazione del materiale, come riportato nel grafico in figura 1.6.

Nello stesso report sono studiate diverse perovskiti con la matrice inorganica composta da Pb e Sn, con differenti matrici organiche. Considerando i diversi metodi di preparazione, i valori dei *gap* energetici si posizionano in un intervallo che va da 1.1 eV a 1.7 eV , ciò rende tali perovskiti adatte all'applicazione nel campo delle celle solari.

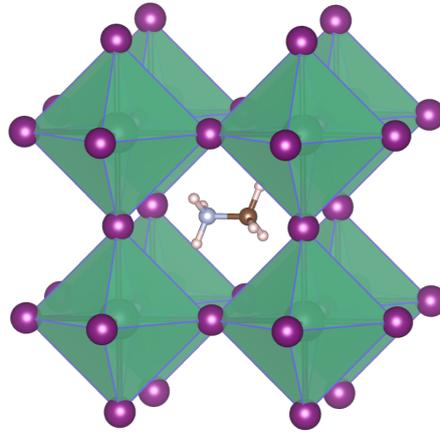


Figura 1.5: *Struttura ideale, non deformata, del MAPbI₃. Distinguiamo al centro della struttura il catione NH₃CH₃⁺, circondato da 4 ottaedri, ciascuno composto da 6 atomi di I con al centro un atomo di Pb.*

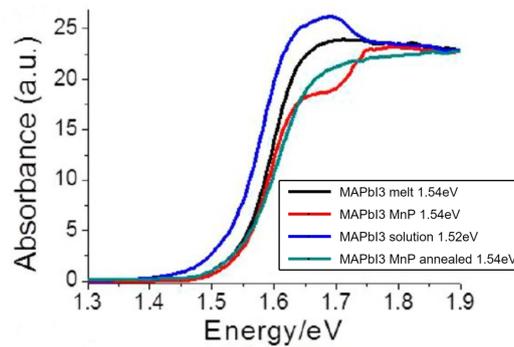


Figura 1.6: *Grafico tratto da Stoumpos et al. Assorbanza del MAPbI₃, il grafico mostra diverse curve al variare del metodo di preparazione, è riportato anche il valore del gap stimato. Notare che il valore del gap rimane uguale indipendentemente dal metodo di sintetizzazione.*

Un problema noto delle perovskiti è il loro rapido deterioramento se utilizzate come fotoraccogliatore. Questo problema può essere di particolare ostacolo alla realizzazione di celle fotovoltaiche affidabili, dunque molte ricerche sono fatte al fine di comprendere meglio il fenomeno e di migliorare la resistenza al deterioramento delle perovskiti. Due esempi sono gli articoli di Lopez *et al.*[7] e di Chen *et al.*[1]

In particolare il MAPbI₃ presenta un sistema cristallino tetragonale, ma la sua struttura non è ben definita cioè può presentare due gruppi spaziali: uno meno comune I4/mcm, come riportato da Lopez *et al.*, e uno più comune I4cm, come riportato da Chen *et al.* e

da Stoumpos *et al.*

Nel MaPbI_3 le strutture ottaedriche composte dagli atomi di I risultano ruotate rispetto alla struttura ideale in figura 1.5 come riportato nelle analisi strutturali di Lopez *et al.* e Stoumpos *et al.* Inoltre Lopez *et al.* riporta come il catione CH_3NH_3^+ presenta un orientamento disordinato pur rimanendo al centro del cubo. Queste considerazioni sono visibili in figura 1.7.

Il *gap* del MAPbI_3 risulta poco sensibile al metodo di preparazione e si attesta a circa 1.55 eV (Stoumpos *et al.*, Lopez *et al.*, Chen *et al.*).

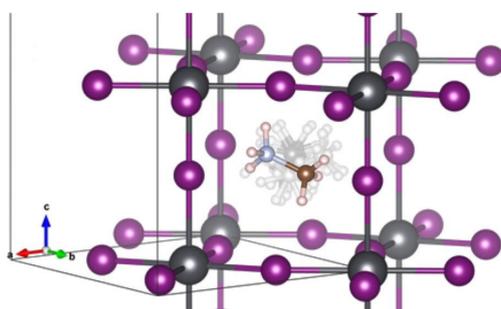


Figura 1.7: Immagine tratta da Lopez *et al.* In questa rappresentazione si può notare la rotazione dell'ottaedro, è inoltre rappresentato il disordine nell'orientamento del catione CH_3NH_3^+ .

1.3 La fisica delle celle solari

Una cella solare fotovoltaica è un dispositivo in grado di convertire la luce solare in corrente elettrica. Le celle prendono il nome dal fenomeno fisico dell'effetto fotovoltaico il quale non è altro che una manifestazione dell'effetto fotoelettrico. Il funzionamento è concettualmente molto semplice: quando la luce colpisce la cella fotovoltaica i fotoni possono essere assorbiti dalla cella e far eccitare gli elettroni dai livelli di valenza ai livelli di conduzione. Una volta eccitati, questi vengono immessi in un circuito risultando nella produzione di una corrente elettrica.

Dal punto di vista circuitale la cella fotovoltaica illuminata rappresenta un generatore di tensione, la cui tensione misurata ai capi dei terminali isolati è chiamata *open circuit voltage* V_{oc} , mentre la corrente che si sviluppa quando i due terminali sono connessi è chiamata *short circuit current* I_{sc} . Siccome la corrente è proporzionale alla superficie illuminata, la quantità di riferimento che caratterizza una cella solare è la *short circuit current density* J_{sc} .

La *short circuit current density* è calcolata come

$$J_{sc} = e \int_0^{\infty} dE b_s(E) \eta_c(E) (1 - R(E)) a(E), \quad (1.1)$$

in cui e è la carica dell'elettrone, $b_s(E)$ è lo spettro della densità di flusso di fotoni incidenti sulla superficie della cella, $\eta_c(E)$ è l'efficienza di conversione elettrica, che rappresenta la frazione di elettroni eccitati ad una certa energia che riescono ad essere messi in circolo nel circuito, $R(E)$ è l'indice di riflessione e $a(E)$ è lo spettro di assorbimento.

Per calcolare le quantità teoriche solitamente si considera riflessione nulla $R(E) = 0$, totale conversione in corrente degli elettroni eccitati $\eta_c(E) = 1$ e lo spettro di assorbimento è considerato come

$$a(E) = \begin{cases} 1 & \text{se } E \geq E_g \\ 0 & \text{se } E \leq E_g \end{cases}, \quad (1.2)$$

dove E_g è il *gap* energetico del materiale che compone la cella solare. Questa approssimazione è giustificata dal fatto che il valore dello spettro di assorbimento per fotoni aventi energia più piccola del *gap* è molto piccolo se confrontato con il valore per fotoni ad energie maggiori o uguali al *gap*. Utilizzando queste approssimazioni si ha

$$J_{sc} = e \int_{E_g}^{\infty} dE b_s(E). \quad (1.3)$$

Per garantire la possibilità di paragonare tra di loro le celle fotovoltaiche esistono degli standard per lo spettro di flusso incidente di fotoni da utilizzare per gli esperimenti e per predire le quantità teoriche. Lo standard globale è chiamato AM1.5 e rappresenta lo spettro di radiazione solare su una superficie la cui normale è puntata verso il sole, il quale si trova ad una elevazione di 41.81° sull'orizzonte. Lo spettro AM1.5 è rappresentato in figura 1.8.

Una cella solare opera a voltaggi che stanno all'interno dell'intervallo $0 - V_{oc}$, ad ogni dato voltaggio V la cella fornisce una densità di potenza pari a $P = JV$. La densità di potenza P raggiunge il suo massimo per una determinata combinazione di voltaggio e densità di corrente, indicati con V_m e J_m , questi valori definiscono sulla caratteristica $J-V$ il punto di lavoro. Viene definito il *fill factor* di una cella come

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}}, \quad (1.4)$$

questa quantità descrive la "rettangolarità" del grafico $J-V$ [9].

L'efficienza di una cella solare è definita come rapporto tra la potenza fornita al punto di lavoro e la potenza del flusso di fotoni incidente P_s :

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_s} = \frac{FF J_{sc} V_{oc}}{P_s}. \quad (1.5)$$

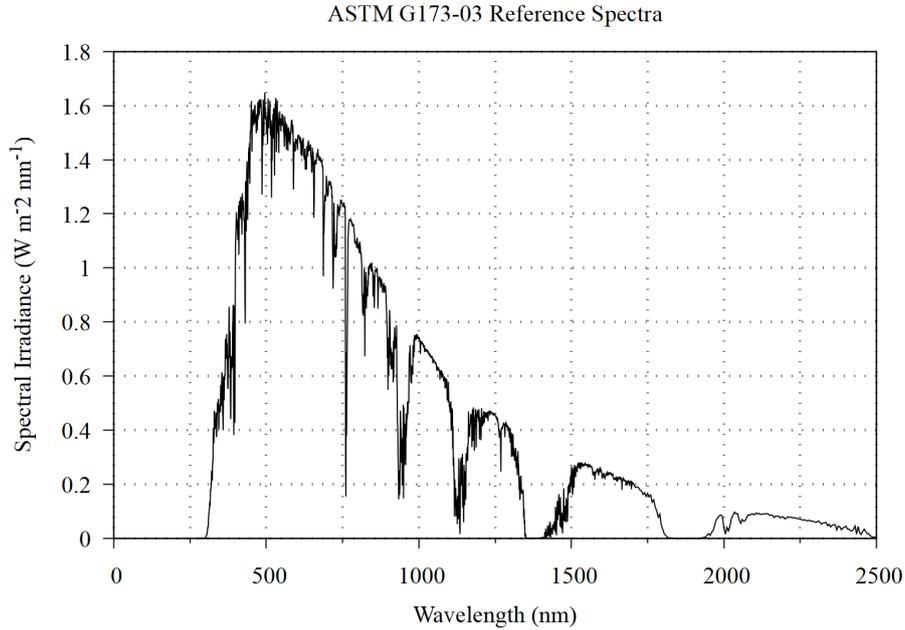


Figura 1.8: Spettro di riferimento AM1.5 di "The American Society for Testing and Materials" ASTM G-173.

Un fenomeno importante da considerare è che il potenziale V_{oc} è sempre inferiore al valore del voltaggio equivalente al gap $V_g = E_g/e$ [9]. Tenendo a mente quest'ultima affermazione e l'equazione dell'efficienza (1.5), possiamo intuitivamente affermare che valori migliori di gap per le celle solari sono i valori intermedi 1.1-1.7 eV: valori troppo piccoli del gap , fornirebbero valori troppo piccoli di V_{oc} e di conseguenza di V_m , mentre valori troppo grandi ridurrebbero il valore di J_{sc} e di conseguenza di J_m , risultando in entrambi i casi in una efficienza ridotta. È dunque evidente che il gap energetico costituisca un valore cruciale nello studio di una cella solare fotovoltaica ed in particolare di quanto un materiale sia adatto all'impiego solare.

Poter determinare a priori il valore del gap energetico, mediante calcoli teorici, risulta molto importante come analisi preliminare per selezionare i cristalli più promettenti da sottoporre a test in laboratorio.

Questo lavoro si pone l'obiettivo di studiare, mediante calcoli a primi principi, il valore del gap della perovskite MAPbI₃. Faremo ciò seguendo il lavoro di Umari *et al.*[13], i quali hanno studiato il valore del gap del MAPbI₃ mediante diverse teorie di calcoli a primi principi. Per il nostro scopo ci avvaleremo nel programma VASP (*Vienna ab initio simulation package*).

Capitolo 2

Dall'equazione di Schrödinger alla DFT

In questo capitolo partiremo dall'equazione di Schrödinger a molti corpi e illustreremo le approssimazioni e le considerazioni necessarie per passare da questa ad una teoria a elettroni indipendenti, al fine di formulare l'equazione di Kohn-Sham.

Successivamente presenteremo i teoremi di Hohenberg-Kohn che costituiscono il fondamento teorico della *Density Functional Theory* (DFT) e vedremo come l'equazione di Kohn-Sham rappresenta l'equazione fondamentale di questa teoria. Vedremo poi una rapida generalizzazione della DFT al caso in cui sono considerati gli spin.

Infine mostreremo alcune applicazioni della DFT quali l'analisi strutturale e l'analisi della struttura a bande.

2.1 L'equazione di Kohn-Sham

2.1.1 Equazione di Schrödinger a molti corpi

Lo studio di un sistema a molti corpi consiste nella risoluzione del problema agli autovalori associato all'equazione di Schrödinger a molti corpi, al fine di ricavare la funzione d'onda $\Psi(\mathbf{r})$ e l'autovalore dell'energia E del sistema completo.

Consideriamo ora un cristallo, esso è composto da un reticolo di M nuclei e da N elettroni, i quali interagiscono tra loro mediante interazione coulombiana. L'equazione di

Schrödinger non relativistica completa del sistema è quindi:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi, \quad (2.1)$$

dove gli indici i, j e i relativi \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j sono riferiti agli elettroni, mentre gli indici I, J con \mathbf{R}_I e \mathbf{R}_J sono relativi ai nuclei.

