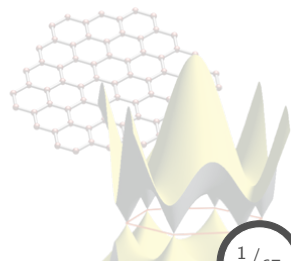
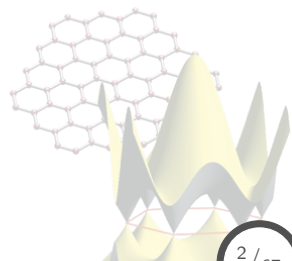


## 5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta



# Contenido: Tema 05

- 5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta
  - 5.1 Estructura electrónica: Estructura de bandas, formulación de Bloch y momento del cristal, densidad de estados
  - 5.2 Fuerzas: Teorema de Hellmann-Feynman, optimización estructural
  - 5.3 Vibraciones: Dinámica de red, fonones, teoría de respuesta lineal



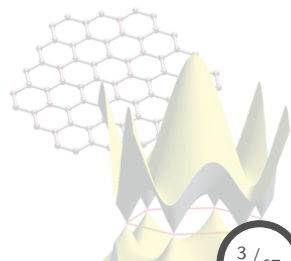
# Contenido: Tema 05

## 5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta

5.1 Estructura electrónica: Estructura de bandas, formulación de Bloch y momento del cristal, densidad de estados

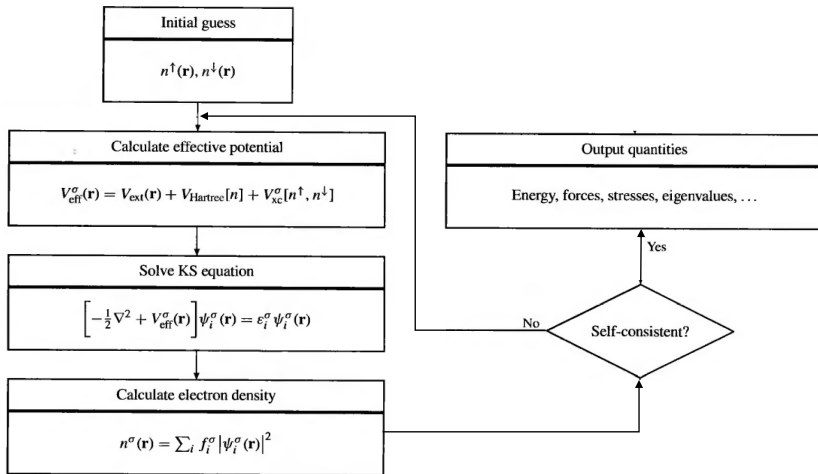
5.2 Fuerzas: Teorema de Hellmann-Feynman, optimización estructural

5.3 Vibraciones: Dinámica de red, fonones, teoría de respuesta lineal



# Estructura electrónica

## DFT: Esquema de autoconsistencia



# Estructura electrónica

## DFT: Esquema de autoconsistencia

Enunciando los puntos del **esquema de autoconsistencia** de solución para las ecuaciones de Kohn-Sham:

1. Se inicia con una densidad de **prueba**  $n^{in}(\mathbf{r})$ .
2. Se construye con ella un potencial de **inicio**  $V^{in}$ .
3. Se resuelven las **ecuaciones de Kohn-Sham**, obteniendo así las funciones  $\psi_i(\mathbf{r})$  y las energías  $\epsilon_i$ .
4. Se construye una densidad de **salida**  $n^{out}(\mathbf{r})$  mediante  $\psi_i(\mathbf{r})$ .
5. Se construye con  $n^{out}(\mathbf{r})$  un **nuevo** potencial  $V_{new}^{in}$  y se procede a resolver nuevamente las ecuaciones de Kohn-Sham.
6. El proceso continua hasta que  $n^{in}$  y  $n^{out}$  sean tan **semejantes** como sea posible, asegurando así la **convergencia** del sistema.

