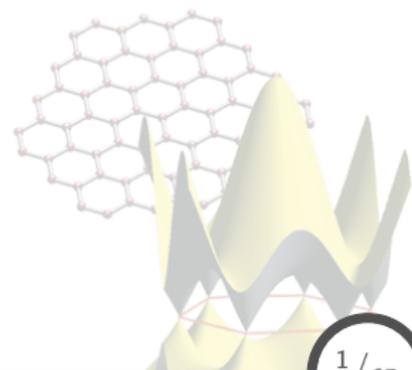


3. Bases de expansión



Contenido: Tema 03

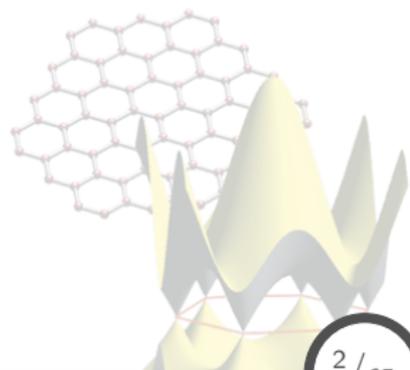
3. Bases de expansión

3.1 Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

3.2 Ondas planas

3.3 Funciones aumentadas

3.4 Funciones aumentadas y linealizadas



Contenido: Tema 03

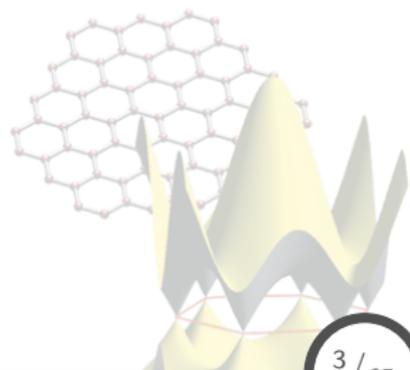
3. Bases de expansión

3.1 Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

3.2 Ondas planas

3.3 Funciones aumentadas

3.4 Funciones aumentadas y linealizadas



Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Funciones base

En el método de **Hartree-Fock**, se tenía lo siguiente,

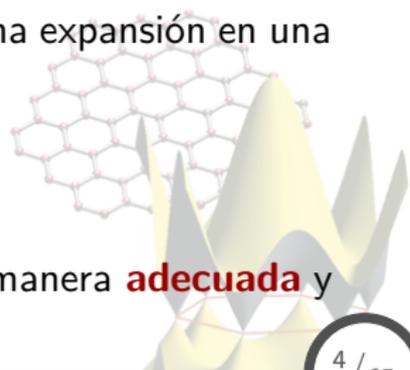
$$\begin{aligned}\hat{F}\psi_k &= \epsilon_k\psi_k, \\ \forall \psi_k &\approx \Phi(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N), \\ &= |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N| \leftarrow \text{det. de Slater},\end{aligned}$$

en donde resolviendo las ecs. de Hartree-Fock se obtiene el **set de orbitales** tipo de un electrón $\{\phi_k\}$ y las **energías** de los orbitales ϵ_k .

Debido a la complejidad inherente de resolver las ecuaciones de H-F usando los orbitales de Slater, Roothaan propuso una expansión en una **base fija**:

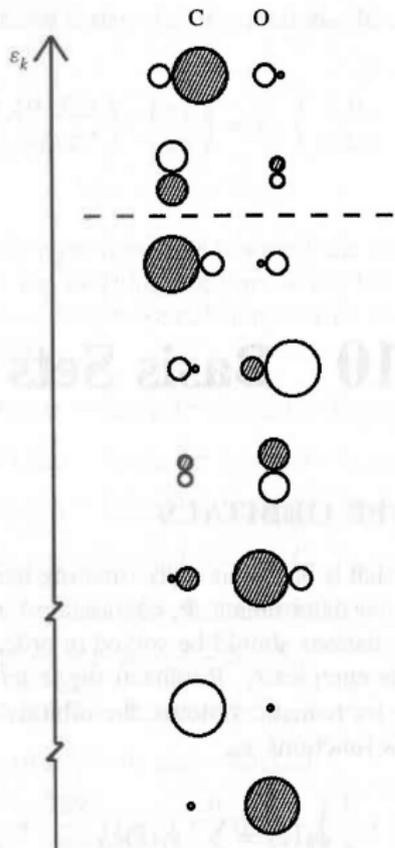
$$\phi_k(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_b} c_{ik}\chi_i(\mathbf{x}),$$

siendo que el set $\{\chi_i\}$ debería ser seleccionado de manera **adecuada** y **razonable**.



Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Funciones base: Orbitales moleculares



Considerando una molécula CO, la cual contiene electrones tipo $1s$, $2s$, y $2p$, entonces se tiene para esta molécula:

- Los dos orbitales moleculares de mas **baja energía** serán principalmente de tipo $1s$.
- Los elec. $2s$ y $2p$ hibridarán en orbitales tipo sp , siendo que la interacción más **fuerte** se dará entre las regiones de **mayor** densidad electrónica.
- Análogamente, los sp de **menor** interacción corresponderán a la orientación de las regiones de **menor** intensidad.
- En la región **intermedia** se localizarán los orbitales π , así como también las combinaciones de las orientaciones de sp .

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Orbitales tipo Slater

El análisis anterior indica que la construcción de **orbitales moleculares** en término de los **orbitales atómicos** es una aproximación adecuada,

$$\chi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi),$$

- La parte **angular** Y_{lm} se representa con **armónicos esféricos**.
- La parte **radial** se puede expresar con funciones análogas a las correspondientes de **iones hidrogenoides**:

$$\chi(\mathbf{r}) = \chi_{\mathbf{R},\zeta,n,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{(2n!)^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Las $\chi(\mathbf{r})$ se conocen como **orbitales tipo Slater**:¹

- Se tienen **diferentes** χ para diferentes átomos.
- Aún para un mismo átomo y orbital (n, l) es posible tener varias funciones que **difieran** en ζ .
- Se deben incluir orbitales que en el átomo aislado estén **desocupados**: ej. orbitales p al H.

¹Las cuales están normalizadas, pero no son ortogonales.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Orbitales Gaussianos

Los **orbitales tipo Slater** presentan las siguientes características:

- (i) Describen muy bien la física de sistemas tipo **un-electrón**.
- (ii) Sin embargo, aún las integrales menos complejas como $\langle \chi_m | \hat{h}_1 | \chi_n \rangle$ son **difíciles** de realizar, debido principalmente al factor $e^{-\zeta r}$.

Una opción para reducir tal complejidad, es sustituir la parte radial por orbitales tipo **Gaussianos**,

$$\chi(\mathbf{r}) = \chi_{\mathbf{R},\alpha,n,l,m}(\mathbf{r}) = 2^{n+1} \frac{\alpha^{(2n+1)/4}}{[(2n-1)!!]^{1/2} (2\pi)^{1/4}} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi),$$

- Al tener en la exponencial un argumento r^2 , las integrales se pueden resolver de manera **analítica**.
- Sin embargo, precisamente por esa dependencia, todas las Gaussianas tienen **pendiente cero** en el sitio del núcleo, lo cual es físicamente incorrecto, ya que cualquier orbital diverge en esa región.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Orbitales Gaussianos

- Para evitar ese problema, se incluyen muchas Gaussianas en un corto rango para poder simular de manera aproximada el comportamiento divergente en el sitio del núcleo.
- El set de funciones Gaussianas se puede mejorar **aumentándolo**, es decir, incrementando la base en funciones de **polarización**:

orbitales p para H; orbitales d para C.

- Un set base de Gaussianas puede ser **contraído**: tomar ese set y formar uno nuevo **reducido** mediante una combinación lineal fija:

$$\chi_{\mathbf{R},k,n,l,m}(\mathbf{r}) = \sum_i u_{ki} \chi_{\mathbf{R},\alpha,n,l,m}(\mathbf{r}),$$

en donde los coeficientes u_{ki} son **fijos**, siendo los coeficientes de las funciones contraídas los que **varían**, y definidos mediante el procedimiento de H-F-R.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

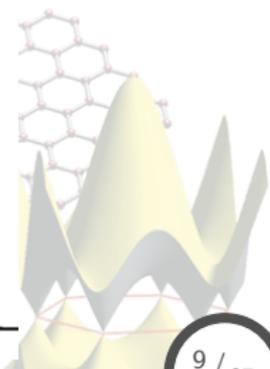
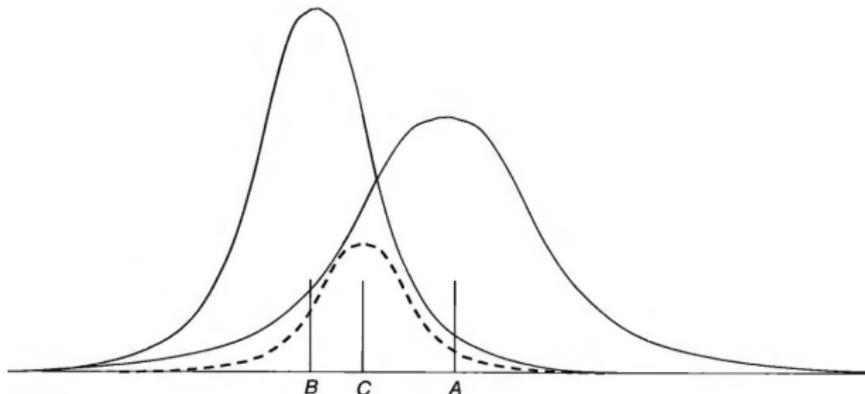
Orbitales Gaussianos

Las Gaussianas presentan la útil propiedad de que el producto de dos Gaussianas es también una Gaussiana,

$$e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2} \cdot e^{-\beta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|^2} = k_{AB}e^{-\gamma|\mathbf{r}-\mathbf{R}_C|^2},$$

donde: $\gamma = \alpha + \beta$, $\mathbf{R}_C = \frac{\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B}{\alpha + \beta}$,

y $k_{AB} = \left[\frac{2\alpha\beta}{\pi(\alpha + \beta)} \right]^{3/4} e^{-\alpha\beta/\gamma|\mathbf{R}_A-\mathbf{R}_B|^2}$.