I primi due termini a sinistra rappresentano i termini cinetici di elettroni e nuclei, il terzo termine rappresenta le interazioni coulombiane elettrone-elettrone, il quarto termine rappresenta le interazioni coulombiane nucleo-nucleo e infine il quinto termine rappresenta le interazioni nucleo-elettrone.

Questa equazione, seppur capace di descrivere il sistema nella sua interezza, porta con sé un'enorme difficoltà computazionale. Per comprendere meglio tale aspetto facciamo un esempio. Consideriamo un solido di silicio nella sua struttura a diamante, il volume della sua cella unitaria è $V = a^3/4$ con $a = 5.43\text{Å}$, discretizzando lo spazio rispetto a un $\Delta x = 0.1\text{Å}$ ci ritroviamo con $N_p = V/(\Delta x)^3 \simeq 40000$. Considerando che la cella unitaria contiene 4 elettroni di valenza e 2 core, abbiamo un numero totale di enti quantistici pari a $N + M = 10$, per cui abbiamo la necessità di immagazzinare ed elaborare $N_p^{(N+M)} \simeq 10^{46}$ numeri complessi. Tale quantità di memoria e capacità di calcolo risulta ingestibile per qualunque computer. È pertanto necessario mettere in atto delle approssimazioni per poter maneggiare tale equazione.

Per alleggerire la notazione, da ora in avanti useremo le unità atomiche, con le quali l'hamiltoniana dell'equazione (2.1) risulta

$$H = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (2.2)$$

2.1.2 Approssimazione di Born-Oppenheimer

In un reticolo composto da atomi, la massa dei nuclei è di gran lunga maggiore alla massa degli elettroni, per cui i nuclei hanno un'inerzia molto più grande e dunque, in prima approssimazione, possono essere considerati fermi rispetto agli elettroni.

L'approssimazione di Born-Oppenheimer consiste proprio nello studiare gli elettroni considerando i nuclei congelati, in questo modo scompare il termine cinetico nucleare e l'interazione coulombiana tra i nuclei diventa una semplice costante.

Sotto tale assunzione possiamo scrivere l'energia degli elettroni come

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

e l'equazione di Schrödinger nell'approssimazione di Born-Oppenheimer risulta

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi, \quad (2.3)$$

dove $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ dipende dalle sole coordinate degli elettroni. Per compattezza possiamo definire il potenziale

$$V_n(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \quad (2.4)$$

esso rappresenta il potenziale coulombiano generato dai nuclei che agisce su un elettrone posto nella posizione \mathbf{r} . Usando il potenziale (2.4) l'hamiltoniana di un sistema composto da un singolo elettrone può essere riscritta in modo compatto come

$$H_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

e l'hamiltoniana del sistema con N elettroni risulta la somma di N hamiltoniane (2.5) più un termine di interazione tra gli elettroni

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i H_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.6)$$

2.1.3 Approssimazione di elettroni indipendenti

Come suggerisce il nome l'approssimazione di elettroni indipendente consiste nel considerare gli elettroni come non interagenti tra loro, questo significa trascurare momentaneamente il termine di interazione nell'hamiltoniana (2.6), per cui l'equazione di Schrödinger diventa

$$\sum_i H_0(\mathbf{r}_i)\Psi = E\Psi. \quad (2.7)$$

In questo caso, essendo gli elettroni indipendenti, lo stato totale del sistema risulta il prodotto dei singoli stati degli elettroni:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N). \quad (2.8)$$

Ciascun elettrone rispetta l'equazione di Schrödinger

$$H_0(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

e dunque l'energia totale del sistema risulta

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \quad (2.10)$$

e la densità di carica è semplicemente esprimibile come

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.11)$$

Chiaramente i risultati ottenuti da calcoli sviluppati con questa approssimazione sono estremamente inesatti, poiché la repulsione tra gli elettroni e gli effetti portati dal principio di esclusione di Pauli sono dello stesso ordine di grandezza degli altri termini.

Questa approssimazione seppur brutale è molto utile poiché garantisce una forma molto semplice della funzione d'onda. Per questo motivo si preferisce proseguire mantenendo la funzione d'onda (2.8), e apportando ulteriori modifiche all'hamiltoniana in modo da meglio approssimare i risultati.

2.1.4 Determinante di Slater

Siccome gli elettroni sono fermioni, il principio di esclusione di Pauli prevede che la funzione d'onda debba essere antisimmetrica per lo scambio di due particelle. Questo va in contrasto con la relazione (2.8), ad esempio considerando un sistema di due elettroni, la funzione d'onda prodotto $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ con $\phi_1 \neq \phi_2$, non risulta antisimmetrica per scambio, però ad esempio lo è

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2), \quad (2.12)$$

per la quale vale $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$.

Applicando l'operatore $\hat{H}_0 = H_0(\mathbf{r}_1) + H_0(\mathbf{r}_2)$ alla (2.12), otteniamo $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, ovvero la funzione (2.12) è soluzione dell'equazione di Schrödinger di elettroni indipendenti.

Un modo compatto per scrivere la (2.12) è

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

che è noto come **determinante di Slater**.

Utilizzando i determinanti di Slater è sempre possibile ottenere una funzione d'onda soluzione dell'equazione di Schrödinger di elettroni indipendenti (2.7), che sia anche antisimmetrica per scambio. Quindi rimanendo all'interno del modello di elettroni indipendenti, la densità di carica continua ad essere fornita dalla (2.11).

2.1.5 Approssimazione di campo medio di Hartree

Come anticipato alla fine della sezione 2.1.3, vogliamo reintrodurre all'interno della trattazione il potenziale di interazione coulombiana tra gli elettroni che abbiamo precedentemente trascurato, ma nel fare ciò, non vogliamo abbandonare la forma della funzione d'onda $\Psi(\mathbf{r})$ di particelle indipendenti (2.8).

La densità elettronica nel modello a particelle indipendenti è data dalla (2.11), dall'elettrostatica classica sappiamo che una densità di carica genera un potenziale $\varphi(\mathbf{r})$ secondo l'equazione di Poisson:

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

e l'energia potenziale posseduta da un elettrone immerso in tale campo è data da

$$V_H(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

quest'ultimo prende il nome di **Potenziale di Hartree** e può essere ottenuto mediante l'integrale

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.16)$$

il quale significa che ogni elemento di volume $d\mathbf{r}'$ possiede una carica $dQ = -n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$, la quale genera un potenziale coulombiano al punto \mathbf{r} di valore $dQ/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$.

Riscriviamo l'equazione (2.14) come

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

e aggiungiamo all'equazione (2.9) il nuovo termine

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

Il potenziale di Hartree rappresenta il potenziale medio a cui ciascun elettrone è soggetto, pertanto l'approssimazione appena descritta è un'approssimazione di campo medio.

Le equazioni (2.11), (2.17) e (2.18) compongono un problema che può essere risolto in maniera autoconsistente (vedi sezione 2.2.3).

2.1.6 Equazione di Hartree-Fock

Supponiamo che l'interazione tra gli elettroni non sia forte, possiamo quindi migliorare l'equazione d'onda $\phi_i(\mathbf{r})$ mediante il metodo variazionale.

Vogliamo minimizzare l'energia $E = \langle \Psi | E | \Psi \rangle$ rispetto alla variazione della funzione $\phi_i(\mathbf{r})$, richiedendo che le $\phi_i(\mathbf{r})$ restino ortonormali. Abbiamo

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i} = 0, \quad (2.19)$$

$$\int d\mathbf{r} \phi_i^* \phi_j = \delta_{i,j}. \quad (2.20)$$

La soluzione di tale problema conduce all'**Equazione di Hartree-Fock** (Giustino, 2014 [2])

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

in cui

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_j^{\text{occ.}} \frac{\phi_j(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.22)$$

dove la sommatoria intercorre tra tutti gli stati occupati.

Il potenziale $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ è detto **potenziale di scambio di Fock**, esso ha il problema di essere un potenziale non locale, in quanto, la determinazione del suo contributo in un punto \mathbf{r} , richiede l'integrazione su una variabile spaziale \mathbf{r}' , come mostrato dall'equazione (2.21).

2.1.7 Equazione di Kohn-Sham

Partendo dall'approssimazione di elettroni indipendenti, abbiamo reintrodotta l'interazione coulombiana tra gli elettroni mediante l'equazione di Hartree-Fock (2.21).

Quello che manca da considerare è la correlazione tra gli elettroni. Possiamo presentare la correlazione tra gli elettroni in maniera intuitiva: se la probabilità di trovare un elettrone è alta in una data regione di spazio, la probabilità di trovarne un altro nella medesima regione si deve ridurre per via della repulsione coulombiana. Quest'ultima considerazione significa che $|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 < |\phi(\mathbf{r}_1)\dots\phi(\mathbf{r}_N)|^2$, cioè l'approssimazione di stato prodotto non è accurata.

Come detto in precedenza, piuttosto che modificare la forma estremamente semplice della funzione d'onda di elettroni non interagenti, viene introdotto un ulteriore termine di potenziale chiamato **potenziale di correlazione** indicato con il simbolo V_c .

Inoltre, siccome il potenziale di scambio $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ risulta complicato da gestire, introduciamo una forma modificata $V_x(\mathbf{r})$, che fornisca, per quanto più è possibile, gli stessi contributi di $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ma dipendendo da una sola coordinata.

Alla fine di questa trattazione, l'equazione di Schrödinger risultante è nota come **equazione di Kohn-Sham**:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

I potenziali $V_x(\mathbf{r})$ e $V_c(\mathbf{r})$ non hanno una forma nota, ma nel corso degli ultimi decenni sono stati modellizzati ed approssimati in diversi modi per rendere possibile lo studio dei materiali a primi principi mediante l'equazione di Kohn-Sham.

2.2 La DFT

2.2.1 I teoremi di Hohenberg-Kohn

La DFT si fonda sul contenuto di due teoremi noti come **primo e secondo teorema di Hohenberg-Kohn**.

I teorema

In un sistema di elettroni interagenti, il potenziale esterno $V_{est}(\mathbf{r})$ è un funzionale univoco della densità elettronica dello stato fondamentale $n_0(\mathbf{r})$

$$n_0 \longleftrightarrow V_{est}$$

II teorema

Il funzionale energetico è minimizzato dalla densità elettronica dello stato fondamentale.

Il primo teorema ci garantisce che, dato un sistema di elettroni, se quest'ultimo si trova nello stato fondamentale, la densità elettronica fornisce la forma del potenziale che agisce sul sistema. Tramite il potenziale, possiamo determinare l'hamiltoniana del sistema, dalla quale si determina la funzione d'onda nello stato fondamentale Ψ_0 , che risulta quindi essere essa stessa un funzionale della densità: $\Psi[n_0(\mathbf{r})]$. Dunque un qualunque osservabile associato ad un operatore \hat{O} nello stato fondamentale può essere espresso come funzionale della densità:

$$\langle \hat{O} \rangle_0 = \langle \Psi[n_0(\mathbf{r})] | \hat{O} | \Psi[n_0(\mathbf{r})] \rangle = O_0[n_0(\mathbf{r})], \quad (2.24)$$

ivi compresa l'energia

$$E_0 = F[n_0(\mathbf{r})]. \quad (2.25)$$

Il secondo teorema ci garantisce che l'energia dello stato fondamentale può essere effettivamente calcolata mediante un problema di minimizzazione del funzionale della densità degli stati (2.25).

È importante sottolineare che tali risultati valgono unicamente per lo stato fondamentale e non per gli stati eccitati.

2.2.2 L'equazione di Kohn-Sham nella DFT

I teoremi di Kohn-Sham garantiscono che l'energia dello stato fondamentale è un funzionale della densità elettronica, tuttavia questi non forniscono alcuna informazione sulla forma di tale funzionale, che è tuttora sconosciuta.

È possibile però aggirare il problema tramite una serie di considerazioni.

Partendo dall'hamiltoniana dell'approssimazione di Born-Oppenheimer (2.6), introduciamo i seguenti operatori:

$$\hat{T} = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2}, \quad (2.26)$$

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.27)$$

L'energia del sistema sempre in riferimento all'hamiltoniana (2.6) è data da

$$E = \langle \Psi | \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle. \quad (2.28)$$

Il primo termine può essere riscritto usando l'espressione:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2, \quad (2.29)$$

ottenendo

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle, \quad (2.30)$$

così facendo notiamo che il primo termine dipende esplicitamente da $n(\mathbf{r})$ e per il primo teorema di Hohenberg-Kohn, sappiamo che il secondo ne deve dipendere implicitamente. L'approccio di Kohn-Sham consiste nel passare al modello di elettroni indipendenti e dividere il termine ignoto in tre contributi: cinetico, coulombiano ed un terzo termine che contiene la differenza di energia rispetto all'approssimazione a elettroni indipendenti

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^* \mathbf{r} \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n], \quad (2.31)$$

dove E_{xc} è nota come **energia di scambio e correlazione** e non possiede una forma nota. Essendo passati ad un modello di elettroni indipendenti, la funzione d'onda con cui dovremo lavorare si trova nella forma semplificata di un determinante di Slater visto nella sezione 2.1.4.