# Estructura electrónica

## DFT: Esquema de autoconsistencia

La expresión original del funcional de **energía** de **Kohn-Sham** es,

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + E_{pot}[n],$$

$$E_{pot}[n] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_c[n] + E_{II} + E_{xc}[n],$$

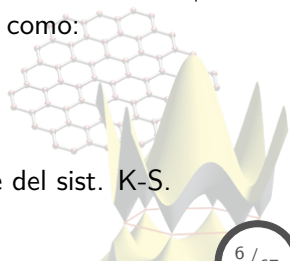
donde los eigenvalores de las ecs. de Kohn-Sham vienen dados por,

$$\epsilon_i = \langle \psi_i | H_{KS} | \psi_i \rangle.$$

Ahora, con la información obtenida en un ciclo de autoconsistencia, se puede expresar al funcional de la **energía cinética** como:

$$T_s = E_s - \int d\mathbf{r} V^{in}(\mathbf{r})n^{out}(\mathbf{r}),$$

$$\forall E_s = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad \Leftarrow \quad \text{energía del estado base del sist. K-S.}$$



# Estructura electrónica

## DFT: Esquema de autoconsistencia

De manera práctica se puede considerar a la energía de Kohn-Sham como un funcional del **potencial** de entrada ( $V^{in}$ ), ya que este potencial determina **todas** las cantidades en la expresión de la energía,

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + E_{pot}[n],$$
$$\Rightarrow E_{KS}[V^{in}] = E_s - \int d\mathbf{r} V^{in}(\mathbf{r}) n^{out}(\mathbf{r}) + E_{pot}[n^{out}],$$

- Los dos primeros términos corresponden a la **energía cinética**  $T_s$ , siendo que  $E_s$  es determinado directamente por  $V^{in}$ .
- $E_{pot}$  es la suma de **potenciales** actuando en el sistema, evaluados en  $n^{out}$ , la cual a su vez es determinada por  $V^{in}$ .

Al ser  $E_{KS}[V^{in}]$  una cantidad variacional, entonces cualquier otro potencial  $V^{in} \neq V_{KS}$  dará energías mayores, para  $\delta n = n^{out} - n^0$ :

$$E_{KS}[V^{in}] = E_{KS}[V_{KS}] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[ \frac{\delta^2 E_{KS}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right] \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}').$$

# Estructura electrónica

## Estructura electrónica: Ondas planas como base de expansión

Los eigenestados de cualquier ec. tipo Schrödinger de part. independientes que están bajo la influencia de un potencial efectivo<sup>1</sup> satisfacen,

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

donde se requiere lo siguiente para los eigenestados:

- Estén **normalizados**.
- Obedezcan las condiciones de **frontera y periodicidad** en un volumen  $\Omega$ , el cual puede llegar al infinito.

Debido a que cualquier función periódica puede expandirse en un set completo de comp. de Fourier, se propone para los eigenestados:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle,$$
$$\forall \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle \equiv (1/\Omega) \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$$

<sup>1</sup>Como la ecs. de Kohn-Sham.



# Estructura electrónica

## Estructura electrónica: Ondas planas como base de expansión

Sustituyendo la expansión en ondas planas de  $\psi_i(\mathbf{r})$  en la ec. de eigenvalores,

$$\begin{aligned}\hat{H}_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \\ \Rightarrow \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle &= \epsilon_i \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle, \\ \therefore \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff} | \mathbf{q} \rangle &= \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_i c_{i,\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle, \\ \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff} | \mathbf{q} \rangle &= \epsilon_i c_{i,\mathbf{q}'}.^2\end{aligned}$$

Analizando los elementos de matriz del Hamiltoniano efectivo  $\hat{H}_{eff}$ ,

$$\left\langle \mathbf{q}' \left| -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 \right| \mathbf{q} \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |q|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$$

<sup>2</sup>Aplicando la condición de ortonormalidad:  $\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$ .