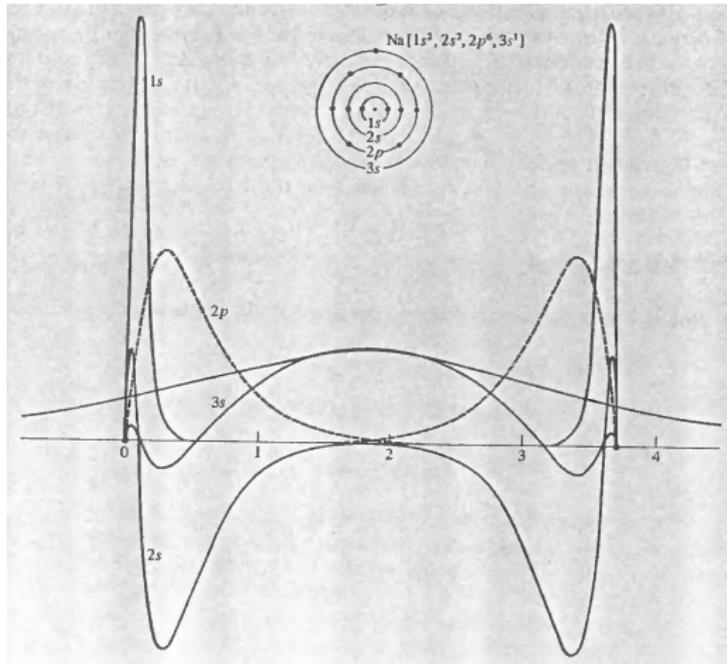
Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Orbitales Gaussianos: bases para la molécula HF

Primitive set	Contracted set	E_e (a.u.)	R_e (a.u.)	μ_e (a.u.)
6s3p/3s	2s1p/1s	-98.572844	1.8055	0.49258
12s6p/6s	2s1p/1s	-99.501718	1.8028	0.51000
8s4p/4s	3s2p/2s	-99.887286	1.7410	0.89971
10s4p/4s	3s2p/2s	-99.983425	1.7386	0.90487
9s5p/4s	3s2p/3s	-100.018895	1.7467	0.95544
9s5p/4s	3s2p/2s	-100.020169	1.7475	0.96334
9s5p/5s	3s2p/3s	-100.020665	1.7376	0.96256
9s5p/4s	4s3p/2s	-100.022946	1.7390	0.93645
11s6p/5s	4s2p/3s	-100.026364	1.7422	0.91244
9s5p/4s2p	3s2p/2s1p	-100.034266	1.7257	0.87851
10s6p/5s	5s3p/3s	-100.036872	1.7380	0.93757
10s6p/5s	5s4p/3s	-100.037008	1.7371	0.93656
9s5p/4s2p	4s3p/2s1p	-100.040470	1.7046	0.83604
11s6p/5s2p	4s2p/3s1p	-100.044050	1.7168	0.84243
10s6p/5s2p	5s4p/3s1p	-100.044751	1.7206	0.81251
9s5p2d/4s2p	3s2p1d/2s1p	-100.049112	1.7053	0.74383
9s5p2d/4s2p	4s3p1d/2s1p	-100.049799	1.7046	0.74154
11s6p2d/5s2p	4s2p1d/3s1p	-100.057755	1.7036	0.69515
10s6p1d/5s2p	5s4p1d/3s1p	-100.059724	1.7078	0.74436
10s6p2d/5s2p	5s3p1d/3s1p	-100.062343	1.7027	0.74871

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: Método *tight-binding*

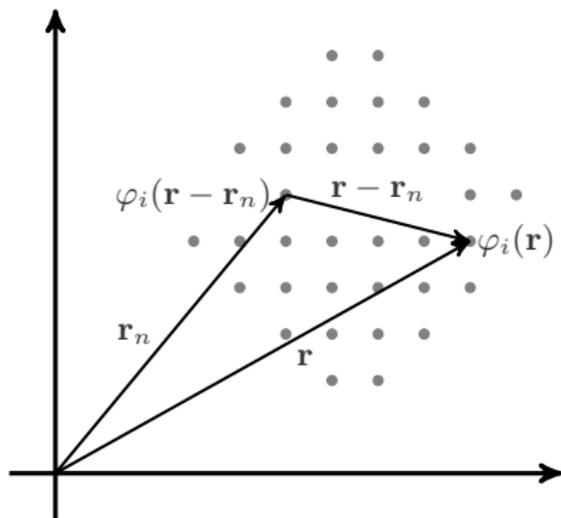


El método de enlace fuerte, o **tight-binding**, consiste en expandir los estados de un cristal en combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) de los átomos que lo conforman.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: Método *tight-binding*

Considerando un cristal con un átomo por celda unitaria, siendo $\varphi_i(\mathbf{r})$ un **orbital local**, con número cuántico i y energía E_i \therefore el mismo orbital se puede describir en la celda n -ésima como: $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$,



Expresando el orbital mediante una expansión en **ondas de Bloch**,

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n),$$

$$\forall \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_0) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

y realizando ahora una expansión utilizando lo anterior como **base**:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i(\mathbf{k}) \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

lo cual se conoce como **combinación lineal de orbitales atómicos**, o método **LCAO**.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: Método *tight-binding*

Teniendo una base de expansión para los orbitales, se procede a resolver la ecuación del Schrödinger para el cristal:

$$H |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle,$$

en donde,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i(\mathbf{k}) \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Rightarrow |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_i c_i(\mathbf{k}) |\phi_i(\mathbf{k})\rangle,$$

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \Rightarrow |\phi_i(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} |\varphi_i^n\rangle.$$

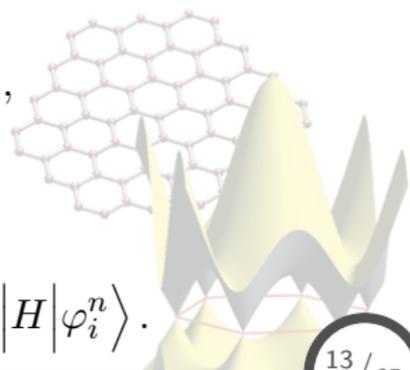
Multiplicando por $\langle\phi_j(\mathbf{k})|$ a la ec. de igenvalores:

$$\langle\phi_j(\mathbf{k})|H|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} \langle\phi_j(\mathbf{k})|\psi_{\mathbf{k}}\rangle,$$

siendo,

$$\langle\phi_j(\mathbf{k})|H|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_i c_i(\mathbf{k}) H_{ji}(\mathbf{k}),$$

$$\forall H_{ji}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle\varphi_j^m|H|\varphi_i^n\rangle.$$



Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: Método *tight-binding*

En donde también se define,

$$\langle \phi_j(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_i c_i(\mathbf{k}) S_{ji}(\mathbf{k}),$$
$$\forall S_{ji}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_j^m | \varphi_i^n \rangle,$$

con lo cual sustituyendo en la ec. de eigenvalores,

$$\langle \phi_j(\mathbf{k}) | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = E_{\mathbf{k}} \langle \phi_j(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle,$$
$$\Rightarrow \sum_i H_{ji}(\mathbf{k}) c_i(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}} \sum_i S_{ji}(\mathbf{k}) c_i(\mathbf{k}),$$
$$\therefore \sum_i [H_{ji}(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}} S_{ji}(\mathbf{k})] c_i(\mathbf{k}) = 0,$$

lo cual arroja un problema típico de eigenvalores, en donde se deben de determinar tanto $E_{\mathbf{k}}$ como $c_i(\mathbf{k})$.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: Método *tight-binding*

Debido a la **invariancia traslacional** del sistema, entonces $\mathbf{r}_m \rightarrow 0$, con lo cual se tiene $\sum_m \rightarrow N$, por tanto:

- **Integrales de interacción**

$$H_{ji}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_j^m | H | \varphi_i^n \rangle,$$
$$\Rightarrow H_{ji}(\mathbf{k}) = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle.$$

- **Integrales de traslape**

$$S_{ji}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_j^m | \varphi_i^n \rangle,$$
$$\Rightarrow S_{ji}(\mathbf{k}) = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | \varphi_i^n \rangle,$$

cumpléndose, además, que para $n = 0$ $\langle \varphi_j^0 | \varphi_i^0 \rangle = \delta_{ji}$ debido a la **ortonormalidad** de la base.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: Método *tight-binding*

Con el análisis anterior, la ecuación de eigenvalores se reduce:

$$\sum_i [H_{ji}(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}} S_{ji}(\mathbf{k})] c_i(\mathbf{k}) = 0,$$
$$\Rightarrow H_{ji}(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}} S_{ji}(\mathbf{k}) = 0 \quad \forall c_i(\mathbf{k}),$$

despejando $E_{\mathbf{k}}$:

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle}{\sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | \varphi_i^n \rangle},$$
$$\therefore E_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle,$$

lo cual representa la **relación de dispersión** del cristal, considerando sin pérdida de generalidad a $S_{ji}(\mathbf{k}) = \mathbb{1}$.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: Método *tight-binding*

De la expresión obtenida anteriormente,

$$E_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle,$$

se observa que la distancia \mathbf{r}_n representa el **orden de la interacción**,² lo cual define el tamaño del elemento de matriz.

La dimensión de la integral de interacción $\langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle$ dependerá de:

- **Base de expansión:** s , p , o d .
- **Base cristalina:** número de átomos en la base.

Ejemplo: compuesto **AB**

$$H = \left[\begin{array}{c|c} \mathbf{A} - \mathbf{A} & \mathbf{A} - \mathbf{B} \\ \hline \mathbf{B} - \mathbf{A} & \mathbf{B} - \mathbf{B} \end{array} \right]$$

base **A**: s y $p \Rightarrow \dim \{\mathbf{A} - \mathbf{A}\} = 4 \times 4$,

base **B**: $d \Rightarrow \dim \{\mathbf{B} - \mathbf{B}\} = 5 \times 5$,

por tanto, $\dim \{H\} = 9 \times 9$.

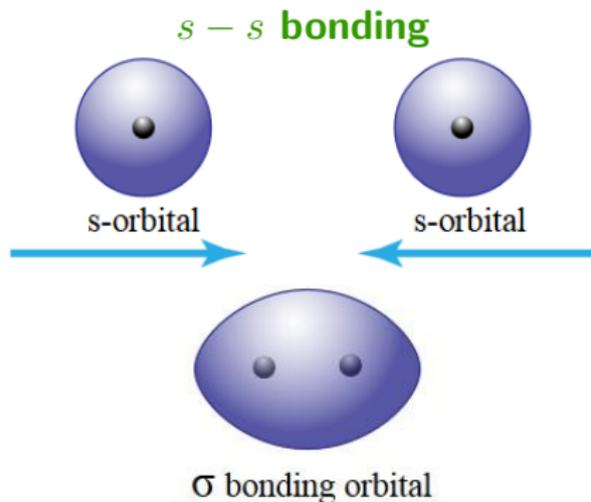
²Vecinos de primer, segundo, tercer orden, y así sucesivamente.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: método *tight-binding* e hibridación de orbitales

La estructura de bandas depende enteramente de la **integral de interacción** $\langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle$, la cual definirá nuevos **orbitales** o **híbridos**, dependientes de los orbitales originales de interacción.