Dal secondo teorema di Hohenberg-Kohn sappiamo che la densità elettronica dello stato fondamentale n_0 è la funzione che minimizza il funzionale $E = F[n]$, questa proprietà è detta **principio variazionale di Hohenberg-Kohn** ed è espressa da

$$\left. \frac{\delta F}{\delta n} \right|_{n_0} = 0. \quad (2.32)$$

Partendo da questo principio variazionale e richiedendo l'ortonormalità delle funzioni ϕ_i si ricava per ciascuna ϕ_i un'equazione di Kohn-Sham (2.23) vista in precedenza (Giustino, 2014 [2])

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

dove V_{xc} è il **potenziale di scambio e correlazione** che è dato da

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})}, \quad (2.34)$$

in cui ricordiamo che E_{xc} ha forma ignota.

In realtà il potenziale (2.34) è determinabile analiticamente se la densità elettronica è costante, ossia nel caso di un gas uniforme di elettroni. Una delle approssimazioni che viene messa in campo, detta LDA (*Local Density Approximation*), consiste nell'assumere la densità localmente costante e calcolare il potenziale V_{xc} come

$$V_{xc}(\mathbf{r}) \approx \left. \frac{\delta E_{xc}^{unif.}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})}. \quad (2.35)$$

Esistono approssimazioni molto più accurate di questa che tengono in considerazione più informazioni oltre alla densità locale. In particolare è possibile considerare il gradiente di densità $\nabla n(\mathbf{r})$, in questo caso si parla di approssimazioni GGA (*General Gradient Approximation*). Di questa famiglia un'approssimazione molto diffusa è la PBE (funzionale di Perdew-Burke-Ernzerhof).

Esplorare questo tipo di approssimazioni, così come le approssimazioni più avanzate, esula dal nostro scopo, ci basti sapere che sono di estrema importanza per i calcoli DFT e che per i calcoli del capitolo 4 andremo ad utilizzare i potenziali PBE.

2.2.3 Calcolo auto-consistente

Infine mettendo insieme tutto quello che abbiamo ricavato fino ad ora nelle sezioni 2.1 e 2.2, otteniamo il set di equazioni

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.36)$$

$$V_{tot} = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

$$V_n = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \quad (2.38)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (2.39)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}(\mathbf{r}), \quad (2.40)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.41)$$

Una volta fissata la posizione dei nuclei, come previsto dall'approssimazione di Born-Oppenheimer, l'equazione agli autovalori (2.36) può essere risolta conoscendo il valore del potenziale V_{tot} (2.37), che si ottiene tramite le equazioni (2.38), (2.39) e (2.40), le quali a loro volta dipendono dalla densità elettronica (2.41), che viene calcolata mediante la conoscenza delle autofunzioni ϕ_i soluzioni della prima equazione (2.36).

Le equazioni elencate sopra sono quindi tutte collegate tra di loro, nel senso in cui se usiamo le soluzioni ϕ_i della (2.36) per calcolare la densità di carica (2.41) e quindi i potenziali (2.38), (2.39) e (2.40), dobbiamo ottenere un V_{tot} che, se reinserito nella (2.36), deve restituire le autofunzioni ϕ_i di partenza.

Questo tipo di problema è detto **problema autoconsistente** e deve essere risolto iterativamente. Normalmente si procede tramite un *guess* iniziale della densità di carica $n^{(0)}$ (tipicamente la somma delle densità di carica degli atomi isolati), con il quale vengono calcolate le autofunzioni di ordine zero $\phi_i^{(0)}$ che vengono utilizzate per calcolare la densità di carica al primo *step* $n^{(1)}$, con la quale vengono determinate le autofunzioni $\phi_i^{(1)}$. Tale procedura viene ripetuta fino a che un determinato criterio di convergenza non viene soddisfatto. Una volta ottenute le autofunzioni ϕ_i e gli autovalori ε_i , viene calcolata l'energia dello stato fondamentale come semplice somma $E = \sum_i \varepsilon_i$. Il processo è descritto schematicamente nella figura 2.2.3.

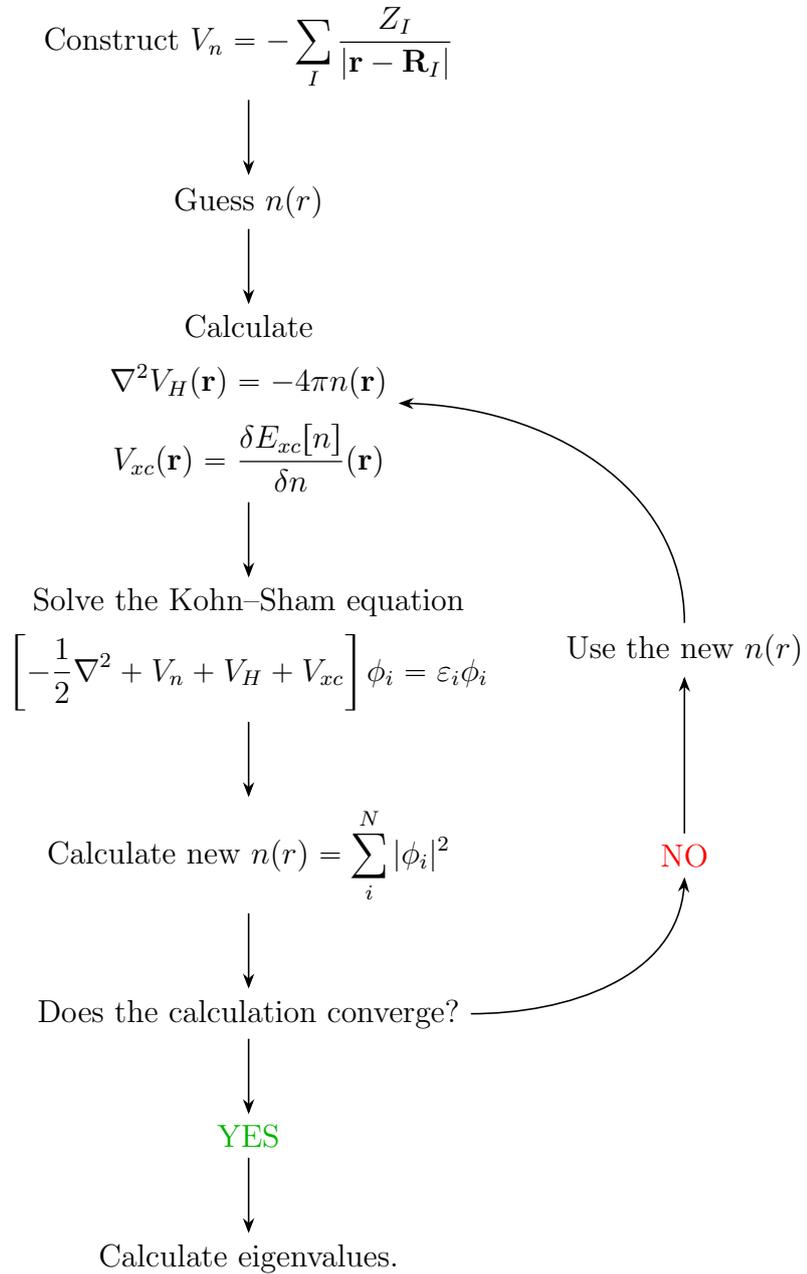


Figura 2.1: Rappresentazione schematica della risoluzione del problema autoconsistente dato dalle equazioni (2.36)-(2.41).

2.3 La spin-DFT

2.3.1 Elettroni dotati di spin

Nel momento in cui vogliamo tenere in considerazione lo spin dell'elettrone, in aggiunta ai gradi di libertà orbitali, dobbiamo considerare un grado di libertà interno a due valori chiamato **grado di libertà spinoriale**. In termini pratici, l'elettrone dotato di spin non è più descritto da una sola funzione d'onda ma da due, corrispondenti ai due autovalori $\pm\hbar/2$ che può acquisire lo spin lungo la direzione $\hat{\mathbf{z}}$.

In questo caso, la notazione più naturale è rappresentare la funzione d'onda dell'elettrone come un vettore bidimensionale chiamato **spinore**:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}) \\ \psi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.42)$$

dove la base è formata dai vettori

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.43)$$

i quali rappresentano rispettivamente le autofunzioni con spin $+\hbar/2$ e $-\hbar/2$ lungo $\hat{\mathbf{z}}$. Possiamo scrivere in modo compatto $\Psi(\mathbf{r})$ come

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r})\chi_{\uparrow} + \psi_2(\mathbf{r})\chi_{\downarrow}. \quad (2.44)$$

L'introduzione dello spin ci permette di scrivere l'equazione di Schrödinger in presenza di un campo magnetico esterno, che assume la forma

$$\left[\frac{1}{2m_e c} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\varphi + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \Psi = E\Psi, \quad (2.45)$$

dove φ e \mathbf{A} sono rispettivamente il potenziale scalare e vettore, $\mu_B = e\hbar/2m_e$ è il magnetone di Bohr e $\boldsymbol{\sigma}$ è il vettore di Pauli definito come

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \mathbf{u}_x + \sigma_y \mathbf{u}_y + \sigma_z \mathbf{u}_z \quad (2.46)$$

in cui σ_x , σ_y e σ_z sono le matrici di Pauli.

L'equazione (2.45) può essere riscritta utilizzando l'operatore di spin

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \quad (2.47)$$

risultando

$$\left[\frac{1}{2m_e c} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\varphi + \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \right] \Psi = E\Psi, \quad (2.48)$$

chiamata comunemente **equazione di Pauli**. È importante sottolineare che le equazioni (2.45) e (2.48) rappresentano in realtà due equazioni, ciascuna per ogni componente del vettore Ψ .

Vediamo ora come poter ricavare le quantità di nostro interesse nel caso di un elettrone dotato di spin.

Densità elettronica

La densità elettronica si ottiene, come sempre, come modulo quadro della funzione d'onda, la differenza è che in questo caso il modulo quadro è di un vettore:

$$n(\mathbf{r}) = \Psi^\dagger \Psi = |\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2. \quad (2.49)$$

Valore medio di un osservabile

In questo caso il prodotto braket indica il prodotto tra matrici e l'integrazione sullo spazio, pertanto si ha

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger \hat{A} \Psi. \quad (2.50)$$

Densità di spin

La densità di spin è una quantità vettoriale definita come

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \Psi^\dagger \mathbf{S} \Psi, \quad (2.51)$$

a cui è associato un momento magnetico di spin

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{s}(\mathbf{r}). \quad (2.52)$$

Queste due formule ci permettono di interpretare l'elettrone come una distribuzione non solo di carica, ma anche di spin, e pertanto di momento magnetico.

Dalla definizione (2.51), usando la (2.47), abbiamo

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \end{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad (2.53)$$

da cui usando la (2.46) possiamo determinare facilmente le tre componenti della densità di spin, che risultano

$$s_x(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2} 2\text{Re}[\psi_1^* \psi_2], \quad (2.54)$$

$$s_y(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2} 2\text{Im}[\psi_1^* \psi_2], \quad (2.55)$$

$$s_z(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2} [|\psi_1|^2 - |\psi_2|^2]. \quad (2.56)$$

Prima di concludere vorremmo precisare che lo spin deriva direttamente dalla trattazione relativistica della meccanica quantistica e pertanto i suoi effetti sono tanto più influenti quanto più ci troviamo in condizioni tali da non poter trascurare la relatività ristretta, cioè più ci avviciniamo al nucleo e più questo nucleo è massivo.

2.3.2 Utilizzo degli spin nella DFT

L'estensione della DFT al caso in cui vogliamo considerare anche lo spin degli elettroni, passa attraverso l'estensione dei teoremi di Hohenberg-Kohn. Nel caso dotato di spin il funzionale dell'energia diventa un funzionale sia della densità elettronica, sia della densità di spin:

$$E = G[n(\mathbf{r}), \mathbf{s}(\mathbf{r})], \quad (2.57)$$

in cui $n(\mathbf{r})$ e $\mathbf{s}(\mathbf{r})$, sono calcolati tramite (2.49) e (2.51) come

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i^\dagger \Psi_i, \quad (2.58)$$

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i^\dagger \mathbf{S} \Psi_i, \quad (2.59)$$

in cui le sommatorie corrono sugli N stati a minore energia e Ψ_i sono spinori

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \psi_{i,1}(\mathbf{r})\chi_\uparrow + \psi_{i,2}(\mathbf{r})\chi_\downarrow. \quad (2.60)$$

Normalmente $n(\mathbf{r})$ e $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ sono rappresentate tramite una matrice detta **matrice densità** definita come

$$n_{\alpha\beta} = \sum_i \phi_{i,\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{i,\beta}(\mathbf{r}) \quad \text{con } \alpha, \beta = 1, 2 \quad (2.61)$$

tramite la quale risulta

$$n(\mathbf{r}) = \sum_\alpha n_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}), \quad (2.62)$$

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha,\beta} n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta}, \quad (2.63)$$

dove $\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta}$, indica l'elemento (α, β) di ciascuna matrice di Pauli.

Pertanto il nuovo funzionale che dobbiamo minimizzare è

$$E = [n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})], \quad (2.64)$$

e quindi il principio variazionale di Hohenberg-Kohn è espresso come

$$\left. \frac{\delta G[n_{\alpha\beta}]}{\delta n_{\alpha\beta}} \right|_{n_{\alpha\beta}^0} = 0, \quad (2.65)$$

in cui $n_{\alpha\beta}^0$ indica la matrice densità calcolata nello stato fondamentale.