# Estructura electrónica

Estructura electrónica: Ondas planas como base de expansión

El potencial  $V_{eff}(\mathbf{r})$  es **periódico** en el cristal, y por tanto se puede expresar como una suma de componentes de Fourier,

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}},$$
$$\forall V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

por tanto, se tiene para los elementos de matriz del potencial:

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

# Estructura electrónica

Estructura electrónica: Ondas planas como base de expansión

Finalmente, definiendo:

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

es posible expresar la ec. de eigenvalores como:

$$\langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff} | \mathbf{q} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |q|^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} + \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}, \mathbf{G}_m},$$

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} | \hat{H}_{eff} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m, m'} + \dots$$

$$\dots + \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m, \mathbf{G}_m},$$

$$\therefore H_{m, m'}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m, m'} + V_{eff}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}),$$

obteniendo la expresión para la **ecuación secular**,

$$\sum_{m'} H_{m, m'}(\mathbf{k}) c_{i, m'}(\mathbf{k}) = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{i, m}(\mathbf{k}).$$

# Estructura electrónica

## Estructura electrónica: Teorema de Bloch

Los eigenestados pueden ser descritos en términos de  $\mathbf{k}$ , donde la suma se restringe a  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ ,

$$\begin{aligned}\psi_i(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \\ \Rightarrow \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}}, \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{N_{\text{cell}}}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\end{aligned}$$

donde:  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{cell}}}} \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}} \quad \forall \quad \Omega = N_{\text{cell}} \times \Omega_{\text{cell}}.$

El resultado anterior representa el **teorema de Bloch**, el cual establece que cualquier eigenvector viene dado como el producto de una **onda plana** atenuada por una función **periódica**, la cual posee la **periodicidad del cristal**.

# Estructura electrónica

## Estructura electrónica: Momento del cristal

Para conocer el significado físico del vector  $\mathbf{k}$ , se considera al **teorema de Bloch**,

$$\psi_{i,\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

y aplicando el **operador de momento** al eigenestado anterior,

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{p}}\psi_{i,\mathbf{k}} &= -i\nabla \left[ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right], \\ &= \mathbf{k}\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{k}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[ \frac{-i}{\sqrt{N_{cell}}} \nabla u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right].\end{aligned}$$

En el caso de un **electrón libre**, se tiene:

$$\nabla u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0,^3 \quad \therefore \quad \hat{\mathbf{p}}\psi_{i,\mathbf{k}} = \mathbf{k}\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{k}),$$

es decir,  $\mathbf{k}$  representa el momento del electrón y se le conoce como el **momento del cristal**.

<sup>3</sup>Ya que  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \text{cte.}$

# Estructura electrónica

## Estructura de bandas: Free electron system

Considerando nuevamente el modelo de **electrón libre**, en ese caso se tiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \forall \quad V_{eff} = 0,$$

en donde los electrones se encuentran confinados en un cubo de arista  $L$ , siendo entonces  $V_{cell} = L^3$ .

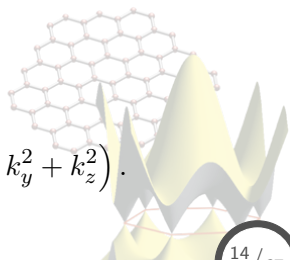
Para este sistema se propone como solución para los eigenestados:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \forall \quad A = (1/L)^{3/2}.^4$$

Por tanto, calculando el espectro de energía,

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \epsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \\ \Rightarrow \quad \epsilon_{\mathbf{k}} &= \frac{\hbar^2}{2m_e}|\mathbf{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right). \end{aligned}$$

<sup>4</sup>Por la condición de normalización de los eigenestados.