Considerando como base de expansión orbitales s y p , se tienen los siguientes casos: $s - s$ **bonding**, $s - p$ **bonding**, $p - p$ **bonding**.



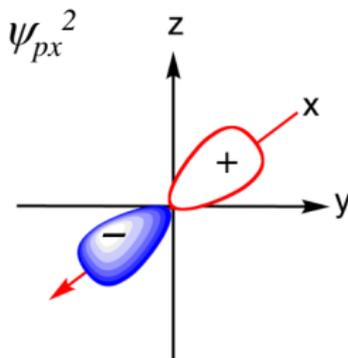
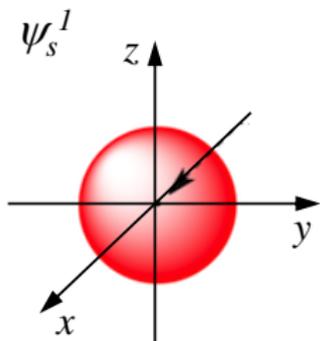
- Interacción de naturaleza **isotrópica**.
- Al resultado de la interacción $s - s$ se le conoce como **hibridación $ss\sigma$** .
- La interacción $\langle \psi_s^1 | H | \psi_s^2 \rangle = \langle s_1 | H | s_2 \rangle = V_{ss\sigma}$ es de naturaleza **atractiva**: $V_{ss\sigma} < 0$.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: método *tight-binding* e hibridación de orbitales

La interacción $s - p$ **no** es isotrópica, si no que depende de la **direccionalidad** del enlace, por tanto se deben analizar las diferentes simetrías por separado.

$s - p_x$ bonding



El resultado de la interacción $s - p$ se le conoce como **hibridación $sp\sigma$** ,

$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{p_x}^2 \rangle = V_{sp\sigma},$$

siendo que $V_{sp\sigma} > 0$ entre signos **contrarios**, mientras que $V_{sp\sigma} < 0$ entre signos **iguales**.

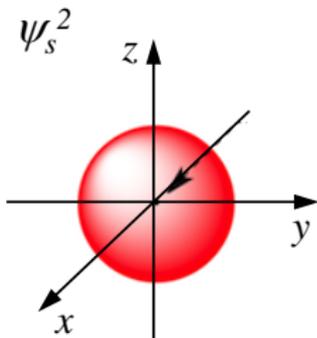
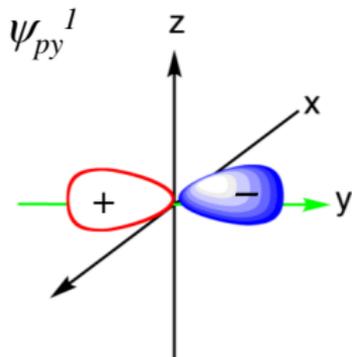
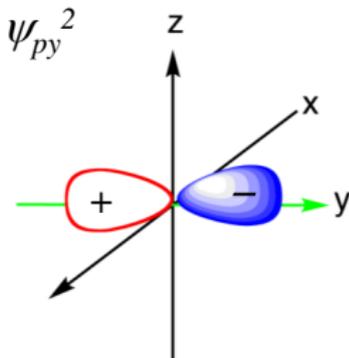
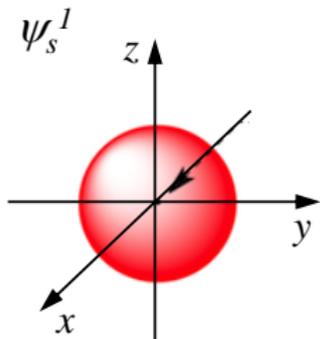
Para este caso, $V_{sp\sigma}$ se **anula**, debido a que la contribución del lóbulo **positivo** de $\psi_{p_x}^2$ cancela la contribución del lóbulo **negativo**,

$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{p_x}^2 \rangle = \langle s^1 | H | p_x^2 \rangle = V_{sp\sigma} = 0.$$

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: método *tight-binding* e hibridación de orbitales

$s - p_y$ **bonding**



En este caso se tiene,

$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{py}^2 \rangle = V_{sp\sigma},$$

$$\forall V_{sp\sigma} \neq 0,$$

$$\& V_{sp\sigma} < 0.$$

Para este ordenamiento diferente se observa:

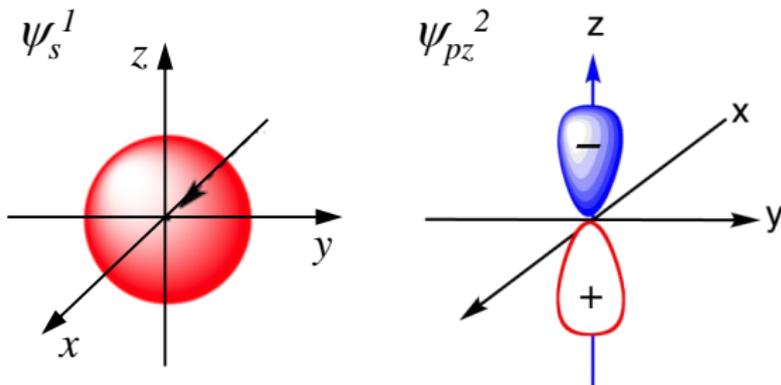
$$V_{sp\sigma} > 0,$$

$$\langle \psi_{py}^1 | H | \psi_s^2 \rangle = -V_{sp\sigma}.$$

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: método *tight-binding* e hibridación de orbitales

$s - p_z$ bonding



Para esta configuración, al igual que en el caso $s - p_x$, $V_{sp\sigma}$ se **anula**³ para el bonding $s - p_z$,

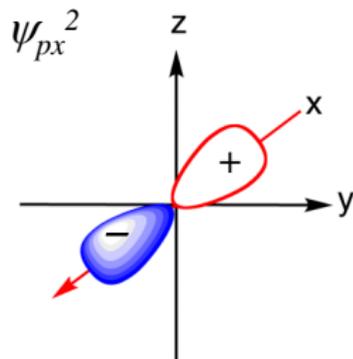
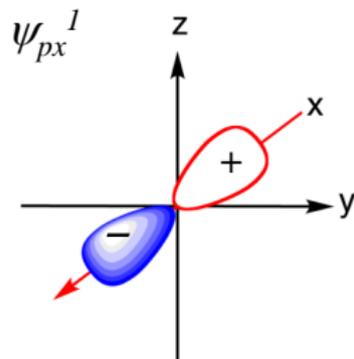
$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{p_z}^2 \rangle = \langle s^1 | H | p_z^2 \rangle = V_{sp\sigma} = 0.$$

³Las contribuciones de ambos lóbulos se cancelan por simetría.

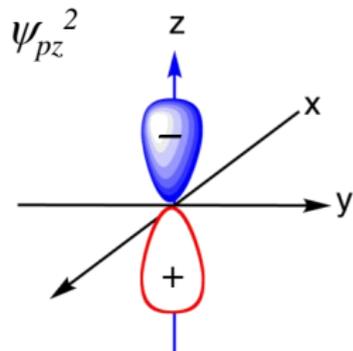
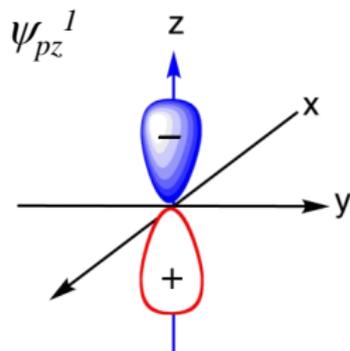
Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: método *tight-binding* e hibridación de orbitales

$p_x - p_x$ bonding



$p_z - p_z$ bonding



En este tipo de interacciones se tiene,

$$\langle \psi_{p_x}^1 | H | \psi_{p_x}^2 \rangle = V_{pp\pi},$$
$$\forall V_{pp\pi} < 0,$$

en donde al resultado de la interacción se le llama **hibridación $pp\pi$** .

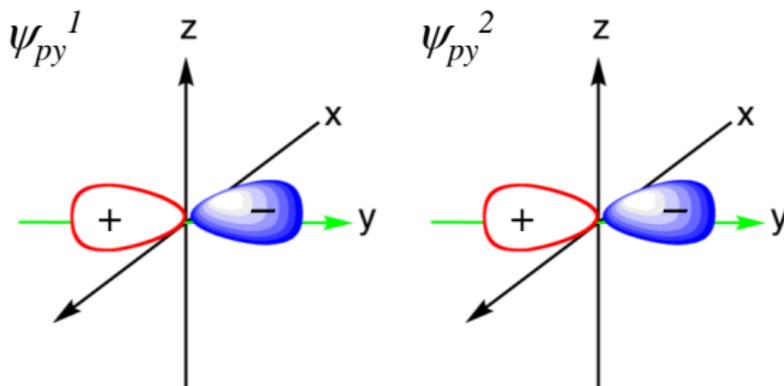
De la misma manera, se observa una hibridación $pp\pi$ para el caso $p_z - p_z$,

$$\langle \psi_{p_z}^1 | H | \psi_{p_z}^2 \rangle = V_{pp\pi},$$
$$\forall V_{pp\pi} < 0.$$

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: método *tight-binding* e hibridación de orbitales

$p_y - p_y$ **bonding**



Para la configuración actual, se tiene:

$$\langle \psi_{p_y}^1 | H | \psi_{p_y}^2 \rangle = \langle p_y^1 | H | p_y^2 \rangle = V_{pp\sigma},$$

generando una **hibridación** $pp\sigma$ siendo $V_{pp\sigma} > 0$, debido a que los lóbulos próximos dominan la interacción del sistema.