Infine l'equazione di Kohn-Sham per un sistema di elettroni dotati di spin diventa

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_{\beta} v_{\alpha\beta}^{xc}(\mathbf{r}) \phi_{i,\beta}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}), \quad (2.66)$$

in cui $\alpha = 1, 2$ e il potenziale di scambio e correlazione è dato da

$$v_{\alpha\beta}^{xc} = \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_{\alpha\beta}} \right|_{n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})}. \quad (2.67)$$

2.4 Applicazioni della DFT allo studio dei materiali

2.4.1 Struttura all'equilibrio dei materiali

La struttura di equilibrio di un materiale corrisponde alla situazione in cui le forze che agiscono sui nuclei sono nulle. Per poterla determinare è necessario determinare le forze in gioco che agiscono su ciascun nucleo e successivamente calcolare le coordinate dei nuclei che minimizzano tali forze.

Dobbiamo quindi reintrodurre i nuclei nella trattazione, lo facciamo riproponendo le stesse considerazioni fatte nel paragrafo 2.1.2: per via della grande massa, i nuclei posseggono un rapporto di energia cinetica su energia potenziale molto più basso rispetto agli elettroni. Questo ci consente di separare l'hamiltoniana in un termine relativo agli elettroni e uno relativo ai nuclei, in questo modo la configurazione dei nuclei diventa un parametro da cui dipende l'energia degli elettroni.

Le considerazioni appena fatte suggeriscono di scrivere la funzione d'onda totale come prodotto:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \chi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.68)$$

dove il pedice \mathbf{R} specifica che la funzione d'onda elettronica dipende dalla configurazione nucleare.

A questo punto richiamiamo l'equazione di Schrödinger (2.3) per gli elettroni

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi_{\mathbf{R}} = E_{el}^{(\mathbf{R})} \Psi_{\mathbf{R}}, \quad (2.69)$$

dove l'apice \mathbf{R} indica che l'energia, come la funzione d'onda, dipende dalle coordinate nucleari: $E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$.

Ora se inseriamo la (2.68) e la (2.69) nell'equazione di Schrödinger a molti corpi (2.1) otteniamo

$$E_{el}^{(\mathbf{R})} \Psi_{\mathbf{R}} \chi + \left[-\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi_{\mathbf{R}} \chi = E_{tot} \Psi_{\mathbf{R}} \chi, \quad (2.70)$$

moltiplicando entrambi i lati per $\Psi_{\mathbf{R}}^*$ e integrando per $d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N$ otteniamo

$$\left[-\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \right] \chi = E_{tot} \chi, \quad (2.71)$$

secondo questa ultima equazione l'energia totale degli elettroni $E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ agisce come un potenziale efficace sui nuclei.

Forze atomiche

In riferimento all'equazione (2.71), l'hamiltoniana dei nuclei è

$$\hat{H}_{nuclei} = -\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.72)$$

dove

$$U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (2.73)$$

Il problema può essere ulteriormente semplificato considerando che la funzione d'onda dei nuclei è molto più localizzata della funzione d'onda degli elettroni, come mostrato in figura 2.2, dunque possiamo assumere che i nuclei si comportino come particelle classiche. Tale approssimazione risulta essere accurata per tutti i nuclei, salvo quelli più leggeri. Dunque possiamo calcolare l'energia che agisce sui nuclei partendo dall'hamiltoniana (2.72) con la formula classica

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (2.74)$$

ad essa può essere applicata la considerazione classica ben nota: le forze agenti sui nuclei sono nulle nei punti stazionari del potenziale U .

Rilassamento strutturale all'equilibrio

Per poter ottenere la struttura di un materiale all'equilibrio è necessario implementare un metodo che permetta di trovare il minimo della superficie potenziale $U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$. Un metodo concettualmente semplice ma molto efficace è detto **dinamica molecolare smorzata** (*damped molecular dynamic*). Per spiegarne il funzionamento consideriamo il caso semplice di una particella di massa m , confinata in uno spazio 1D, soggetta ad un potenziale $U(x)$. Il moto della particella è dato dalla risoluzione dell'equazione di Newton

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x}. \quad (2.75)$$

Se posizioniamo la particella in un punto diverso dal punto di equilibrio, questa inizierà ad oscillare intorno a quest'ultimo. Un modo per far sì che questa sia guidata al punto

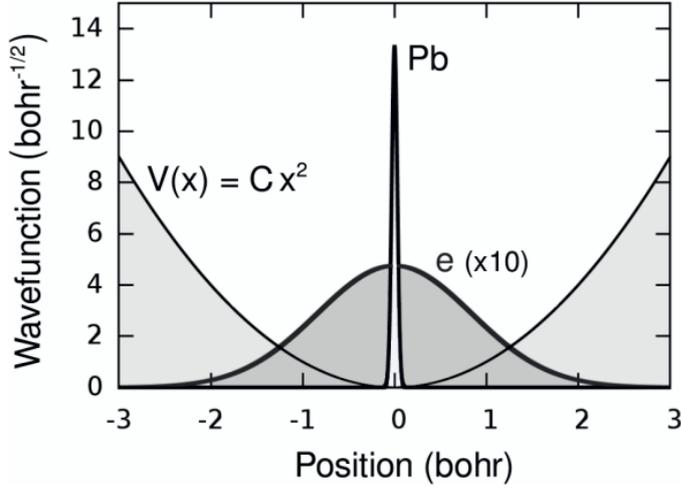


Figura 2.2: Immagine tratta da Giustino [2]. Funzione d'onda nello stato fondamentale di un elettrone (e) e di un nucleo di Piombo (Pb) immersi in un potenziale parabolico $V(x) = Cx^2$. Si noti come per via della massa maggiore del nucleo, la sua funzione d'onda è localizzata in una regione molto più ristretta rispetto all'elettrone.

di equilibrio è inserire nella (2.75) un termine che dissipa energia come ad esempio un termine di attrito viscoso:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{2m}{\tau} \frac{dx}{dt}, \quad (2.76)$$

la cui soluzione è

$$x(t) = x_o \left[\cos(\omega t) + \frac{\sin(\omega t)}{\omega \tau} \right] e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.77)$$

con

$$\omega^2 = \frac{2C}{M} - \frac{1}{\tau}. \quad (2.78)$$

Siccome la dinamica presenta un decadimento esponenziale, la particella si troverà molto vicino al punto di equilibrio dopo poche oscillazioni.

La risoluzione della (2.76) a livello pratico è fatta discretizzando l'equazione di Newton definendo $t_i = i\Delta t$ con $i = 0, 1, 2, \dots$, quindi approssimando le derivate con differenze finite

$$m \frac{x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1}}{\Delta t^2} = F(x_i) - \frac{2m}{\tau} \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2\Delta t}. \quad (2.79)$$

Questo metodo di risoluzione è di solito chiamato **algoritmo di Verlet**. I termini della (2.79) possono essere raggruppati in modo da esprimere la posizione x_{i+1} al tempo t_{i+1} in funzione della posizione e della forza allo *step* precedente

$$x_{i+1} = \frac{2}{1+\eta} x_i - \frac{1-\eta}{1+\eta} x_{i-1} + \frac{k}{1+\eta} F(x_i), \quad (2.80)$$

dove $\eta = \frac{\Delta t}{\tau}$ è il parametro di frizione e $k = \frac{\Delta t^2}{m}$ è il passo temporale.

Utilizzando una configurazione iniziale x_0 nella (2.80) è possibile calcolare una successione di configurazioni x_0, x_1, x_2, \dots che converge alla configurazione di minimo del potenziale. È possibile, inoltre, modificare i valori di η e k in modo da ridurre gli *steps* per ottenere una buona convergenza.

2.4.2 La struttura a bande

Come abbiamo visto, dato un sistema di elettroni, la DFT permette di calcolare l'energia totale E e la densità elettronica $n(\mathbf{r})$ dello stato fondamentale, però non fornisce alcun significato fisico agli autovalori e alle autofunzioni di Kohn-Sham.

È possibile indagare il significato di questi ultimi mediante un approccio basato sulla teoria dei campi quantizzati. Noi però andremo a seguire un approccio meno rigoroso [2]. Partendo dall'energia della DFT:

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n], \quad (2.81)$$

sostituendovi l'equazione della densità elettronica (2.11), otteniamo

$$E = \sum_i f_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \phi_i(\mathbf{r}) + E_{xc}[n], \quad (2.82)$$

dove f_i è la funzione dell'occupazione

$$f_i = \begin{cases} 0 & \text{se } \phi_i \text{ non è occupato} \\ 1 & \text{se } \phi_i \text{ è occupato} \end{cases}$$

Notiamo che nella (2.82) l'integrale all'interno della parentesi quadra coincide con $\frac{1}{2}V_H$ visto nell'equazione (2.16), possiamo fare comparire V_{tot} sommando e sottraendo la quantità $V_{xc} + \frac{1}{2}V_H$:

$$E = \sum_i f_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2}V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] + E_{xc}[n] \quad (2.83)$$

riconosciamo nella prima parentesi l'hamiltoniana di Kohn-Sham dell'equazione (2.36). Infine possiamo riscrivere l'equazione dell'energia come

$$E = \sum_i f_i \varepsilon_i - \left[E_H + \int d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) - E_{xc} \right]. \quad (2.84)$$

Partendo da quest'ultima equazione, se calcoliamo la derivata parziale rispetto alla funzione di occupazione, otteniamo

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \varepsilon_i. \quad (2.85)$$

A questo punto consideriamo un sistema con N elettroni, indichiamo la sua energia con E_N . Aggiungendo al sistema un elettrone nello stato ϕ_i precedentemente non occupato, otteniamo uno stato con $N + 1$ elettroni, indichiamo la sua energia come $E_{N+1,i}$. La differenza di energia tra i due stati può essere espressa come integrale della equazione (2.85)

$$E_{N+1,i} - E_N = \int_0^1 df_i \frac{\partial E}{\partial f_i} = \int_0^1 df_i \varepsilon_i. \quad (2.86)$$

Intuitivamente, l'integrale può essere visto come la somma delle differenze di energia dovute all'aggiunta di una frazione infinitesima df_i di un elettrone nello stato i .

L'aspetto delicato della (2.86) è che un cambiamento delle occupazioni f_i induce un cambiamento negli autovalori ε_i , questo perché l'aggiunta di un elettrone modifica la distribuzione di carica $n(\mathbf{r})$ e quindi modifica il potenziale V_{tot} dell'equazione di Kohn-Sham.

Possiamo quindi considerare l'integrale (2.86) solo come prima approssimazione della differenza di energia tra due stati, possiamo scrivere

$$E_{N+1,i} - E_N \simeq \varepsilon_i. \quad (2.87)$$

Tale approssimazione può risultare tanto più corretta quanto maggiore è il numero di elettroni che stiamo considerando poiché l'aggiunta di un elettrone tenderà a incidere di meno sulla distribuzione di carica.

In conclusione questo risultato afferma che ogni volta che aggiungiamo un elettrone al sistema, l'energia totale di questo aumenta di una quantità approssimativamente corrispondente all'autovalore di Kohn-Sham dell'elettrone aggiunto.

È importante sottolineare che le energie degli stati eccitati, calcolate utilizzando la DFT, devono essere trattate con raziocinio poiché non vi è alcuna garanzia che l'equazione (2.87) sia una approssimazione accurata.

Il problema del *gap* DFT

Uno dei più grandi limiti della DFT è sottostimare il *gap* energetico dei semiconduttori e degli isolanti.

Cerchiamo di mostrare a grandi linee da dove sorge tale problema [2].

Il *gap* che si ottiene dal calcolo DFT è dato da

$$E_g^{KS} = \varepsilon_{CBM} - \varepsilon_{VBM}, \quad (2.88)$$

dove ε_{CBM} e ε_{VBM} sono rispettivamente l'autovalore minore della banda di conduzione (*Conduction Band Minimum*) e l'autovalore maggiore della banda di valenza (*Valence Band Maximum*) e l'apice *KS* indica che il *gap* è stato calcolato mediante gli autovalori di Kohn-Sham.

Esprimiamo ε_{CBM} e ε_{VBM} in termini dell'energia totale :

$$\begin{aligned} E_{N+1} &\simeq E_N + \varepsilon_{CBM}, \\ E_{N-1} &\simeq E_N - \varepsilon_{VBM}, \end{aligned} \quad (2.89)$$

dove il simbolo ' \simeq ' deriva dal fatto che la (2.87) non è una relazione esatta. Unendo (2.88) e (2.89) otteniamo

$$E_g^{KS} \simeq (E_{N-1} - E_N) - (E_N + E_{N+1}), \quad (2.90)$$

in cui la prima parentesi corrisponde al **potenziale di ionizzazione** e la seconda alla **affinità elettronica**. Queste due quantità possono essere misurate sperimentalmente con precisione e alla misura è associata l'energia E_g^{qp} , che prende il nome di **gap energetico di quasiparticella**.

Si ha che la relazione

$$E_g^{KS} \simeq E_g^{qp} \quad (2.91)$$

è una relazione approssimata che non garantisce che E_g^{KS} possa predire in maniera accurata la reale energia di *gap* E_g^{qp} .