# Estructura electrónica

Estructura de bandas: Free electron system

## Red primitiva fcc

$$\mathbf{a}_1 = (0, 1, 1) a/2,$$

$$\mathbf{a}_2 = (1, 0, 1) a/2,$$

$$\mathbf{a}_3 = (1, 1, 0) a/2.$$

## Red recíproca primitiva

$$\mathbf{b}_1 = (-1, 1, 1) 2\pi/a,$$

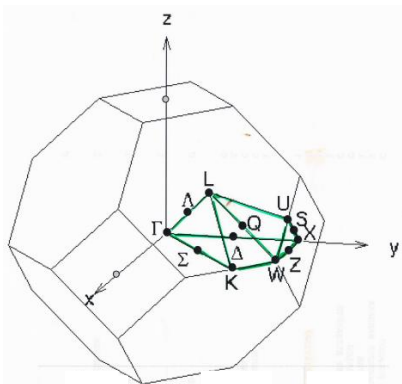
$$\mathbf{b}_2 = (1, -1, 1) 2\pi/a,$$

$$\mathbf{b}_3 = (1, 1, -1) 2\pi/a.$$

Coordenadas puntos de alta simetría

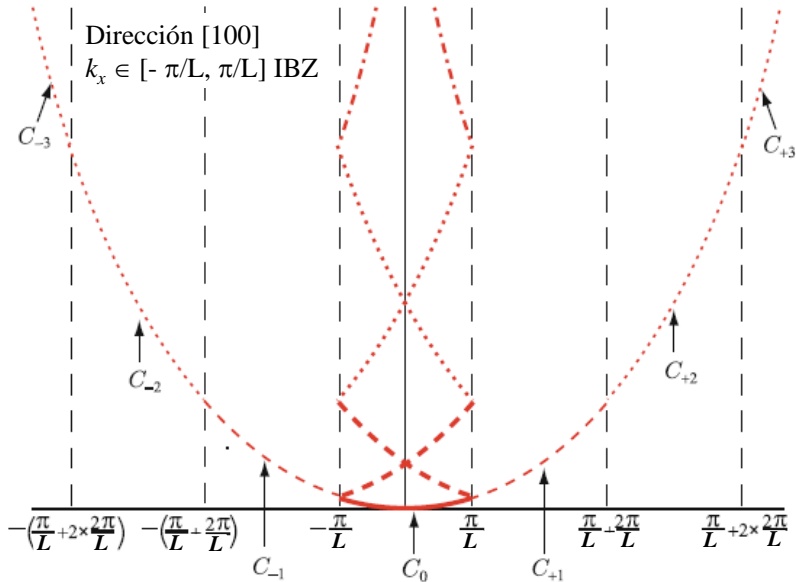
Notación	Primitivas	Cartesianas
$\Gamma$	(0, 0, 0)	(0, 0, 0) $\pi/a$
X	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	(0, 2, 0) $\pi/a$
L	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(1, 1, 1) $\pi/a$
W	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$	(1, 2, 0) $\pi/a$
$\Delta$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$	(0, 1, 0) $\pi/a$
K	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$	(3, 3, 0) $\pi/2a$

La **irreducible** ocupa una fracción de  $1/48$  de la IBZ.