Finalmente, se tiene que las interacciones $p_i - p_j \quad \forall \quad i \neq j$ se **anularán** debido a la simetría de los mismos.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: método *tight-binding* e hibridación de orbitales

En general, de la interacción $s - p$ sólo habrá **cuatro** términos que sobreviven,



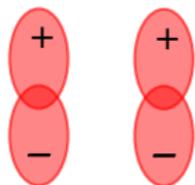
$$V_{ss\sigma} < 0$$



$$V_{sp\sigma} > 0$$



$$V_{pp\sigma} > 0$$



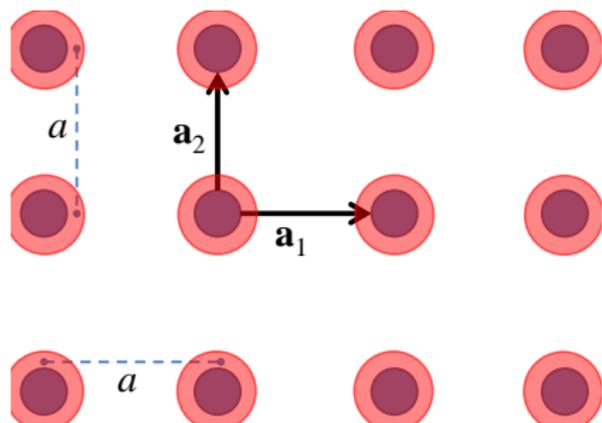
$$V_{pp\pi} < 0$$

Debido a que las integrales de interacción dependen de la **distancia relativa** y **orientación** entre orbitales, se infiere una relación de proporcionalidad:

$$V_{ss\sigma} : V_{sp\sigma} : V_{pp\sigma} : V_{pp\pi} = -1.40 : 1.84 : 3.24 : -0.81.$$

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: Ejemplo de celda cuadrada



Se considera:

- Cristal **monoatómico**.
- Base de expansión **tipo s**.
- Interacción:
 - (a) **primeros** vecinos,
 - (b) **segundos** vecinos.

Las coordenadas de los vecinos son:

Primeros: $(1, 0)a$, $(0, 1)a$, $(-1, 0)a$, $(0, -1)a$.

Segundos: $(1, 1)a$, $(-1, 1)a$, $(1, -1)a$, $(-1, -1)a$.

Y donde las integrales de interacción son:

$$\langle \varphi_s(0) | H | \varphi_s(0) \rangle = \varepsilon_s,$$

$$\langle \varphi_s(0) | H | \varphi_s(1) \rangle = V_{ss\sigma}^1 < 0 \quad \& \quad \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_s(2) \rangle = V_{ss\sigma}^2 < 0.$$

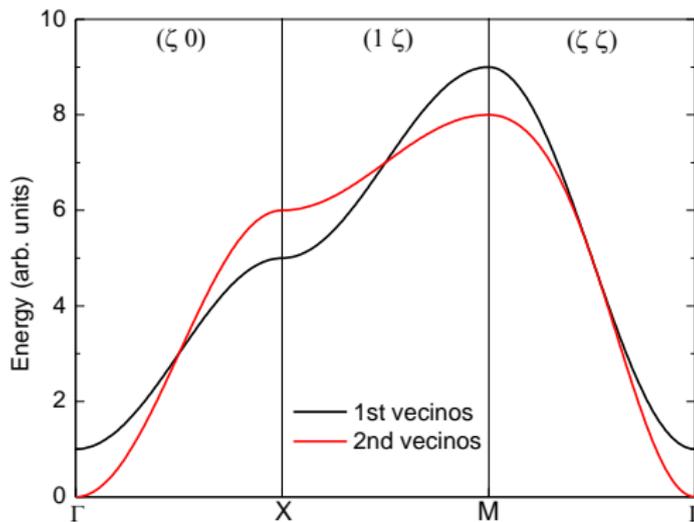
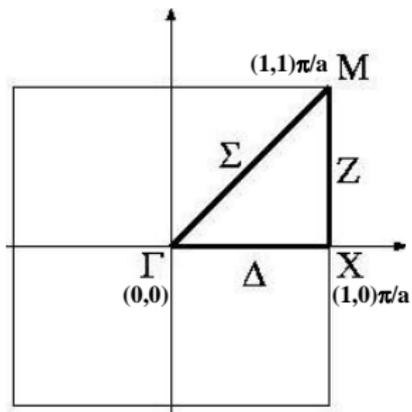
Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: Ejemplo de celda cuadrada

Con las consideraciones anteriores se obtiene la sig. est. de bandas:

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_s + 2V_{ss\sigma}^1 [\text{Cos } k_x a + \text{Cos } k_y a] + \dots \\ \dots + 2V_{ss\sigma}^2 [\text{Cos}(k_x a + k_y a) + \text{Cos}(k_x a - k_y a)],$$

Graficando:



Usando: $\varepsilon_s = 5$, $V_{ss\sigma}^1 = -1$ y $V_{ss\sigma}^2 = -1/4$,

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: Método *tight-binding*, integrales de interacción

Las **integrales de interacción** en el método *tight-binding*,

$$E_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \langle \phi_j^0 | H | \phi_i^n \rangle,$$

son obtenidas mediante un proceso de **ajuste** a estructuras de bandas experimentales u obtenidas mediante otros cálculos más precisos.⁴

INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING

JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER

J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) R413–R440

PII: S0953-8984(03)56655-3

TOPICAL REVIEW

The Slater–Koster tight-binding method: a computationally efficient and accurate approach

D A Papaconstantopoulos and M J Mehl

Center for Computational Materials Science, Naval Research Laboratory, Washington, DC, USA

⁴Métodos *full-potential all-electron* tal como el DFT-LAPW.

Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

Aplicación de orbitales locales: método *tight-binding*, integrales de interacción

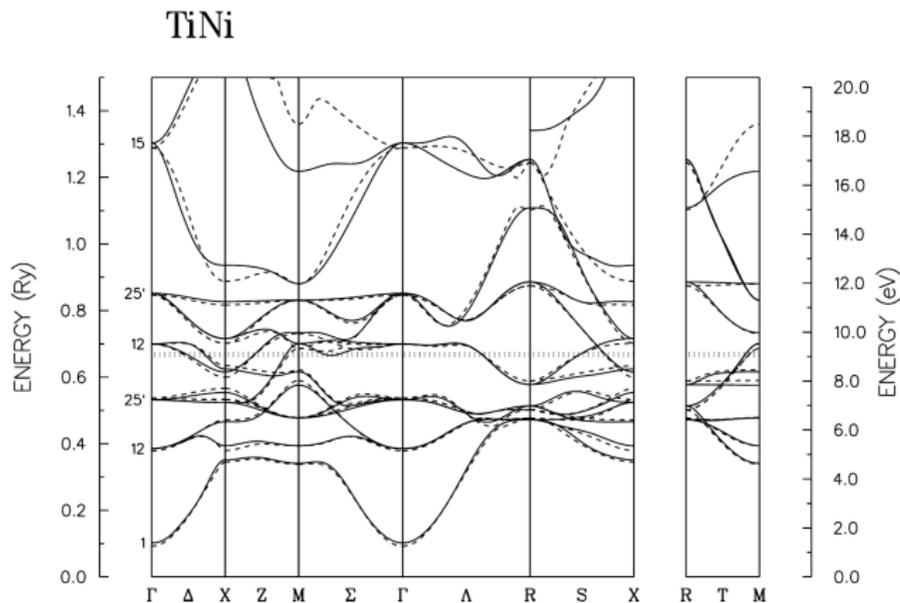


Figure 1. Comparison of the first-principles APW band structure of B2 (CsCl structure) TiNi (solid curves) with the band structure calculated using the SK parametrization (broken curves) of [22].

5

⁵D.A. Papaconstantopoulos and M.J. Mehl, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R413 (2003).

Contenido: Tema 03

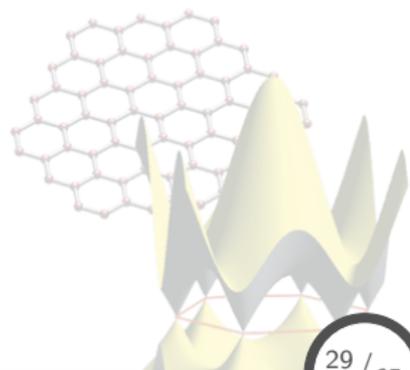
3. Bases de expansión

3.1 Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

3.2 Ondas planas

3.3 Funciones aumentadas

3.4 Funciones aumentadas y linealizadas



Ondas planas

Funciones base no—locales

Hasta ahora se han analizado **orbitales localizados**:

Slater

Representan a lo más cercano a los verdaderas eigenfunciones del tipo **one—electron ions**, siendo determinados por intuición química y física.

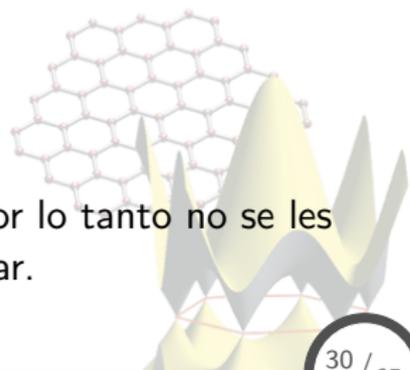
Otro set de funciones que puede representar a los electrones en un sólido es el de las **ondas planas**,

$$\chi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

las cuales son completamente **deslocalizadas**, y por lo tanto no se les puede asociar a un determinado átomo en particular.

Gaussianos

Están muy bien localizados, sin embargo el potencial al que se asocian es el **oscilador armónico**, el cual no es representativo de la est. electrónica de sólidos y moléculas.



Ondas planas

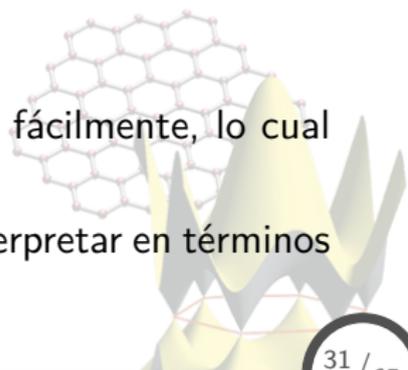
Propiedades

Ventajas

- Debido a su naturaleza **no-local**, son perfectas para el estudio de sistemas de electrones libres tal como materiales **crystalinos metálicos**.
- Las integrales de elementos de matriz son **fáciles** de calcular (aun las más complejas) mediante el uso de técnicas relacionadas con la transformada de Fourier.
- La base se puede incrementar **sistemáticamente** de una manera muy simple.

Desventajas

- El tamaño de la base puede **crecer demasiado** fácilmente, lo cual haría muy costoso el cálculo.
- Los resultados obtenidos **no son sencillos** de interpretar en términos del enlace químico.