Se abbiamo un solido che possiede un'elevata densità di elettroni di valenza (ad esempio il Si possiede $2 \cdot 10^{20}$ elettroni di valenza al mm^3) aggiungere un elettrone modifica di poco la densità di carica. Partendo dall'energia totale (2.84), inserendola nella (2.90), facendo il limite $\Delta n \rightarrow 0$ si ottiene [2]:

$$\lim_{\Delta n \rightarrow 0} E_g^{KS} = E_g^{qp} + \Delta_{xc}, \quad (2.92)$$

dove l'*offset* energetico Δ_{xc} è dato da

$$\Delta_{xc} = \lim_{\Delta n \rightarrow 0} V_{xc}[n + \Delta n] - V_{xc}[n - \Delta n]. \quad (2.93)$$

Il significato della (2.92) è che il *gap* calcolato con l'equazione di Kohn-Sham differisce dal *gap* reale delle quasiparticelle di una quantità Δ_{xc} . L'equazione (2.93) mostra che il reale potenziale V_{xc} deve presentare una discontinuità, però esso viene costruito come funzione continua della densità, pertanto non è in grado di descrivere tale discontinuità. In sintesi, il problema della DFT di sottostimare il *gap* energetico è dovuto alla determinazione del potenziale di scambio e correlazione.

Capitolo 3

Implementazione

In questo capitolo andremo ad esplorare i metodi di implementazione della risoluzione delle equazioni di Kohn-Sham adottati da molti programmi nello studio dei materiali, in particolare da VASP, programma da noi utilizzato.

Vedremo come impostare il problema agli autovalori per l'equazione di Kohn-Sham, indagheremo alcune caratteristiche della base di onde piane. Infine mostreremo i due metodi di risoluzione dell'equazione di Kohn-Sham per la spin-DFT

3.1 Il problema agli autovalori

Data l'equazione di Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

se fissata una base $\{\phi_{i,n}\}_n$, essa può essere risolta come un problema di diagonalizzazione le cui incognite sono i coefficienti $c_{i,n}$ dei componenti della base:

$$\begin{pmatrix} \langle \phi_{i,1} | H | \phi_{i,1} \rangle & \langle \phi_{i,1} | H | \phi_{i,2} \rangle & \dots & \langle \phi_{i,1} | H | \phi_{i,n} \rangle \\ \langle \phi_{i,2} | H | \phi_{i,1} \rangle & \langle \phi_{i,2} | H | \phi_{i,2} \rangle & \dots & \langle \phi_{i,2} | H | \phi_{i,n} \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \phi_{i,n} | H | \phi_{i,1} \rangle & \langle \phi_{i,n} | H | \phi_{i,2} \rangle & \dots & \langle \phi_{i,n} | H | \phi_{i,n} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i,1} \\ c_{i,2} \\ \vdots \\ c_{i,n} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} c_{i,1} \\ c_{i,2} \\ \vdots \\ c_{i,n} \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Prima di passare alla diagonalizzazione è necessario determinare $N^2/2 - N$ integrali del tipo $\langle \phi_{i,n} | H | \phi_{i,m} \rangle$. Il dominio in cui sono definite le funzioni d'onda e pertanto il dominio in cui sono calcolati i suddetti integrali, è detta **cella computazionale**. Ad esempio se le ϕ_i sono definite nello spazio reale la cella computazionale coincide con una cella unitaria del cristallo.

3.2 Espansione in onde piane

Nel caso di un solido cristallino, è possibile sfruttare le proprietà di periodicità del cristallo per semplificarne la risoluzione del problema (3.2). I solidi presentano la proprietà di essere invarianti per le traslazioni definite dai **vettori del reticolo**

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (3.3)$$

dove n_1, n_2 e n_3 sono numeri interi e $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 sono i **vettori primitivi del reticolo**, questi ultimi definiscono la cella unitaria più piccola detta **cella primitiva**.

A questo punto possiamo introdurre uno dei risultati più importanti nello studio dei solidi: il **teorema di Bloch**, il quale afferma che, all'interno di un solido la funzione d'onda deve essere espressa nella forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.4)$$

dove \mathbf{k} è un vettore d'onda e $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ è una funzione che deve possedere la stessa periodicità del reticolo:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.5)$$

La periodicità della funzione $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, permette di svilupparla in serie di Fourier, come sommatoria di particolari onde piane:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.6)$$

dove i coefficienti $c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ sono i coefficienti da determinare visti nella (3.2), mentre, i vettori \mathbf{G} sono specifici vettori detti **vettori del reticolo reciproco**.

Il reticolo reciproco di un cristallo non è altro che un reticolo definito in uno spazio matematico, costruito a partire dal reticolo dello spazio reale. Dati i vettori del reticolo reale dell'equazione (3.3), definiamo i **vettori primitivi del reticolo reciproco** come

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}, \quad (3.7)$$

da notare che sono permutazioni cicliche tra loro. Risulta inoltre

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (3.8)$$

Sono poi definiti i vettori del reticolo reciproco in analogia con quanto accade con i vettori del reticolo reale come

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad (3.9)$$

dove m_1, m_2 e m_3 sono interi. Usando le (3.8) e (3.9) è facile verificare la (3.5).

Inoltre dalla (3.8) risulta

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (3.10)$$

cioè una traslazione di \mathbf{R} equivale all'aggiunta di una fase alla funzione d'onda. Questo risultato garantisce di poter risolvere l'equazione (3.1) solo all'interno della cella primitiva del cristallo.

Facendo comparire il numero quantico n che identifica la banda energetica, la funzione d'onda presenta quindi la forma:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.11)$$

questo corrisponde ad uno sviluppo in serie di Fourier a cui in meccanica quantistica ci si riferisce solitamente come **sviluppo in base di onde piane**.

In linea di principio la sommatoria (3.11) presenta infiniti termini \mathbf{G} , chiaramente fare calcoli con una base infinita è impossibile, per cui si deve decidere un criterio per limitare il numero di elementi della base. Per questo scopo viene definita un'energia detta *cutoff*, che rappresenti il limite superiore di energia che le onde piane della base possono possedere. Pertanto si ha il vincolo

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}| < E_{cut} \quad (3.12)$$

e l'espansione in onde piane diventa

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx \sum_{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| < 2E_{cut}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.13)$$

Il valore del *cutoff* è molto importante per i calcoli DFT, in quanto non solo influenza la precisione del risultato ma anche il tempo computazionale richiesto: all'aumentare della frequenza le onde diventano sempre più complesse da integrare. Per questo motivo, nello studio dell'ottimizzazione di un programma, vi è molto interesse alla minimizzazione del *cutoff*. VASP possiede un valore consigliato di *cutoff* per ciascun atomo, il programma di default imposta E_{cut} al massimo valore degli atomi utilizzati nel calcolo.

3.3 Gli pseudo potenziali PAW

All'interno di un cristallo gli elettroni sono soggetti ai potenziali coulombiani dei nuclei. Il potenziale coulombiano come ben noto è nella forma $1/r$, pertanto è singolare nell'origine e risulta molto intenso nei pressi di quest'ultima. Questo fenomeno fa sì che più ci si avvicina al nucleo, più gli elettroni acquistano energia, dunque le funzioni d'onda devono risultare più oscillanti e pertanto necessitare di una base di onde piane più grande con termini anche ad alta energia.

Chiaramente la necessità di utilizzare un numero maggiore di elementi della base di onde piane, assieme alla maggiore difficoltà nel calcolare funzioni ad alta oscillazione, farebbero

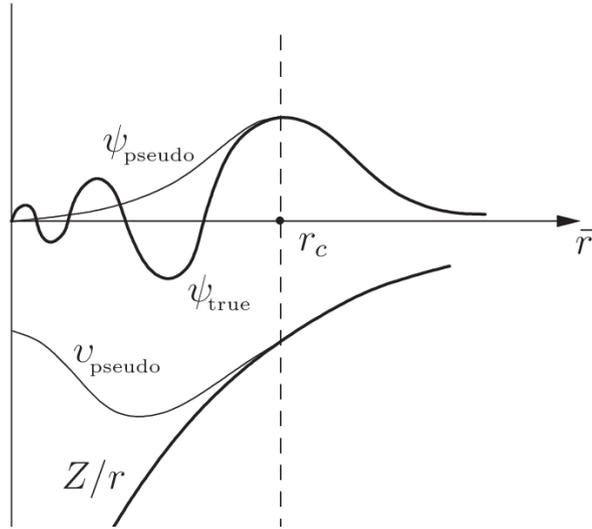


Figura 3.1: Esempio di uno pseudo potenziale e pseudo funzione d'onda.

si che il calcolo richieda enormi risorse computazionali, pertanto si decide di intervenire facendo alcune considerazioni.

Prima di tutto dobbiamo considerare che possiamo suddividere gli elettroni in elettroni di core e elettroni di valenza. Questi ultimi risultano molto più delocalizzati dal nucleo rispetto agli elettroni di core. Inoltre, per via della loro maggiore distanza dal nucleo, sono proprio gli elettroni di valenza a dare il maggiore contributo ai legami interatomici, pertanto questi ultimi sono gli elettroni più importanti da considerare nello studio di una molecola o di un cristallo.

Il metodo PAW (*Projected Augmented Wave Method*) utilizzato da VASP, si basa proprio nel considerare gli elettroni del core fissi esattamente come i nuclei e descrivere gli elettroni di valenza come soggetti ad un potenziale che riproduce l'andamento reale $1/r$ ad alte distanze dal nucleo, mentre nelle vicinanze del nucleo ha un andamento modificato non singolare, questi potenziali sono chiamati pseudo potenziali.

Nel metodo PAW, le funzioni d'onda $\tilde{\psi}_i$, prendono il nome di pseudo funzioni d'onda e risultano uguali alle funzioni d'onda ψ_i di Kohn-Sham per valori di distanza dal nucleo superiori ad una opportuna distanza r_c , mentre all'interno della cosiddetta *augmented sphere*, cioè per $r < r_c$, risultano modificate in modo tale da non presentare un andamento oscillante. Questo significa che le pseudo funzioni $\tilde{\psi}_i$ e il loro modulo quadro non hanno alcun valore fisico per $r < r_c$. Una rappresentazione dell'andamento di pseudo funzioni e pseudo potenziali è visibile in figura 3.1.

Utilizzare questo tipo di potenziali, permette di ottenere buoni risultati utilizzando molti meno elementi nella base di onde piane, solitamente è sufficiente un *cutoff* nel range $200 - 400 \text{ eV}$.

3.4 Spin-DFT, calcoli collineari e non collineari

Nella sezione 2.3.1 abbiamo fatto una panoramica dell'introduzione degli spin nell'equazione di Khon-Sham. Solitamente si indicano i calcoli senza spin con la sigla SR-DFT (*Scalar Relativistic*) mentre vi si riferisce ai calcoli con spin con la sigla spin-DFT. A livello pratico, i calcoli spin-DFT possono essere eseguiti in due modi differenti: collinearmente e non collinearmente.

Un **calcolo collineare** assume che la densità di spin $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ possa essere orientata solo lungo una direzione, solitamente lungo $\hat{\mathbf{z}}$, in modo tale che lo spinore di un elettrone sia nella forma

$$\Psi_{i,\uparrow} = \begin{pmatrix} \psi_{i,\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{oppure} \quad \Psi_{i,\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{i,\downarrow} \end{pmatrix}.$$

In un calcolo non collineare la densità di spin è semplicemente rappresentata come:

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = s_z(\mathbf{r}) s\hat{\mathbf{z}} = \frac{\hbar}{2} \sum_i [|\psi_{i,\uparrow}|^2 - |\psi_{i,\downarrow}|^2] \hat{\mathbf{z}} \quad (3.14)$$

e la densità elettronica è data da

$$n(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r}), \quad (3.15)$$

dove

$$n_\uparrow(\mathbf{r}) = \sum_{i,\uparrow} |\phi_{i,\uparrow}|^2 \quad n_\downarrow(\mathbf{r}) = \sum_{i,\downarrow} |\phi_{i,\downarrow}|^2.$$

Un **calcolo non collineare** rappresenta il caso più generale in cui la densità elettronica può assumere qualunque direzione nello spazio spinoriale cioè lo spinore assume la forma generale vista in precedenza

$$\Psi_i = \begin{pmatrix} \psi_{i,\uparrow} \\ \psi_{i,\downarrow} \end{pmatrix}.$$

Per capire quali sono le differenze in termini di risorse computazionali richieste, basti pensare che in un calcolo DFT senza spin, una singola funzione d'onda descrive lo stato di due elettroni, in un calcolo spin-DFT collineare, per ogni elettrone serve una funzione d'onda, ed infine per un calcolo spin-DFT non collineare, per ogni elettrone servono due funzioni d'onda.

Chiaramente un calcolo non collineare risulta fornire soluzioni più accurate ed è necessario se si vogliono includere correttamente gli effetti dovuti all'accoppiamento spin-orbita.

Capitolo 4

Risultati

In questo capitolo mostreremo e discuteremo i risultati ottenuti dai calcoli fatti con VASP. I calcoli sono stati eseguiti per replicare i risultati ottenuti da Umari *et al.*[13] al fine di ottenere il valore del *gap* del MAPbI₃.

Nella prima parte vedremo i risultati ottenuti tramite DFT, successivamente, nella seconda parte analizzeremo i risultati ottenuti con il metodo GW.