# Estructura electrónica

Estructura de bandas: Free electron system, zona extendida

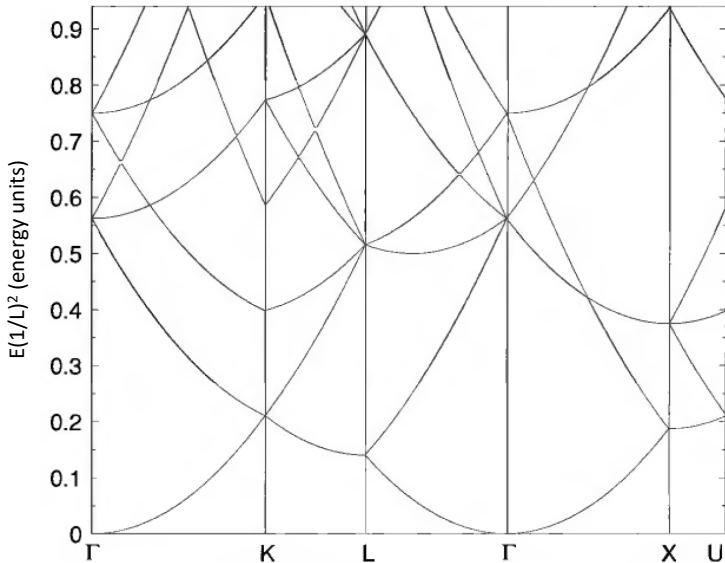




# Estructura electrónica

Estructura de bandas: Free electron system

Cálculo de estructura de bandas en una estructura **fcc**.



# Estructura electrónica

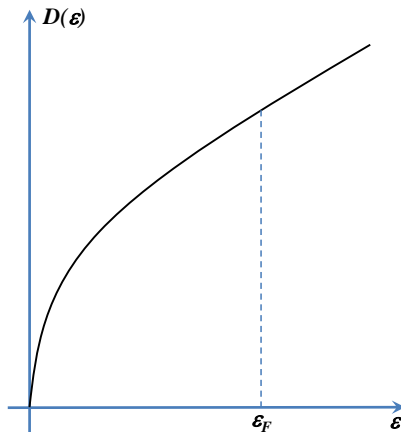
## Densidad de estados: Free electron system

Para conocer cuantos estados por unidad de energía se tienen para un sistema determinado, se debe calcular la **densidad de estados, DOS**:

$$D(\epsilon) = \frac{1}{V_{IBZ}} \sum_i \int_{IBZ} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_i(\mathbf{k})|} \dots \times \delta(\epsilon_i(\mathbf{k}) - \epsilon) d\mathbf{k},$$

en donde para el gas de electrones libres se tiene  $\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ , por tanto:

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}.$$



# Estructura electrónica

Caso de estudio: Al (fcc)

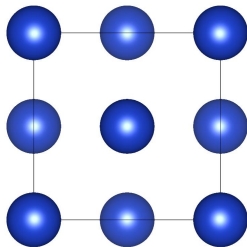
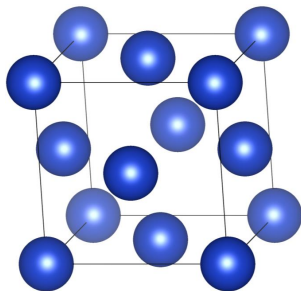
Se calcula la estructura electrónica del **Al (fcc)**, el cual posee las sig. características:

- Grupo espacial: 225 ( $Fm-3m$ ).
- $Z = 13$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$ .
- Sistema **metálico**.
- $a(\text{exp}) = 4.05 \text{ \AA} = 7.65 \text{ a.u.}$
- $B_0(\text{exp}) = 72.2 \text{ GPa.}$

Con la información estructural:

$$\text{atom}_0 = (0, 0, 0),$$

$$d_{NN} = a/\sqrt{2}.$$



# Estructura electrónica

## Caso de estudio: Si (diamante)

Se calcula la estructura electrónica del **Si (diamante)**, el cual posee las siguientes características:

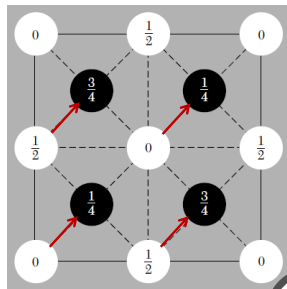
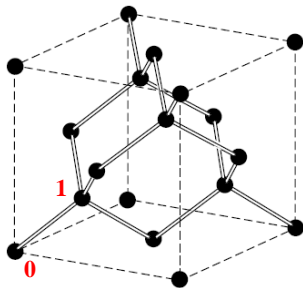
- Grupo espacial: 227 ( $Fd-3m$ ).
- $Z = 14$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ .
- Sist. **semiconductor**:  $\Delta E = 1.17$  eV.
- $a(\text{exp}) = 5.43 \text{ \AA} = 10.26$  a.u.
- $B_0(\text{exp}) = 98.8$  GPa.