Ondas planas

Ecuación de Schrödinger

Aplicando la expansión de ondas planas a las ecs. de Schrödinger, en las cuales cada electrón se mueve en un potencial efectivo $V_{eff}(\mathbf{r})$,

$$\hat{H}_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad \forall \quad \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}),$$

en donde se exige, para el caso de un sistema sólido cristalino:

- Las funciones deben estar **normalizadas**.
- Cumplir con las **cond. de frontera** periódicas en un vol. dado Ω .

Expandiendo, por tanto, la función de onda que representa al orbital en un set de funciones base tipo **ondas planas**,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle,$$

siendo $c_{i\mathbf{q}}$ los **coeficientes de expansión** de la función ψ_i en la base de **ondas planas** ortonormales $|\mathbf{q}\rangle$,

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}$$

Ondas planas

Ecuación de Schrödinger

Sustituyendo la expansión en ondas planas de la función de onda en la ecuación de Schrödinger,

$$\begin{aligned}\hat{H}_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \\ \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}) \left[\sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right] &= \epsilon_i \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \\ \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}) |\mathbf{q}\rangle &= \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_i c_{i\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle, \\ \Rightarrow \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle &= \epsilon_i c_{i\mathbf{q}'},^6\end{aligned}$$

siendo,

$$\langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle = \langle \mathbf{q}' | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \mathbf{q} \rangle + \langle \mathbf{q}' | V_{eff}(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle.$$

⁶En donde se ha mult. por $\langle \mathbf{q}' |$ y aplicado las cond. de ortonormalidad.

Ondas planas

Ecuación de Schrödinger

De la expresión para las integrales,

$$\langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle = \langle \mathbf{q}' | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \mathbf{q} \rangle + \langle \mathbf{q}' | V_{eff}(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle.$$

se tiene para el término de la **energía cinética**,

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbf{q}' \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right| \mathbf{q} \right\rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_e} |q|^2 \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}} = \frac{1}{2} |q|^2 \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}}. \end{aligned}$$

Para la **energía potencial** se tiene que $V_{eff}(\mathbf{r})$ es periódico y por tanto se puede expresar como una suma de componentes de Fourier,

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) e^{i(\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r})},$$

donde:
$$V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} V_{eff}(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})}.$$

⁷En unidades de Hartree: $\hbar = m_e = 1$.

Ondas planas

Ecuación de Schrödinger

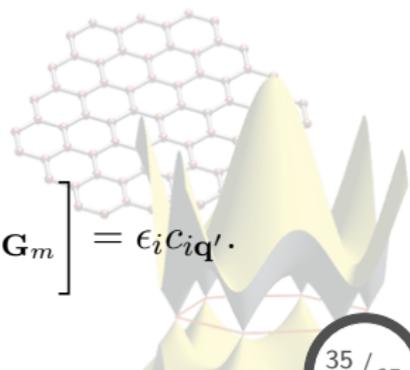
Por tanto, se obtiene:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{q}' | V_{eff}(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} \left[\sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} \right] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \\ &= \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}, \mathbf{G}_m},\end{aligned}$$

es decir, sólo sobreviven los términos que cumplen con $\mathbf{q}' - \mathbf{q} = \mathbf{G}_m$.

Ahora, reuniendo las expresiones para los términos de energía **cinética** y **potencial**,

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff} | \mathbf{q} \rangle &= \epsilon_i c_{i\mathbf{q}'} \\ \Rightarrow \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \left[\frac{1}{2} |q|^2 \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}} + \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}, \mathbf{G}_m} \right] &= \epsilon_i c_{i\mathbf{q}'}.\end{aligned}$$



Ondas planas

Ecuación de Schrödinger

De la ecuación anterior, definiendo:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m, \quad \mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}, \quad \forall \mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'},$$

se obtiene,

$$\sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \left[\frac{1}{2} |q|^2 \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}} + \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \mathbf{G}_m} \right] = \epsilon_i c_{i\mathbf{q}'},$$
$$\Rightarrow \sum_{m'} c_{im'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{eff}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \right] = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{im}(\mathbf{k}),^8$$
$$\sum_{m'} H_{mm'}(\mathbf{k}) c_{im'}(\mathbf{k}) = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{im}(\mathbf{k}),$$

en donde i denota la eigenfunción y eigenvalor para un punto \mathbf{k} en particular, y la ec. representa, por tanto, la ec. de Schrödinger para un **crystal periódico**.

⁸En donde se ha intercambiado $m \rightarrow m'$.

Contenido: Tema 03

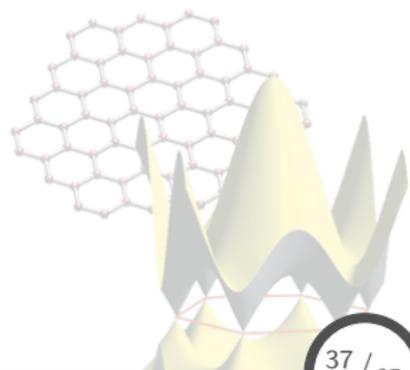
3. Bases de expansión

3.1 Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

3.2 Ondas planas

3.3 Funciones aumentadas

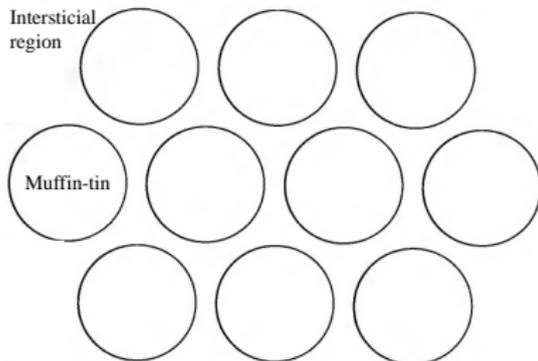
3.4 Funciones aumentadas y linealizadas



Funciones aumentadas

El método APW: separación del espacio

El método de **ondas planas aumentadas (APW)** expande los eigenestados de la ecuación de Schrödinger de partículas independientes en funciones base **dependientes** de la **región** descrita.



- **Muffin-tin:** Región centrada en los átomos, ahí el potencial es similar al del potencial del átomo aislado, y por tanto la solución será del tipo **función localizada**.
- **Región intersticial:** el potencial es más suave y no cambia mucho en función de la distancia, por lo que el comportamiento de los electrones será tipo electrón libre, siendo descritos por **funciones deslocalizadas**.

Funciones aumentadas

El método APW: Separación del espacio

Muffin-tin

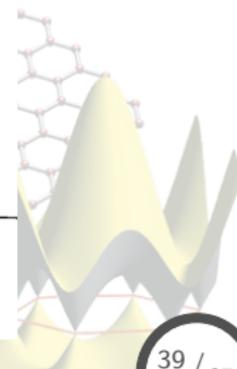
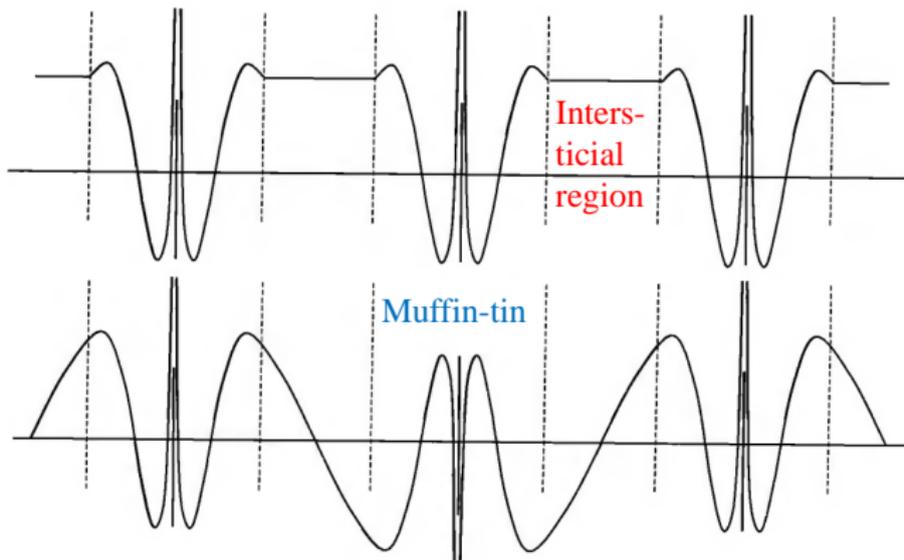
$$V_{eff}(\mathbf{r}) \rightarrow V_{eff}(r),$$

eigenfunc. \rightarrow **orb. atómicos.**

Reg. intersticial

$$V_{eff}(\mathbf{r}) \rightarrow V_0 \approx \text{cte.},$$

eigenfunc. \rightarrow **ondas planas.**



Funciones aumentadas

El método APW: Formalismo

Se considera que cada eigenfunción puede ser expandida en un set de **funciones base**, determinadas por el vector de la red recíproca \mathbf{G}_m ,

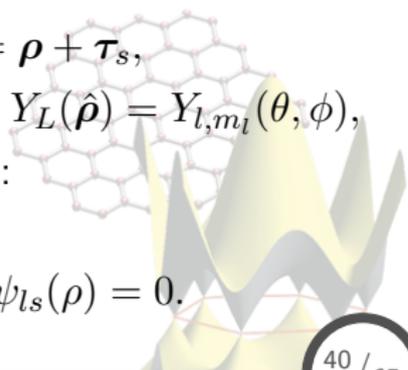
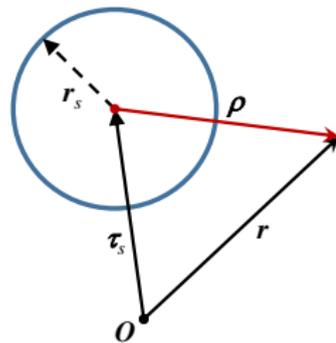
$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{im}(\mathbf{k}) \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}^{APW}(\mathbf{r}),$$

en donde cada $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}^{APW}(\mathbf{r})$ es representada como:

$$\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}^{APW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} & \forall \rho > r_s \\ \sum_{Ls} c_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \psi_{Ls}(\epsilon, \rho) & \forall \rho < r_s, \end{cases}$$

$\forall \psi_{Ls}(\epsilon, \rho) = i^l Y_L(\hat{\rho}) \psi_{ls}(\epsilon, \rho)$, $s \rightarrow$ átomo, $\mathbf{r} = \rho + \boldsymbol{\tau}_s$,
 $L \rightarrow$ momento angular $\rightarrow L \equiv l, m_l$ & $Y_L(\hat{\rho}) = Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$,
 $\psi_{ls}(\epsilon, \rho) \rightarrow$ sol. de la ec. de Schrödinger radial:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) + V_s(\rho) - \epsilon \right] \rho \psi_{ls}(\rho) = 0.$$