4.1 Calcoli DFT

Tutti i calcoli DFT sono stati eseguiti utilizzando i potenziali PAW-PBE forniti dal team di VASP, in particolare per il Pb è stato utilizzato lo pseudo-potenziale contenente anche la *shell* d. Le impostazioni comuni a tutti i calcoli utilizzate sono state:

1. **k-Mesh Monkhorst-Pack 3x3x2**;
2. **Energia di *cutoff* di 400eV**: il valore massimo di 400 *eV* è dato dall'atomo di N.

4.1.1 Rilassamento strutturale

Siccome nella pubblicazione di Umari *et al.* non è fornita la struttura della cella unitaria del MAPbI₃ da loro utilizzata, ci siamo basati sui dati ottenuti da Lopez *et al.* [7], già citati nel capitolo 1. Lopez *et al.* hanno indagato la struttura del MaPbI₃ tramite NPD (*Neutron Powder Diffraction*) la quale ha permesso loro di studiare anche la disposizione degli atomi di idrogeno. Come visibile nella tabella 4.1, i vettori della cella fondamentale della struttura di Lopez *et al.* risultano, entro un margine dell'1%, in accordo con quelli di Umari *et al.*

Come però abbiamo visto nel capitolo 1, le proprietà delle perovskiti sono molto sensibili al metodo di preparazione. In questo modo, è possibile che si formino reticoli differenti con proprietà differenti. A conferma di ciò, calcolando le forze agenti sui singoli ioni tramite

Vettore del reticolo	Lopez <i>et al.</i> (\AA)	Umari <i>et al.</i> (\AA)	Stoumpos <i>et al.</i> (\AA)
a	8.86	8.78	8.85
b	8.86	8.78	8.85
c	12.64	12.70	12.64

Tabella 4.1: Confronto tra i vettori di base della cella fondamentale di Lopez *et al.*, da noi usata, con i dati usati da Umari *et al.* Come referenza sono anche riportati i dati sperimentali di Stoumpos *et al.*

DFT, sono risultate forze dell'ordine di $1\text{eV}/\text{\AA}$, pertanto abbiamo deciso di ottimizzare la struttura tramite *damped molecular dynamic*, presentata nella sezione 2.4.

Il rilassamento strutturale è stato eseguito impostando 50 *steps* ionici, vale a dire 50 aggiornamenti della struttura ionica mediante l'algoritmo di Verlet. Per ciascuno *step* il programma esegue un calcolo autoconsistente, mostrato in sezione 2.2.3, i cui risultati sono utilizzati per determinare il potenziale da minimizzare.

Al termine dei 50 *steps* le forze agenti sugli ioni sono risultate dell'ordine di $10^{-2}\text{eV}/\text{\AA}$. La cella fondamentale risultante è visibile in figura 4.1, mentre, in figura 4.2 è mostrata la stessa struttura nella tipica rappresentazione delle perovskiti; in questo caso si nota una pronunciata rotazione degli ottaedri.

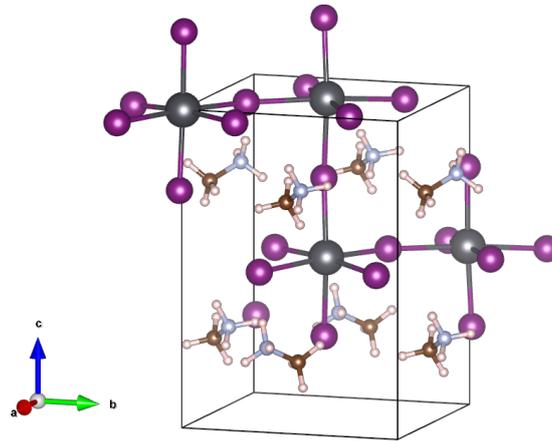


Figura 4.1: Cella fondamentale ottenuta a seguito del rilassamento strutturale. Sono mostrati anche i legami dei primi vicini agli atomi interni alla cella.

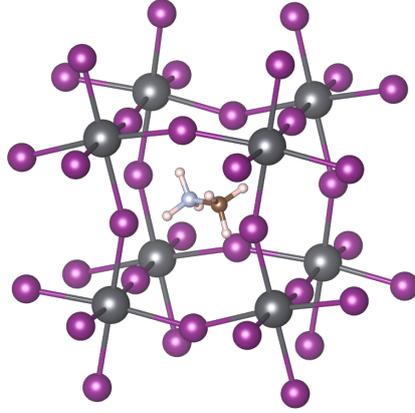


Figura 4.2: *struttura del cristallo ottenuta con il rilassamento strutturale, mostrata nella tipica rappresentazione delle perovskiti.*

4.1.2 Struttura a bande, SR-DFT

Ottenuta la struttura rilassata siamo potuti passare al calcolo della struttura a bande tramite DFT. Questo procedimento necessita di due calcoli separati: un primo calcolo autoconsistente ed un secondo non autoconsistente.

Calcolo autoconsistente

Questo primo calcolo ha lo scopo di fornire le autofunzioni di Kohn-Sham ϕ_i e la densità di carica $n_0(\mathbf{r})$ da utilizzare per lo *step* successivo. Come criterio di convergenza è stato usato 10^{-4} eV, valore di default per VASP e sono stati calcolati 128 stati di Kohn-Sham, di cui 100 occupati.

Struttura a bande e *gap* energetico

A questo punto è possibile utilizzare la densità di carica per eseguire il calcolo non autoconsistente per determinare la struttura a bande. Questa operazione viene fatta selezionando un percorso dello spazio reciproco lungo delle linee ad alta simmetria che dipendono dal cristallo che stiamo studiando. A livello pratico tale percorso viene suddiviso in un numero discreto di punti, per ciascuno dei quali vengono calcolati gli autovalori di Kohn-Sham per gli stati considerati. Il nostro calcolo è stato eseguito per replicare il percorso utilizzato da Umari *et al.* La struttura a bande risultante è riportata in figura 4.3.

A questo punto viene determinando il *gap* calcolando la differenza tra l'autovalore minimo della banda di conduzione (CBM) e l'autovalore massimo della banda di valenza (VBM). Il *gap* ottenuto è di 1.67 eV compatibile con il risultato di Umari *et al.* (1.68 eV). Il *gap*

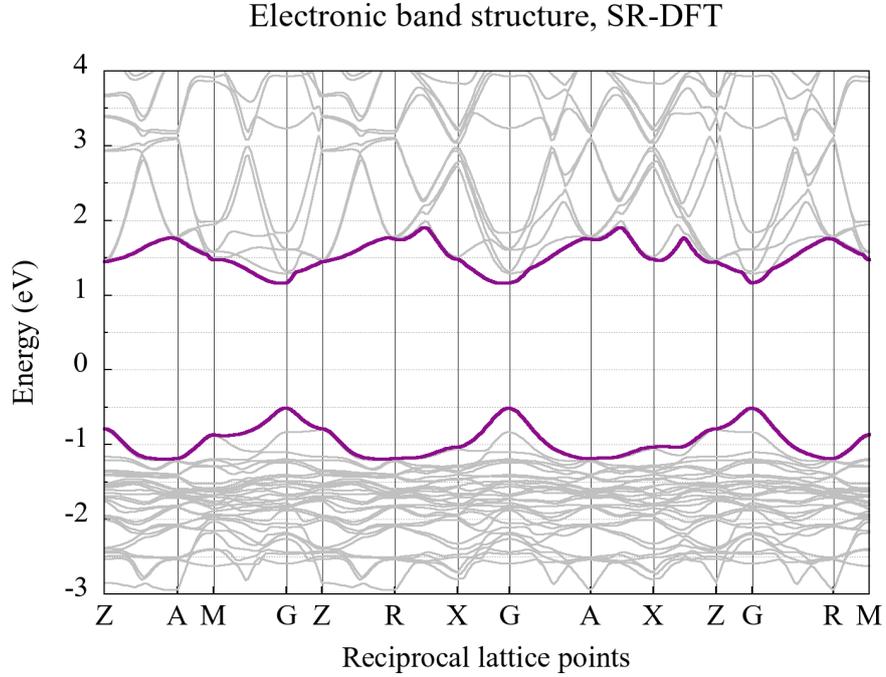


Figura 4.3: *Struttura a bande del MaPbI_3 , calcolata con la SR-DFT. L'energia di Fermi è stata impostata a 0 eV. Le bande evidenziate sono la VB e la CB, corrispondenti agli autovalori delle autofunzioni numero 100 e 101 rispettivamente.*

Risultati SR-DFT

	Energia (eV)	Coordinate reticolo reciproco		
		\mathbf{b}_1	\mathbf{b}_2	\mathbf{b}_3
Gap	1.67			
VBM	1.50	0.00	0.00	0.00
CBM	3.17	0.07	0.00	0.00

Tabella 4.2: *Risultati ottenuti dal calcolo degli autovalori di Kohn-Sham. Sono riportati il valore del gap e i valori VBM e CBM con rispettive coordinate nel reticolo reciproco. Si noti che con questo calcolo il gap risulta avere un piccolo offset rispetto al punto Γ .*

risulta essere indiretto per via di un ridotto *offset* rispetto al punto Γ dell'autovalore CBB. I risultati appena discussi sono riassunti nella tabella 4.2.

Abbiamo poi verificato la convergenza del calcolo andando a riprodurre il medesimo risultato con una k-Mesh Monkhorst-Pack 6x6x4, cioè con una densità di punti k otto volte superiore. I valori VBM e CBM sono risultati uguali entro la seconda cifra decimale, confermando che il calcolo del *gap* risulta correttamente finalizzato.

4.1.3 Densità degli stati (DOS), SR-DFT

La DOS (*Density Of States*) rappresenta il numero di livelli disponibili per un elettrone al variare dell'energia; la formula generale è data da

$$DOS(\varepsilon) = \sum_{n,\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,\mathbf{k}}),$$

dove la sommatoria corre su tutti gli stati di Kohn-Sham e i punti k considerati.

In questo caso per aumentare la correttezza della DOS abbiamo aumentato la densità di punti k utilizzando una k-Mesh Monkhorst-Pack 21x21x14, il risultato è mostrato in figura 4.4. Osservando il grafico possiamo notare una zona in cui la DOS è nulla, tale zona rappresenta proprio il *gap*, in quanto in quell'intervallo di energia non sono presenti stati occupabili.

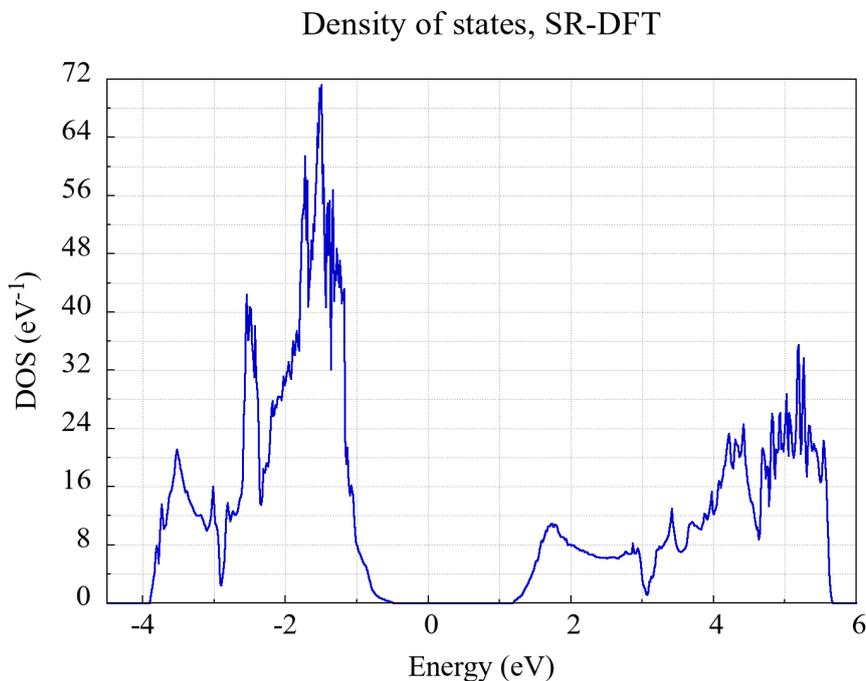


Figura 4.4: *DOS* calcolata con la DFT. L'energia di fermi è stata impostata a 0eV.

4.2 Calcolo SOC-DFT

Nonostante nella sezione 2.4.2 abbiamo detto che il valore del *gap* DFT è sempre sotto-stimato, il risultato appena ottenuto tramite SR-DFT, si trova in accordo con il valore sperimentale di 1.55 eV entro 0.12 eV ($\approx 7\%$), che risulta in un'ottima concordanza. Seguendo il ragionamento di Umari *et al.*, bisogna considerare che il MAPbI_3 , così come molte perovskiti ibride, contiene atomi pesanti come il Pb e lo I. Questo fa sì che dal punto di vista teorico le correzioni relativistiche non possano essere trascurate. Pertanto il calcolo teoricamente corretto da dover sviluppare richiede di considerare anche la correzione spin-orbita.