Con la información estructural:

$$\text{atom}_0 = (0, 0, 0),$$

$$\text{atom}_1 = (1/4, 1/4, 1/4),$$

$$d_{NN} = a\sqrt{3}/4.$$



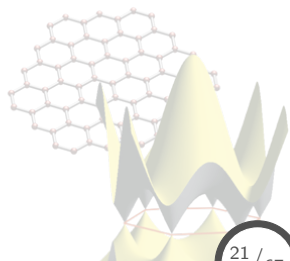
# Contenido: Tema 05

## 5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta

5.1 Estructura electrónica: Estructura de bandas, formulación de Bloch y momento del cristal, densidad de estados

5.2 Fuerzas: Teorema de Hellmann-Feynman, optimización estructural

5.3 Vibraciones: Dinámica de red, fonones, teoría de respuesta lineal



# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman

En la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i,$$

lo que se obtiene es la **energía electrónica** del sistema  $E_e$ , siendo que la **energía total**  $E$  se calcula como,

$$E = E_e + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^M \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|},$$

donde  $Z_k$  y  $\mathbf{R}_k$  son la **carga** y la **posición** del  $k$ -ésimo núcleo, respectivamente.

Por tanto, para obtener la estructura **optimizada** es necesario minimizar  $E$ , por lo que se debe encontrar la configuración  $\mathbf{R}_k$  tal que  $E$  sea el **mínimo**.

# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman

Para un sistema dado, es posible **optimizar** la estructura comenzando con unas posiciones iniciales y variarlas de manera sistemática hasta que el **mínimo** de  $E$  sea encontrado.

Para tal fin, es necesario conocer las **fuerzas** en el sistema,

$$\mathbf{F}_k = -\nabla_{\mathbf{R}_k} E,$$

siendo que para obtenerlas, se hace uso del **teorema de Hellmann-Feynman**:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \psi \left| \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \right| \psi \right\rangle \quad \forall \lambda \rightarrow \text{parámetro del que depende } \hat{H}.$$

Para demostrar el teorema, se trabaja con la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

asumiendo que todas las **cantidades involucradas** en la ecuación dependen de algún parámetro  $\lambda$ .

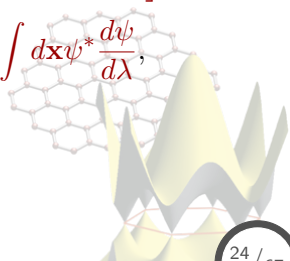
# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman

Para calcular la variación de  $E$  respecto a  $\lambda$ , se considera:

- $E$  se obtiene de resolver de manera **exacta** la ec. de Schrödinger.
- Los orbitales están **normalizados**:  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ .

$$\begin{aligned}\therefore \frac{dE}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \frac{d}{d\lambda} \int d\mathbf{x} \psi^* \hat{H} \psi, \\ &= \int d\mathbf{x} \frac{d\psi^*}{d\lambda} \hat{H} \psi + \int d\mathbf{x} \psi^* \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \psi + \int d\mathbf{x} \psi^* \hat{H} \frac{d\psi}{d\lambda}, \\ &= \int d\mathbf{x} \frac{d\psi^*}{d\lambda} E \psi + \int d\mathbf{x} \psi^* \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \psi + \left[ \int d\mathbf{x} \frac{d\psi^*}{d\lambda} \hat{H} \psi \right]^*, \\ &= E \int d\mathbf{x} \frac{d\psi^*}{d\lambda} \psi + \int d\mathbf{x} \psi^* \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \psi + E \int d\mathbf{x} \psi^* \frac{d\psi}{d\lambda}, \\ &= E \frac{d}{d\lambda} \left[ \int d\mathbf{x} \psi^* \psi \right] + \int d\mathbf{x} \psi^* \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \psi, \\ &= \int d\mathbf{x} \psi^* \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \psi = \left\langle \psi \left| \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \right| \psi \right\rangle.\end{aligned}$$





# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

El **teorema de Hellman-Feynman** depende de que se resuelva de manera **exacta** la ec. de Schrödinger, sin embargo en DFT la solución es **aproximada**:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \approx \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}.$$

Por tanto, para utilizar el teorema de H-F, es necesario modificarlo, para ello se considera  $\lambda$  como la coord.  $\alpha$  del vector de posición  $R_{k,\alpha}$ ,

$$F_{k,\alpha} = -\frac{dE}{dR_{k,\alpha}} \quad \forall \quad E = \text{energía total}.$$

Debido a que se resuelve de manera **aprox.** la ec. de eigenvalores,

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \forall \quad \psi_e \approx \phi,$$

la expresión para el cambio de  $E_e$  en función de  $R_{k,\alpha}$  se expresa de manera general como,

$$\frac{dE_e}{dR_{k,\alpha}} = \left\langle \phi \left| \frac{d\hat{H}_e}{dR_{k,\alpha}} \right| \phi \right\rangle + \left\langle \frac{d\phi}{dR_{k,\alpha}} \left| \hat{H}_e \right| \phi \right\rangle + \left\langle \phi \left| \hat{H}_e \right| \frac{d\phi}{dR_{k,\alpha}} \right\rangle.$$

# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

La ecuación anterior se puede expresar como,

$$\frac{dE_e}{dR_{k,\alpha}} = \left\langle \phi \left| \frac{d\hat{H}_e}{dR_{k,\alpha}} \right| \phi \right\rangle + \left\langle \frac{d\phi}{dR_{k,\alpha}} \left| \hat{H}_e \right| \phi \right\rangle + \left\langle \frac{d\phi}{dR_{k,\alpha}} \left| \hat{H}_e \right| \phi \right\rangle^*,$$

en donde se debe analizar si los últimos dos términos son pequeños en la solución aproximada.<sup>5</sup>

Para ello, recordando que  $E_e$  se calcula mediante la solución de ecuaciones de partículas no-interactuantes tipo:

$$\hat{h}\phi_i \approx \epsilon_i\phi_i \quad \forall \quad \phi_i = \sum_{m=1}^{N_b} \chi_m c_{mi},$$

la cual es una solución aproximada a la ec. de eigenvalores ya que  $\{\chi_m\}$  es un set **finito** y por tanto no es **completo**.

<sup>5</sup>En principio, estos términos se deben de cancelar si las ecs. de Schrödinger se resuelven de manera exacta.

# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

Por tanto, es posible considerar que  $E_e$  depende de las sig. variables:

$$E_e = E_e(\{\chi_m\}, \{c_{mi}\}, R_{k,\alpha}),$$

siendo, además, que los coef.  $\{c_{mi}\}$  son determinados minimizando  $E_e$  bajo la restricción de que las funciones  $\phi$  están **normalizadas**,

$$\therefore G = E_e(\{\chi_m\}, \{c_{mi}\}, R_{k,\alpha}) - \sum_i \epsilon_i (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1).$$

Calculando las derivadas de la exp. anterior respecto a los coef.  $c_{mi}^*$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial c_{mi}^*} &= \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}^*} - \frac{\partial}{\partial c_{mi}^*} \sum_j \epsilon_j \left( \sum_{nl} \langle \chi_n c_{nj} | \chi_l c_{lj} \rangle - 1 \right), \\ &= \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}^*} - \epsilon_i \frac{\partial}{\partial c_{mi}^*} \sum_{nl} c_{ni}^* c_{li} \langle \chi_n | \chi_l \rangle, \\ &= \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}^*} - \epsilon_i \sum_l c_{li} \langle \chi_m | \chi_l \rangle = \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}^*} - \epsilon_i \sum_l O_{ml} c_{li}, \end{aligned}$$

donde:  $O_{ml} = \langle \chi_m | \chi_l \rangle$ .