Funciones aumentadas

El método APW: funciones base

Los $c_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)$ son determinados mediante la condición de que las funciones base sean **continuas** en la frontera ($\rho = r_s$) \therefore se requiere expresar a las **ondas planas** en términos de **funciones esféricas**,

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\rho} = 4\pi \sum_L i^l j_l(q\rho) Y_L^*(\hat{\mathbf{q}}) Y_L(\hat{\rho}),$$

$$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot(\mathbf{r}-\boldsymbol{\tau}_s)} = 4\pi \sum_L i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|\rho) Y_L^*(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m}) Y_L(\hat{\rho}),$$

$$\therefore e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\boldsymbol{\tau}_s} 4\pi \sum_L i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|\rho) Y_L^*(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m}) Y_L(\hat{\rho}),$$

por tanto, para que χ^{APW} sea **continua** en la frontera, se debe cumplir,

$$\begin{aligned} & e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\boldsymbol{\tau}_s} 4\pi \sum_L i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|r_s) Y_L^*(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_s) \\ &= \sum_{Ls} c_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}_s) \psi_{ls}(\epsilon, r_s). \end{aligned}$$

Funciones aumentadas

El método APW: funciones base

De la ecuación anterior se obtiene la expresión para los coeficientes $c_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)$,

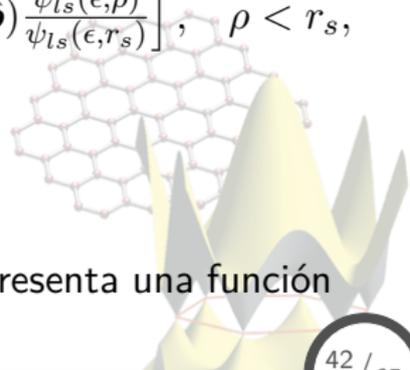
$$c_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) = 4\pi e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \boldsymbol{\tau}_s} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m| r_s) \frac{Y_L^*(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m})}{\psi_{ls}(\epsilon, r_s)},$$

por tanto, las funciones base se pueden expresar como:

$$\chi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m}^{APW} = \begin{cases} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}}, & \rho > r_s, \\ 4\pi e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \boldsymbol{\tau}_s} \sum_{Ls} [\dots \\ \dots i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m| r_s) Y_L^*(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m}) Y_L(\hat{\rho}) \frac{\psi_{ls}(\epsilon, \rho)}{\psi_{ls}(\epsilon, r_s)}], & \rho < r_s, \end{cases}$$

en donde se tiene:

- Una función χ^{APW} **continua** en la frontera.
- La cual **no es diferenciable** en esa región.
- Sin embargo, la combinación lineal $\psi_{i, \mathbf{k}(\mathbf{r})}$ **si** representa una función totalmente **continua** y **diferenciable**.



Funciones aumentadas

El método APW: elementos de matriz y ecuación secular

Debido a la no-diferenciabilidad de la base APW, la **ecuación secular** viene expresada como:

$$\sum_m \left[\langle m' | \hat{H} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} | m \rangle + \langle m' | \hat{H}^s | m \rangle \right] c_{im}(\mathbf{k}) = 0,$$

$$\langle m' | \hat{H} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} | m \rangle = \int_{cell} d\mathbf{r} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_{m'}}(\mathbf{r})^* \left[\hat{H} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} \right] \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}),$$

siendo que la **discontinuidad** en la derivada se incorpora mediante la **integral de superficie**:

$$\begin{aligned} \langle m' | \hat{H}^s | m \rangle &= \int_s ds \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_{m'}}^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial r} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}^-) - \frac{\partial}{\partial r} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}^+) \right], \\ &= \int_s ds \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_{m'}}^*(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial r} \ln \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}^-) - \frac{\partial}{\partial r} \ln \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}^+) \right], \end{aligned}$$

en donde \mathbf{r}^- y \mathbf{r}^+ representan las regiones **dentro** y **fuera** de la esfera, respectivamente.

Funciones aumentadas

El método APW: elementos de matriz y ecuación secular

Para resolver la ec. secular, se debe tener en cuenta que las funciones base en la expansión APW **no son fijas**, si no que son seleccionadas de tal manera que **satisfagan** las ecs. de Schrödinger dentro de cada esfera de muffin-tin a una **energía** $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$,

$$\langle m' | \hat{H} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} | m \rangle = \begin{cases} \int_{int} d\mathbf{r} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_{m'}}^*(\mathbf{r}) [\hat{H} - \epsilon_{i,\mathbf{k}}] \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}) & \rho > r_s, \\ 0 & \rho < r_s, \end{cases}$$

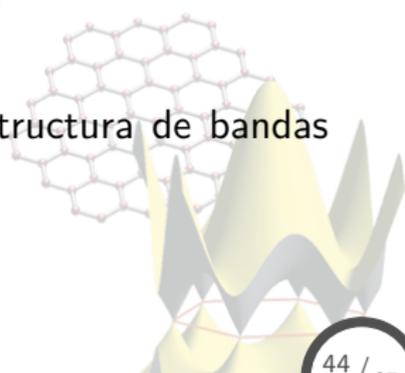
siendo que para la región **intersticial** ($\rho > r_s$) se tiene:

$$\begin{aligned} \hat{H} &\rightarrow \text{energía cinética,}^9 \\ \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}) &\rightarrow \text{ondas planas,} \end{aligned}$$

donde la información e influencia atómica a la estructura de bandas viene dada por las condiciones de frontera,

$$\langle m' | \hat{H}^s | m \rangle.$$

⁹ $V \rightarrow V_0 = \text{cte.}$



Funciones aumentadas

El método APW: elementos de matriz y ecuación secular

Calculando los elementos de matriz para la región **intersticial**,

$$\begin{aligned}\langle m' | \hat{H} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} | m \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{int} d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \cdot \mathbf{r}} \left[\hat{H} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} \right] e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}}, \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{cell} [\dots] - \frac{1}{\Omega} \int_{mt} [\dots],\end{aligned}$$

en donde se tiene,

$$\begin{aligned}\frac{1}{\Omega} \int_{cell} [\dots] &= \frac{1}{\Omega} \int_{cell} d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \cdot \mathbf{r}} \left[\hat{H} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} \right] e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}}, \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}|^2 - \epsilon_{i,\mathbf{k}} \right] \delta_{mm'},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\Omega} \int_{mt} [\dots] &= \frac{1}{\Omega} \int_{mt} d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \cdot \mathbf{r}} \left[\hat{H} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} \right] e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}}, \\ &= \frac{4\pi r_s^2}{\Omega} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 - \epsilon_{i,\mathbf{k}} \right] e^{i(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \cdot \boldsymbol{\tau}_s} \frac{j_1(|\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}| r_s)}{|\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}|}.\end{aligned}$$

siendo que j_1 representa la func. esférica de Bessel de primer orden.

Funciones aumentadas

El método APW: elementos de matriz y ecuación secular

Para la contribución de la **discontinuidad** de la derivada en la superficie, se tiene:

$$\begin{aligned} & \langle m' | \hat{H}^s | m \rangle \\ &= \int_s ds \chi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}}^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial r} \chi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m}(\mathbf{r}^-) - \frac{\partial}{\partial r} \chi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m}(\mathbf{r}^+) \right], \\ &= \frac{4\pi r_s^2}{\Omega} \sum_l (2l + 1) P_l(\cos \theta_{mm'}) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}| r_s) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m| r_s) \Delta D_{l,m}(\epsilon_{\mathbf{k}}) \end{aligned}$$

$$\forall \Delta D_{l,m}(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \left[\frac{\partial \psi_l(\epsilon_{\mathbf{k}}, \rho) / \partial \rho}{\psi_l(\epsilon_{\mathbf{k}}, \rho)} - |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m| \frac{\partial j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m| \rho) / \partial \rho}{j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m| \rho)} \right]_{\rho=r_s},$$

en donde:

- \mathbf{r}^- y \mathbf{r}^+ se refieren a la función dentro y fuera de la esfera.
- $\chi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m}$ es evaluada en $\rho = r_s$, y por tanto puede ser representada por ondas planas o funciones esféricas.
- $\theta_{mm'}$ es el ángulo entre vectores $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ y $\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$.

Funciones aumentadas

El método APW: elementos de matriz y ecuación secular

Con las expresiones anteriormente expuestas, la **ecuación secular** es:

$$\sum_m \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'})^2 - \epsilon_{i,\mathbf{k}} \right] \delta_{mm'} + V_{mm'}^{APW}(\epsilon_{i,\mathbf{k}}, \mathbf{k}) \right\} c_{im}(\mathbf{k}) = 0,$$

$$\forall V_{mm'}^{APW}(\epsilon_{i,\mathbf{k}}, \mathbf{k}) = -\frac{4\pi r_s^2}{\Omega} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 - \epsilon_{i,\mathbf{k}} \right] \times \dots$$

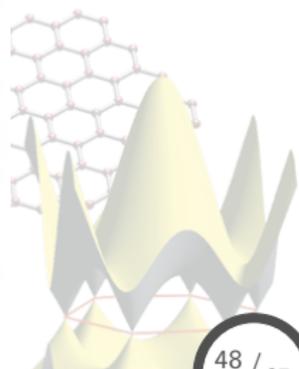
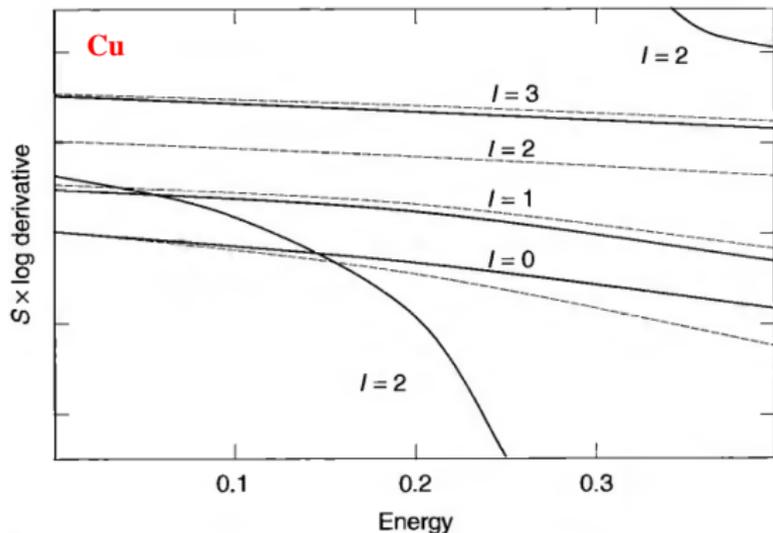
$$\dots \times e^{i(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \cdot \boldsymbol{\tau}_s} \frac{j_l(|\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}| r_s)}{|\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}|} + \langle m' | \hat{H}^s | m \rangle,$$

- El operador del **potencial** depende de manera **no-lineal** en las energías, las cuales son **desconocidas**.
- Para atacar la parte no-lineal se procede como sigue:
 1. Se resuelve la parte **dentro de la esfera** obteniendo $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$.
 2. Con esos $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$ se determinan en la ecuación secular que valores de \mathbf{k} la **satisfacen**.
 3. Con esos \mathbf{k} se buscan los $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$ que **cumplan** con la condición de frontera

Funciones aumentadas

El método APW: Casos límites

- La **diferencia de potencial** en ambas zonas es muy **pequeña** $\Rightarrow \Delta D_{l,m} \approx 0$ y por tanto el sistema tiene un comportamiento **nearly-free electron**.
- Las derivadas logarítmicas divergen en ciertos valores de $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_0$, lo que se conoce como **efectos de resonancia**, indicando que la banda $\epsilon_{\mathbf{k}}$ esta **localizada**, mostrando muy poca dispersión en \mathbf{k} .