Tenere in considerazione l'accoppiamento spin-orbita significa aggiungere all'hamiltoniana di Kohn-Sham il termine $H_{\alpha\beta}^{SOC} \propto \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L}$. Come abbiamo accennato nella sezione 3.4 per considerare correttamente l'accoppiamento spin-orbita è necessario eseguire un calcolo non collineare. Pertanto i calcoli eseguiti con la SOC-DFT (*Spin Orbit Coupling DFT*) sono analoghi a quelli mostrati nella sezione 4.1 ma sono sviluppati tenendo conto dello spin degli elettroni con metodo non collineare.

In questo caso, essendo considerati anche gli spin, ciascuna banda può avere occupazione massima 1; quindi il numero di bande calcolate è stato il doppio 256, di cui 200 occupate. Il valore del *gap* restituito da questo calcolo è 0.70 eV . In accordo con Umari *et al.* (0.60 eV), tale valore risulta ridotto rispetto al calcolo SR-DFT e, come atteso dalle previsioni teoriche, di molto inferiore al valore sperimentale. I risultati sono riportati in tabella 4.3, mentre la struttura a bande è riportata in figura 4.5.

Risultati SOC-DFT

	Energia (eV)	Coordinate reticolo reciproco		
		\mathbf{b}_1	\mathbf{b}_2	\mathbf{b}_3
Gap	0.70			
VBM	1.66	0.03	0.00	0.00
CBM	2.36	0.03	0.00	0.00

Tabella 4.3: Risultati ottenuti dal calcolo degli autovalori di Kohn-Sham tramite SOC-DFT. Sono riportati il valore del *gap* e i valori VBM e CBM con rispettive coordinate nel reticolo reciproco. Come nel caso precedente, il *gap* risulta avere un piccolo offset rispetto al punto Γ

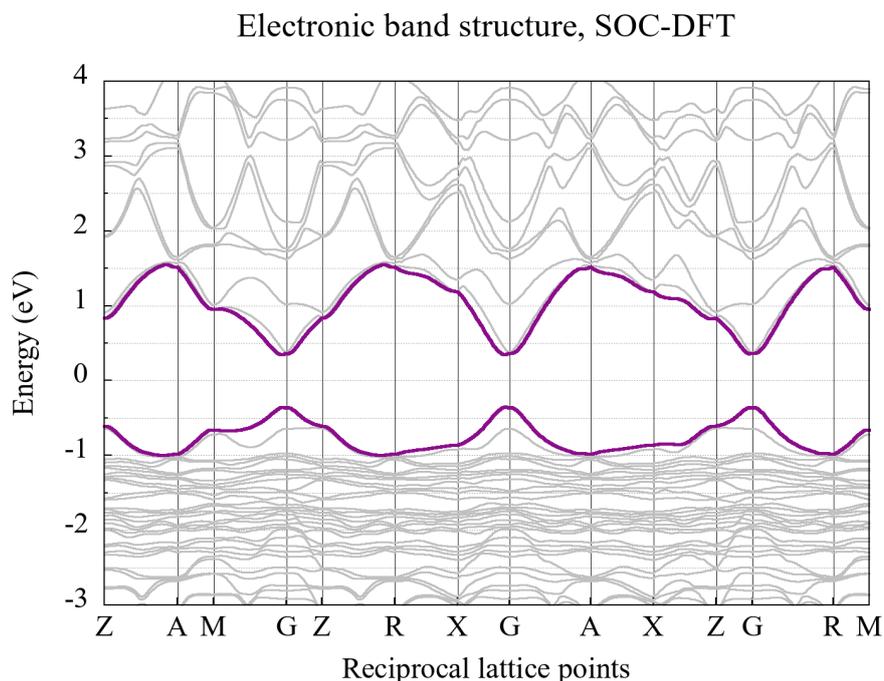


Figura 4.5: *Struttura a bande del MaPbI_3 calcolata con la SOC-DFT. L'energia di Fermi è stata impostata a 0 eV. Le bande evidenziate sono la VB e la CB, corrispondenti agli autovalori delle autofunzioni numero 200 e 201 rispettivamente.*

4.3 Calcoli GW

Per avere un risultato corretto del valore del *gap*, è necessario passare ad un calcolo utilizzando il metodo GW (vedi appendice A), la cui qualità è proprio quella di poter predire più correttamente il valore del *gap*.

I calcoli GW da noi sviluppati hanno utilizzato il metodo G_0W_0 (vedi appendice B). Questo metodo necessita di un calcolo preliminare DFT in cui andiamo a calcolare un elevato numero di stati di Kohn-Sham non occupati. A livello pratico questo passaggio è suddiviso in due *steps*. Prima viene eseguito un calcolo con pochi stati non occupati al fine di far convergere la funzione d'onda e la densità di carica nello stato fondamentale tramite un calcolo rapido. Poi viene eseguito un secondo *step* in cui VASP può partire dai risultati precedenti per calcolare molti stati di Kohn-Sham vuoti.

Il terzo *step* consiste nel calcolo G_0W_0 vero e proprio, in cui gli autovalori vengono corretti come descritto in appendice B. Il team di VASP fornisce dei potenziali PBE più adatti ai calcoli GW, pertanto per questi calcoli sono stati utilizzati i suddetti potenziali e non quelli usati in precedenza. Il valore dell'energia di *cutoff* è rimasto comunque invariato dai calcoli DFT.

L'utilizzo della GW non consente facilmente di calcolare la struttura a bande del materiale, pertanto questa operazione non è stata fatta in quanto abbiamo deciso di non sviluppare il formalismo necessario. Siccome sappiamo da Umari *et al.* che il *gap* si trova posizionato in un intorno piccolo del punto Γ , abbiamo utilizzato nel calcolo *one-shot* G_0W_0 una k-mesh che contenesse tale punto in modo tale da conoscere i valori dell'energia degli stati sul punto Γ , così da poter stimare con buona approssimazione il valore del *gap*. Siccome i calcoli sono estremamente pesanti, abbiamo deciso di utilizzare un singolo punto k, cioè Γ . La grande dimensione della cella unitaria nello spazio reale fa sì che la cella unitaria in spazio reciproco sia di dimensioni ridotte in quanto i vettori in equazione 3.7 hanno come denominatore il volume della cella reale. Dunque, un singolo punto k può comunque essere sufficiente per rappresentare la zona di Brillouin e pertanto non costituisce un'eccessiva approssimazione.

Seguendo lo stesso ragionamento fatto nella sezione precedente, siccome il MAPbI_3 presenta atomi pesanti, anche nel caso della GW è necessario considerare lo spin ed in particolare l'accoppiamento spin-orbita per ottenere dei risultati corretti. Andremo quindi a sviluppare i calcoli sia usando il metodo SR- G_0W_0 sia il metodo SOC- G_0W_0 . I calcoli sono stati eseguiti utilizzando 200 autostati di Kohn-Sham vuoti. Riassumendo i parametri abbiamo

- **k-Mesh Γ -centered 1x1x1;**
- **Energia di *cutoff* di 400eV;**
- **Stati non occupati di Kohn-Sham: 200.**

I risultati ottenuti sono riportati in tabella 4.4.

Risultati GW			
	VBM (eV)	CBM (eV)	<i>gap</i> (eV)
G_0W_0	3.42	0.98	2.44
SOC- G_0W_0	1.34	2.79	1.45

Tabella 4.4: Valori di VBM, CBM e *gap* ottenuti tramite i calcoli G_0W_0 e SOC- G_0W_0 .

In accordo con Umari *et al.*, il calcolo SR- G_0W_0 fornisce un risultato errato, sovrastimando il *gap* di oltre il 50%. Come atteso, l'introduzione dell'interazione spin-orbita con il calcolo SOC- G_0W_0 , corregge il risultato della SR- G_0W_0 restituendo un valore simile al valore sperimentale. Quest'ultimo calcolo, infatti, fornisce un *gap* in accordo entro il 7% con il valore sperimentale di 1.55 eV. Inoltre, entrambi i calcoli hanno fornito dei risultati

di circa $0.2 eV$ inferiori rispetto ai calcoli di Umari *et al.* Quest'ultimo sembra un errore sistematico che andrebbe indagato più profondamente in futuro e potrebbe essere dovuto all'utilizzo di energie di *cutoff* maggiori da parte di Umari *et al.*.

Considerando che rispetto Umari *et al.* stiamo utilizzando una cella diversa, dei potenziali diversi e un programma di calcolo diverso e considerando l'approssimazione fatta al calcolo di un singolo punto k , possiamo dire di aver ottenuto un buon accordo tra i risultati.

Conclusioni

Ad una prima analisi può sembrare che il *gap* del MaPbI_3 possa essere correttamente valutato tramite SR-DFT, poiché questa restituisce un valore del *gap* di 1.67 eV , compatibile entro l'8% con il valore sperimentale di 1.55 eV . In realtà, siccome il cristallo contiene atomi pesanti, quali Pb e I, e siccome per gli atomi pesanti non può essere trascurato l'accoppiamento spin-orbita, il corretto *framework* in cui eseguire i calcoli deve essere la spin-DFT ed in particolare la SOC-DFT. Il calcolo SOC-DFT ha fornito un valore del *gap* fortemente sottostimato di 0.70 eV , corrispondente a circa la metà del valore sperimentale atteso, confermando il presupposto teorico conosciuto come "problema del *gap* energetico della DFT", visto in sezione 2.4.2. Dalla teoria è noto che, per ottenere un risultato corretto del valore del *gap*, è necessario passare al metodo GW, da noi applicato nella versione G_0W_0 . Nuovamente, l'applicazione non relativistica SR-GW fornisce un valore del *gap* errato, restituendo 2.44 eV equivalente ad una sovrastima del 50% del *gap* sperimentale. Infine l'utilizzo del metodo SOC-GW, fornisce un valore di *gap* di 1.45 eV , in accordo entro il 7% con il valore sperimentale. I risultati ottenuti confermano la capacità del metodo GW di predire con il miglior grado di correttezza possibile il valore del *gap* energetico, inoltre conferma che non possono essere trascurati gli effetti relativistici dovuti all'accoppiamento spin-orbita.

I risultati ottenuti nel corso di questo lavoro sono stati riassunti nell'istogramma in figura 4.6.

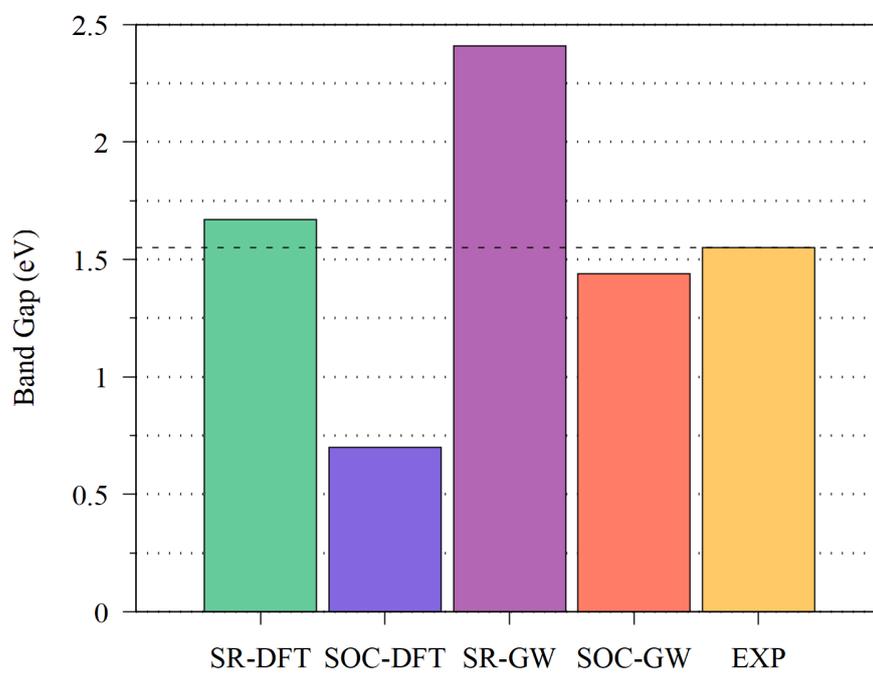


Figura 4.6: Riassunto dei risultati ottenuti in questo lavoro, confrontati con il valore sperimentale che è indicato come colonna "EXP" e come retta tratteggiata orizzontale.

Appendice

Il metodo GW

A Breve panoramica della teoria GW

La prima formulazione del metodo GW risale alla pubblicazione di Hedin (1965) [5] ed è quindi coeva alla formulazione della DFT. A differenza di quest'ultima, a causa della sua elevata complessità computazionale, il metodo GW ha preso spazio nei calcoli a primi principi solo dagli inizi degli anni 2000. Il principale motivo della sua diffusione è stata la capacità di predire correttamente il valore del *gap* dei semiconduttori e degli isolanti, costituendo pertanto una soluzione al principale problema della DFT.