Contenido: Tema 03

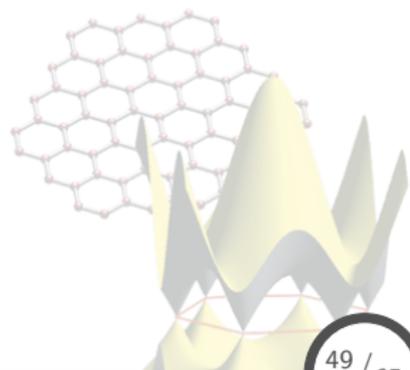
3. Bases de expansión

3.1 Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

3.2 Ondas planas

3.3 Funciones aumentadas

3.4 Funciones aumentadas y linealizadas



Funciones aumentadas y linealizadas

Problemática de las funciones APW

El uso de funciones APW,

$$\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}^{APW}(\mathbf{r}) = 4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\tau_s} \sum_{Ls} \left[i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|r_s) Y_L^*(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m}) Y_L(\hat{\rho}) \frac{\psi_{ls}(\epsilon, \rho)}{\psi_{ls}(\epsilon, r_s)} \right],$$

como base para la expansión de los estados electrónicos, presenta **ventajas** y **desventajas**,

- **Ventajas:** Es una representación adecuada de las funciones de onda para estados electrónicos por regiones:
 1. **Orbitales atómicos** → esferas de muffin-tin centradas en sitios atómicos.
 2. **Ondas planas** → región intersticial.
- **Desventajas:** Las condiciones de continuidad en la frontera crean ecs. no-lineales debido a la dependencia en la energía de las funciones base, donde la **diferenciabilidad no** es asegurada, debido a que se duplicaría el tamaño de la base.

Funciones aumentadas y linealizadas

Planteamiento de la linealización

Se propone que las funciones en la región de muffin-tin estén representadas por una combinación lineal de dos funciones **aumentadas**,

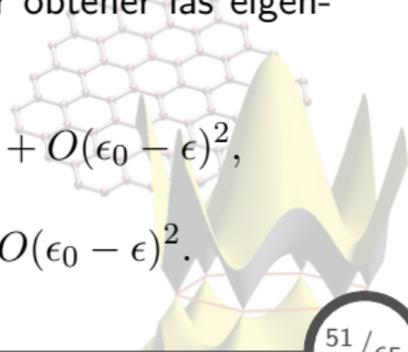
$$\psi_l(r) \quad \& \quad \frac{\partial}{\partial \epsilon} \psi_l(r) = \dot{\psi}_l(r),$$

ambas calculadas a una energía de **referencia** ϵ_0 arbitrariamente seleccionada,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{(l+1)l}{\rho^2} \right) + V_s(\rho) - \epsilon_0 \right] \psi_l(\epsilon_0, \rho) = 0.$$

Para ello se expande $\psi_l(\epsilon, \rho)$ en Taylor para poder obtener las eigenfunciones a energías **cercanas** a ϵ_0 ,

$$\begin{aligned} \psi_l(\epsilon, \rho) &= \psi_l(\epsilon_0, \rho) + (\epsilon_0 - \epsilon) \left. \frac{\partial}{\partial \epsilon} \psi_l(\epsilon, \rho) \right|_{\epsilon=\epsilon_0} + O(\epsilon_0 - \epsilon)^2, \\ &= \psi_l(\epsilon_0, \rho) + (\epsilon_0 - \epsilon) \left. \dot{\psi}_l(\epsilon, \rho) \right|_{\epsilon=\epsilon_0} + O(\epsilon_0 - \epsilon)^2. \end{aligned}$$



Funciones aumentadas y linealizadas

Funciones base LAPW

Con la expresión anterior es posible definir la base de **ondas planas aumentadas y linealizadas LAPW**,

$$\begin{aligned}\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}^{LAPW}(\mathbf{r}) &= \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} & \rho > r_s, \\ \sum_{L_s} c_{L_s}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) i^l Y_L(\hat{\rho}) \times \dots \\ \dots \times [\psi_{l_s}(\epsilon_0, \rho) + (\epsilon_0 - \epsilon) \dot{\psi}_{l_s}(\epsilon_0, \rho)] & \rho < r_s, \end{cases} \\ &= \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} & \rho > r_s, \\ \sum_{L_s} i^l Y_L(\hat{\rho}) [A_{L_s}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \psi_{l_s}(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ \dots + B_{L_s}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \dot{\psi}_{l_s}(\epsilon_0, \rho)] & \rho < r_s, \end{cases}\end{aligned}$$

en donde los coeficientes A_{L_s} y B_{L_s} son determinados exigiendo las condiciones de **continuidad** y **diferenciabilidad** de las funciones base en la frontera $\rho = r_s$, siendo **independientes** de los eigenvalores de energía.

Funciones aumentadas y linealizadas

Funciones base LAPW: condiciones de continuidad y diferenciabilidad

Para la condición de **continuidad** en $\rho = r_s$, se tiene:

$$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} = 4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\tau_s} \sum_L i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|\rho) Y_L^*(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|) Y_L(\hat{\rho}),$$

$$\Rightarrow 4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\tau_s} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|r_s) Y_L^*(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|) \\ = A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \psi_{ls}(\epsilon_0, r_s) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \dot{\psi}_{ls}(\epsilon_0, r_s),$$

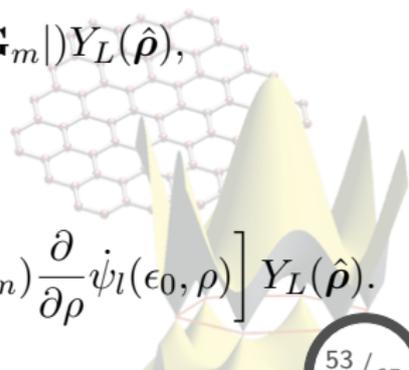
mientras que para la condición de **diferenciabilidad**:

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} \right]$$

$$= 4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\tau_s} \sum_L i^l \frac{\partial}{\partial \rho} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|\rho) Y_L^*(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|) Y_L(\hat{\rho}),$$

$$\frac{\partial}{\partial \rho} [\text{orb. atómicos}]$$

$$= \sum_{Ls} i^l \left[A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \frac{\partial}{\partial \rho} \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \frac{\partial}{\partial \rho} \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) \right] Y_L(\hat{\rho}).$$



Funciones aumentadas y linealizadas

Funciones base LAPW: condiciones de continuidad y diferenciabilidad

Por tanto, igualando las derivadas en la frontera $\rho = r_s$ se obtiene,

$$4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\boldsymbol{\tau}_s} Y_L^*(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|) \left. \frac{\partial}{\partial \rho} j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|\rho) \right|_{\rho=r_s}$$
$$= A_{Ls}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m) \left. \frac{\partial}{\partial \rho} \psi_{ls}(\epsilon_0, \rho) \right|_{\rho=r_s} + B_{Ls}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m) \left. \frac{\partial}{\partial \rho} \dot{\psi}_{ls}(\epsilon_0, \rho) \right|_{\rho=r_s} .$$

Resolviendo el sist. de ecuaciones para A_{Ls} y B_{Ls} , siendo que todas las demás cantidades son evaluadas en la frontera y \therefore conocidas:

$$A_{Ls} = \Lambda_{r_s} \frac{j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|r_s)\dot{\psi}'_l(\epsilon_0, r_s) - j'_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|r_s)\dot{\psi}_l(\epsilon_0, r_s)}{\psi_l(\epsilon_0, r_s)\dot{\psi}'_l(\epsilon_0, r_s) - \psi'_l(\epsilon_0, r_s)\dot{\psi}_l(\epsilon_0, r_s)},$$
$$B_{Ls} = \Lambda_{r_s} \frac{j'_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|r_s)\psi_l(\epsilon_0, r_s) - j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|r_s)\psi'_l(\epsilon_0, r_s)}{\psi_l(\epsilon_0, r_s)\dot{\psi}'_l(\epsilon_0, r_s) - \psi'_l(\epsilon_0, r_s)\dot{\psi}_l(\epsilon_0, r_s)},$$

en donde:

$$\Lambda_{r_s} = 4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\boldsymbol{\tau}_s} Y_L^*(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|) \quad \& \quad \zeta'(r_s) = \left. \frac{\partial}{\partial \rho} \zeta(\rho) \right|_{\rho=r_s} .$$

Funciones aumentadas y linealizadas

Observaciones de la linealización

De la expansión en **LAPW**, se observa:

$$\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}^{LAPW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} & \rho > r_s, \\ \sum_{L_s} i^l Y_L(\hat{\rho}) [A_{L_s}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)\psi_{l_s}(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ \dots + B_{L_s}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)\dot{\psi}_{l_s}(\epsilon_0, \rho)] & \rho < r_s, \end{cases}$$

- Para la obtención de las expresiones de los coeficientes se dedujo B_{L_s} en términos de A_{L_s} , por lo que no son totalmente **independientes**, y por tanto la inclusión de ψ **no** incrementa el tamaño de la base original.
- La base χ^{LAPW} **no** depende de las energías propias solución del sistema, si no de un parámetro ϵ_0 que se **intuye** se encuentra cerca de las energías solución ϵ , cuyo error en ψ es de $(\epsilon_0 - \epsilon)^2$.

Funciones aumentadas y linealizadas

Ecuación secular en el formalismo LAPW

Con la expansión en LAPW, es posible expresar la **ecuación secular** del sistema,

$$\sum_m \left[\langle m' | \hat{H} | m \rangle - \langle m' | m \rangle \epsilon_{i\mathbf{k}} \right] c_{im}(\mathbf{k}) = 0,$$

la cual se puede dividir en términos de las regiones **muffin-tin** e **intersticial** que componen la base:

$$\sum_m \left[\langle m' | \hat{H} - \epsilon_{i\mathbf{k}} | m \rangle_I + \langle m' | \hat{H} | m \rangle_{mt} - \langle m' | m \rangle_{mt} \epsilon_{i\mathbf{k}} \right] c_{im}(\mathbf{k}) = 0,$$

siendo que la región **intersticial** tiene la misma solución que para la base **APW**,

$$\begin{aligned} & \langle m' | \hat{H} - \epsilon_{i\mathbf{k}} | m \rangle_I \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 - \epsilon_{i\mathbf{k}} \right] \left[\delta_{mm'} - \frac{4\pi r_s^2}{\Omega} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \boldsymbol{\tau}_s} \frac{j_1(|\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}| r_s)}{|\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}|} \right]. \end{aligned}$$

Funciones aumentadas y linealizadas

Ecuación secular en el formalismo LAPW

Para las regiones esféricas de **muffin-tin**, se tiene:

$$\begin{aligned} \langle m' | \hat{H} | m \rangle_{mt} \quad \forall \quad \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + V_s(\rho), \\ \langle m' | \hat{H} | m \rangle_{mt} &= \frac{1}{\Omega} \int_{mt} d\rho \sum_{Ls} (i^l)^* [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)]^* Y_L^*(\hat{\rho}) \times \dots \\ &\dots \times \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + V_s(\rho) \right] \times \dots \\ &\dots \times \sum_{L's} (i^{l'}) [A_{L's}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \psi_{l'}(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\dots + B_{L's}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \dot{\psi}_{l'}(\epsilon_0, \rho)] Y_{L'}(\hat{\rho}), \end{aligned}$$

Funciones aumentadas y linealizadas

Ecuación secular en el formalismo LAPW

separando la integral en una parte angular y otra radial, se tiene:

$$\begin{aligned} \langle m' | \hat{H} | m \rangle_{mt} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{Ls} \int_0^{r_s} \rho^2 d\rho [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)]^* \times \dots \\ &\dots \times \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + V_s(\rho) \right] \times \dots \\ &\dots \times [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)],^{10} \end{aligned}$$

donde,

$$\int d\hat{\rho} Y_L^*(\hat{\rho}) Y_{L'}(\hat{\rho}) = \delta_{LL'} \quad \forall \quad \hat{\rho} = d\phi d\theta \text{Sen}\theta.$$

¹⁰ $(i^l)^* \times (i^l) = 1 \quad \forall \quad l.$

Funciones aumentadas y linealizadas

Ecuación secular en el formalismo LAPW

Utilizando las sig. relaciones al momento de aplicar el operador en la ecuación anterior:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + V_s(\rho) \right] \psi_l(\epsilon_0, \rho) = \epsilon_0 \psi_l(\epsilon_0, \rho),$$
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + V_s(\rho) \right] \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) = \epsilon_0 \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) + \psi_l(\epsilon_0, \rho),$$

se tiene:

$$\begin{aligned} \langle m' | \hat{H} | m \rangle_{mt} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{Ls} \int_0^{r_s} \rho^2 d\rho [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)]^* \times \dots \\ &\dots \times [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \epsilon_0 \psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \{ \epsilon_0 \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) + \psi_l(\epsilon_0, \rho) \}]. \end{aligned}$$

Funciones aumentadas y linealizadas

Ecuación secular en el formalismo LAPW

Ahora, la integral anterior:

$$\begin{aligned} \langle m' | \hat{H} | m \rangle_{mt} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{Ls} \int_0^{r_s} \rho^2 d\rho [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\quad \dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)]^* \times \dots \\ &\quad \dots \times [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \epsilon_0 \psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\quad \dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \{ \epsilon_0 \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) + \psi_l(\epsilon_0, \rho) \}] , \end{aligned}$$

se puede expresar en notación de Dirac,

$$\begin{aligned} &\langle m' | \hat{H} | m \rangle_{mt} \\ &= \sum_{Ls} \left\langle A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) \mid \times \dots \right. \\ &\quad \left. \dots \times \mid A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \epsilon_0 \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) [\epsilon_0 \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) + \psi_l(\epsilon_0, \rho)] \right\rangle \end{aligned}$$

Funciones aumentadas y linealizadas

Ecuación secular en el formalismo LAPW

Expandiendo la expresión anterior finalmente se obtiene,

$$\begin{aligned} & \langle m' | \hat{H} | m \rangle_{mt} \\ &= \sum_{Ls} \left\langle A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) \right| \times \dots \\ & \dots \times \left| A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \epsilon_0 \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \left[\epsilon_0 \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) + \psi_l(\epsilon_0, \rho) \right] \right\rangle \\ &= \sum_{Ls} \left\{ A_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \epsilon_0 + A_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) + \dots \right. \\ & \left. \dots + B_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \left\langle \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) \left| \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) \right\rangle \epsilon_0 \right\}, \end{aligned}$$

en donde se han usado las condiciones de ortonormalidad de la base:

$$\langle \psi_l | \psi_l \rangle = 1 \quad \& \quad \langle \psi_l | \dot{\psi}_l \rangle = 0.$$

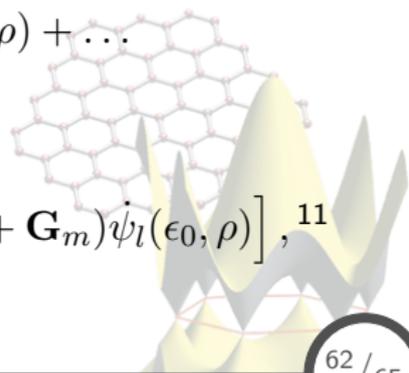
Funciones aumentadas y linealizadas

Ecuación secular en el formalismo LAPW

Calculando ahora los elementos de la matriz de **traslape** en las esferas,

$$\begin{aligned}\langle m'|m \rangle_{mt} &= \frac{1}{\Omega} \int_{mt} d\rho \sum_{Ls} (i^l)^* [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'})\psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'})\dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)]^* Y_L^*(\hat{\rho}) \times \dots \\ &\dots \times \sum_{L's} (i^{l'}) [A_{L's}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)\psi_{l'}(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\dots + B_{L's}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)\dot{\psi}_{l'}(\epsilon_0, \rho)] Y_{L'}(\hat{\rho}), \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{Ls} \int_{mt} \rho^2 d\rho [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'})\psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'})\dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)]^* \times \dots \\ &\dots \times [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)\psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)\dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)],^{11}\end{aligned}$$

¹¹Debido a las condiciones de ortonormalidad de $Y_L(\hat{\rho})$.



Funciones aumentadas y linealizadas

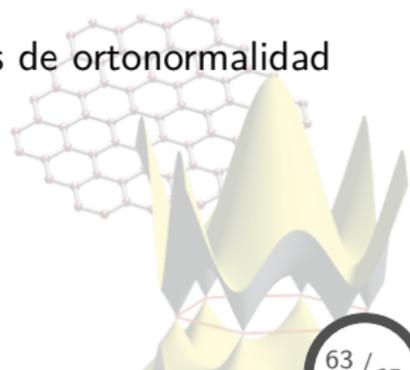
Ecuación secular en el formalismo LAPW

lo cual, expresado en notación de Dirac es:

$$\begin{aligned} \langle m' | m \rangle_{mt} &= \sum_{Ls} \left\langle A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) \mid \times \dots \right. \\ &\dots \times \left. \mid A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) \right\rangle, \\ &= \sum_{Ls} \left\{ A_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) + \dots \right. \\ &\dots \left. + B_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \langle \dot{\psi}_l \mid \dot{\psi}_l \rangle \right\}, \end{aligned}$$

en donde, también se han utilizado las condiciones de ortonormalidad anteriormente expuestas,

$$\langle \psi_l \mid \psi_l \rangle = 1 \quad \& \quad \langle \psi_l \mid \dot{\psi}_l \rangle = 0.$$



Funciones aumentadas y linealizadas

Ecuación secular en el formalismo LAPW

Con los resultados anteriores ya es posible expresar la **ecuación secular** en toda la celda unitaria:

$$\begin{aligned} & \sum_m \left[\langle m' | \hat{H} | m \rangle - \langle m' | m \rangle \epsilon_{i\mathbf{k}} \right] c_{im}(\mathbf{k}) = 0, \\ \Rightarrow & \sum_m \left\{ \langle m' | \hat{H} - \epsilon_{i\mathbf{k}} | m \rangle_I + \sum_{Ls} [A_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \epsilon_0 + \dots \right. \\ & \dots + A_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) + \dots \\ & \dots + B_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \langle \psi_l(\epsilon_0, \rho) | \psi_l(\epsilon_0, \rho) \rangle \epsilon_0 \left. \right] + \dots \\ & \dots - \epsilon_{i\mathbf{k}} \sum_{Ls} [A_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) + \dots \\ & \dots + B_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \langle \psi_l | \psi_l \rangle \left. \right\} c_{im}(\mathbf{k}) = 0, \end{aligned}$$

Funciones aumentadas y linealizadas

Ecuación secular en el formalismo LAPW

reduciendo la expresión anterior,

$$\sum_m \left\{ \langle m' | \hat{H} - \epsilon_{i\mathbf{k}} | m \rangle_I - (\epsilon_{i\mathbf{k}} - \epsilon_0) \sum_{Ls} [A_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) + \dots \dots + B_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \langle \psi_l(\epsilon_0, \rho) | \psi_l(\epsilon_0, \rho) \rangle] + \dots \dots + \frac{1}{2} \sum_{Ls} [A_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) + \dots \dots + A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) B_{Ls}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)] \right\} c_{im}(\mathbf{k}) = 0,$$

siendo que estas integrales son ahora **independientes** de la energía que se pretende calcular, resolviendo el problema de la **no-linealidad**.