Per descrivere in maniera ampia e completa il metodo GW sono necessarie conoscenze di meccanica quantistica avanzate, pertanto ci limiteremo ad una panoramica con riferimento al lavoro di Golze *et al.* [3]

Introduciamo come prima cosa la **funzione di Green** G . Consideriamo un sistema di N elettroni rappresentato dal ket $|N\rangle$. La funzione di Green di questo sistema si scrive come

$$G(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2) = -i \langle N | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2) | N \rangle, \quad (\text{A.1})$$

dove $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)$ è l'operatore di creazione che crea un elettrone nel punto \mathbf{r}_2 al tempo t_2 e $\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)$ è l'operatore di distruzione, che rimuove un elettrone nel punto \mathbf{r}_1 al tempo t_1 . I due processi possono avvenire in entrambi gli ordini temporali cioè sia per $t_1 < t_2$ sia per $t_1 > t_2$. La funzione di Green è spesso chiamata anche **propagatore** poiché può essere vista come l'ampiezza di probabilità che un elettrone si propaghi dal punto \mathbf{r}_1 al punto \mathbf{r}_2 nell'intervallo di tempo $t_2 - t_1$. Nel caso in cui la propagazione avvenga senza interazioni la funzione di Green agisce sul ket $|N\rangle_0$ di elettroni non interagenti e viene indicata con il simbolo G_0 . Invece, per una particella interagente, viene utilizzato il simbolo G . La funzione di Green può essere rappresentata tramite diagrammi di Feynman mostrati in figura A.1, in cui G_0 è rappresentata come una linea semplice mentre G come una linea doppia.

La funzione G completa contiene la somma di tutte le ampiezze di probabilità relative a tutti i modi in cui una particella può propagarsi tra i punti $1 = (\mathbf{r}_1, t_1)$ e $2 = (\mathbf{r}_2, t_2)$ dello spazio-tempo. Dunque per costruire la propagazione completa è necessario sommare

tutte le interazioni che la particella può avere con altre particelle tra gli istanti t_1 e t_2 . Chiaramente tra i punti 1 e 2 vi può essere un qualunque numero di interazioni; questo numero è chiamato ordine dell'interazione. Quindi la funzione completa G deve essere una sommatoria infinita di tutti i possibili diagrammi di ogni ordine, come mostrato in figura A.2.

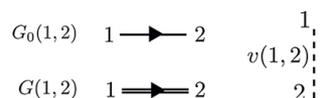


Figura A.1: *Figura tratta da Golze et al. Rappresentazione con diagramma di Feynman delle funzioni di Green. La linea verticale tratteggiata rappresenta l'interazione istantanea (perpendicolare all'asse del tempo).*

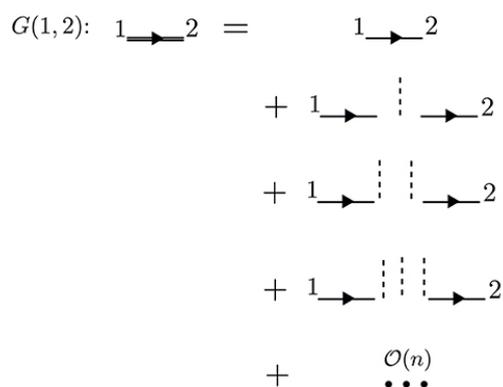


Figura A.2: *Figura tratta da Golze et al. Rappresentazione della sommatoria infinita di processi che compongono la funzione G completa.*



Figura A.3: *Figura tratta da Golze et al. Diagrammi di Feynman delle interazioni al primo ordine. Il diagramma di sinistra rappresenta l'energia di Hartree e il diagramma di destra rappresenta l'energia di scambio di Fock.*

Se consideriamo solo i diagrammi al primo ordine, questi sono solamente i due mostrati in figura A.3, i quali corrispondono ai potenziali di Hartree e all'energia di scambio di Fock. L'insieme di tutti i processi mostrati in figura A.2 sono compattamente rappresentati mediante la così detta **self-energy** a cui vi si riferisce con Σ . In questo modo la somma in figura A.2 è riscritta nella forma compatta mostrata in figura A.4.

$$G(1,2): 1 \longrightarrow 2 = 1 \longrightarrow 2 + 1 \longrightarrow \overset{\Sigma}{\curvearrowright} 2$$

Figura A.4: *Figura tratta da Golze et al. Rappresentazione schematica tramite la self-energy del grafico in figura A.2.*

Andiamo ora a vedere più nel dettaglio alcune strutture interne a Σ che possiamo chiamare "topologie" dei diagrammi di Feynman. Le linee di interazione verticali si raccordano alle linee G_0 tramite una struttura a tre punti chiamata vertice. L'insieme di queste topologie è detta **vertice completo** ed è indicato con Γ . Una rappresentazione di alcuni esempi di vertici è riportata in figura A.5.

Infine, l'insieme dei diagrammi che iniziano e terminano con linee verticali è detta **interazione coulombiana schermata** ed è indicata con W .

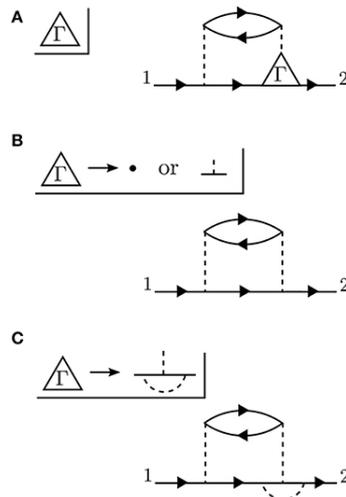


Figura A.5: *Figura tratta da Golze et al. Rappresentazione schematica dei vertici con due esempi. L'esempio B rappresenta il vertice senza struttura interna che viene utilizzato nell'approssimazioni di Hedin.*

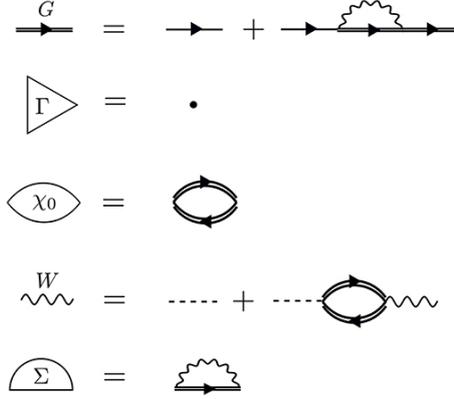


Figura A.6: Figura tratta da Golze et al. Rappresentazione con diagrammi di Feynman delle approssimazioni di Hedin.

Euristicamente l'approccio di Hedin consiste nel raggruppare i diagrammi di una certa topologia insieme e sostituirli con un oggetto singolo della stessa topologia. Così facendo Hedin formulò un insieme di cinque equazioni autoconsistenti che potessero fornire il valore delle quantità considerate. L'elemento più complesso che deve essere trattato è certamente il vertice completo Γ in quanto questo dipende da tre punti dello spazio-tempo. Hedin decise di approssimare tutti i vertici come interazioni senza struttura interna cioè $\Gamma = \delta(1, 2)\delta(1, 3)$. Le cinque equazioni autoconsistenti formulate da Hedin sono:

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int d(3, 4)G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2), \quad (\text{A.2})$$

$$\Gamma(1, 2, 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3), \quad (\text{A.3})$$

$$\chi_0(1, 2) = -iG(1, 2)G(2, 1), \quad (\text{A.4})$$

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int d(3, 4)v(1, 2)\chi_0(3, 4)W(4, 2), \quad (\text{A.5})$$

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(1, 2), \quad (\text{A.6})$$

dove χ_0 è la polarizzabilità e le equazioni (A.2) e (A.5) sono le espansioni di Dyson per le quantità G e W .

La quantità di maggiore interesse è la *self-energy* fornita dalla (A.6), tale equazione fornisce proprio il nome al metodo GW poiché $\Sigma = iGW$. Il significato grafico delle approssimazioni di Hedin è riportato nella figura A.6.

B Approssimazione G_0W_0

Siccome la risoluzione del problema autoconsistente definito dalle equazioni (A.2)-(A.6) risulta molto dispendioso dal punto di vista computazionale, il metodo più comunemente usato per l'applicazione della GW risulta una correzione al primo ordine dei risultati DFT nota con il nome di G_0W_0 .

In questo caso il punto di partenza sono gli autovalori e le autofunzioni di Kohn-Sham ε_i^{KS} e ψ_i^{KS} . L'energia di quasiparticella ε_i^{qp} viene ricavata come correzione al primo ordine dell'energia di Kohn-Sham. Vengono trascurati tutti gli elementi non diagonali di Σ , cioè vengono considerati solo gli elementi

$$\Sigma_i(\omega) = \langle \psi_i^{KS} | \Sigma(\omega) | \psi_i^{KS} \rangle, \quad (\text{B.1})$$

e analogamente per il potenziale di scambio e correlazione sono considerati solo gli elementi diagonali

$$V_{xc,i} = \langle \psi_i^{KS} | V_{xc} | \psi_i^{KS} \rangle. \quad (\text{B.2})$$

Il valore corretto è ottenuto tramite espansione di Taylor della *self-energy* in un intorno dell'energia di Kohn-Sham ε_i^{KS}

$$\varepsilon_i^{qp} = \varepsilon_i^{KS} + Z_i \langle \psi_i^{KS} | \Sigma(\varepsilon_i^{KS}) - V_{xc} | \psi_i^{KS} \rangle, \quad (\text{B.3})$$

in cui Z_i è il fattore di normalizzazione

$$Z_i = \frac{1}{1 - \text{Re} \langle \psi_i^{KS} | \Sigma(\varepsilon_i^{KS}) | \psi_i^{KS} \rangle}. \quad (\text{B.4})$$

É bene sottolineare che tramite questo procedimento vengono corrette solo le energie mentre restano invariate le funzioni d'onda $\psi_i^{KS} = \psi_i^{qp}$.

L'insieme completo delle equazioni che definiscono le quantità da determinare può essere consultato da Golze *et al.* [3]. Una di queste quantità è la polarizzabilità χ_0 , la quale è ricavata come doppia sommatoria sugli stati occupati e su tutti gli stati virtuali. Chiaramente, da un punto di vista pratico non è possibile calcolare tutti gli infiniti stati virtuali quindi, la sommatoria deve essere troncata a un numero finito di stati virtuali N_{virt} . É noto che le correzioni di quasiparticella convergono come $1/N_{\text{virt}}$ [6], pertanto è necessario calcolare molti stati non occupati di Kohn-Sham prima di passare ai calcoli G_0W_0 .

Bibliografia

- [1] Shulin Chen et al. «Atomic-scale imaging of CH₃NH₃PbI₃ structure and its decomposition pathway». In: *Nature Communications* 12.1 (17 set. 2021). DOI: [10.1038/s41467-021-25832-9](https://doi.org/10.1038/s41467-021-25832-9). URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25832-9>.
- [2] F. Giustino. *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, 2014. ISBN: 9780199662449. URL: <https://books.google.it/books?id=FzOTAwAAQBAJ>.
- [3] Dorothea Golze, Marc Dvorak e Patrick Rinke. «The GW Compendium: A Practical Guide to Theoretical Photoemission Spectroscopy». In: *Frontiers in Chemistry* 7 (9 lug. 2019). DOI: [10.3389/fchem.2019.00377](https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00377). URL: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00377>.
- [4] Martin A Green, Anita Ho-Baillie e Henry J Snaith. «The emergence of perovskite solar cells». In: *Nature Photonics* 8.7 (2014), pp. 506–514. ISSN: 1749-4885. DOI: [10.1038/nphoton.2014.134](https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134).
- [5] Lars Hedin. «New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem». In: *Phys. Rev.* 139 (3 ago. 1965). DOI: [10.1103/PhysRev.139.A796](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.A796). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.A796>.
- [6] Jiří Klimeš, Merzuk Kaltak e Georg Kresse. «Predictive GW calculations using plane waves and pseudopotentials». In: *Phys. Rev. B* 90 (7 ago. 2014). DOI: [10.1103/PhysRevB.90.075125](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.075125). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.075125>.
- [7] Carlos A. López et al. «Enhanced stability in CH₃NH₃PbI₃ hybrid perovskite from mechano-chemical synthesis: structural, microstructural and optoelectronic characterization». In: *Scientific Reports* 10.1 (8 lug. 2020). DOI: [10.1038/s41598-020-68085-0](https://doi.org/10.1038/s41598-020-68085-0). URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68085-0>.
- [8] *National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research-Cell Efficiency Chart*. URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [9] J.A. Nelson. *The Physics Of Solar Cells*. World Scientific Publishing Company, 2003. ISBN: 9781848168237. URL: <https://books.google.it/books?id=40k7DQAAQBAJ>.

- [10] *Solar PV - IEA*. URL: <https://www.iea.org/energy-system/renewables/solar-pv>.
- [11] Constantinos C. Stoumpos, Christos D. Malliakas e Mercuri G. Kanatzidis. «Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties». In: *Inorganic Chemistry* 52.15 (8 lug. 2013), pp. 9019–9038. DOI: [10.1021/ic401215x](https://doi.org/10.1021/ic401215x). URL: <https://doi.org/10.1021/ic401215x>.
- [12] *The VASP manual*. URL: https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual.
- [13] Paolo Umari, Edoardo Mosconi e Filippo De Angelis. «Relativistic GW calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ Perovskites for Solar Cell Applications». In: *Scientific Reports* 4.1 (26 mar. 2014). DOI: [10.1038/srep04467](https://doi.org/10.1038/srep04467). URL: <https://doi.org/10.1038/srep04467>.
- [14] Vei Wang et al. «VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code». In: *Computer Physics Communications* 267 (2021), p. 108033. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>.