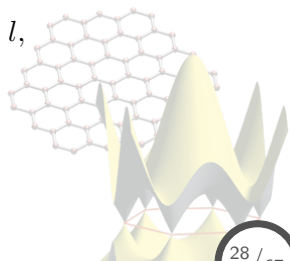
# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

Ahora respecto a los coeficientes  $c_{mi}$ ,

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial c_{mi}} &= \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}} - \frac{\partial}{\partial c_{mi}} \sum_j \epsilon_j \left( \sum_{nl} \langle \chi_n c_{nj} | \chi_l c_{lj} \rangle - 1 \right), \\ &= \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}} - \epsilon_i \frac{\partial}{\partial c_{mi}} \sum_{nl} c_{ni}^* c_{li} \langle \chi_n | \chi_l \rangle, \\ &= \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}} - \epsilon_i \sum_n c_{ni}^* \langle \chi_n | \chi_m \rangle, \\ &= \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}} - \epsilon_i \sum_l c_{li}^* \langle \chi_l | \chi_m \rangle \quad \forall n \rightarrow l, \\ &= \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}} - \epsilon_i \sum_l O_{lm} c_{li}^*,\end{aligned}$$

siendo que:  $O_{lm} = \langle \chi_l | \chi_m \rangle = \langle \chi_m | \chi_l \rangle^* = O_{ml}^*$ .



# Fuerzas

Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

Aplicando la condición de **estados estacionarios** a los res. anteriores:

$$\frac{\partial G}{\partial c_{mi}^*} = \frac{\partial G}{\partial c_{mi}} = 0 \quad \therefore \quad \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}^*} = \epsilon_i \sum_l O_{ml} c_{li} \quad \& \quad \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}} = \epsilon_i \sum_l O_{lm} c_{li}^*$$

Ahora, por otro lado, se tiene de la ecuación de eigenvalores:

$$\hat{h}\phi_i = \epsilon_i \phi_i,$$

$$\hat{h}\phi_i = \epsilon_i \phi_i,$$

$$\hat{h} \sum_l \chi_l c_{li} = \epsilon_i \sum_l \chi_l c_{li},$$

$$\sum_l \langle \chi_m | \hat{h} | \chi_l \rangle c_{li} = \epsilon_i \sum_l \langle \chi_m | \chi_l \rangle c_{li},$$

$$\sum_l \langle \chi_m | \hat{h} | \chi_l \rangle c_{li} = \epsilon_i \sum_l \langle \chi_m | \chi_l \rangle c_{li},$$

$$\sum_l \langle \chi_l | \hat{h} | \chi_m \rangle c_{li}^* = \epsilon_i \sum_l \langle \chi_l | \chi_m \rangle c_{li}^*,$$

$$\sum_l \langle \chi_m | \hat{h} | \chi_l \rangle c_{li} = \epsilon_i \sum_l c_{li} O_{ml},$$

$$\sum_l \langle \chi_l | \hat{h} | \chi_m \rangle c_{li}^* = \epsilon_i \sum_l c_{li}^* O_{lm},$$

$$\sum_l \langle \chi_m | \hat{h} | \chi_l \rangle c_{li} = \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}^*}.$$

$$\sum_l \langle \chi_l | \hat{h} | \chi_m \rangle c_{li}^* = \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}}.$$

# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

Conociendo los coeficientes, se procede a calcular la variación de  $E_e = E_e(\{\chi_m\}, \{c_{mi}\}, R_{k,\alpha})$  respecto a las coord. nucleares  $R_{k,\alpha}$ ,

$$\frac{dE_e}{dR_{k,\alpha}} = \frac{\partial E_e}{\partial R_{k,\alpha}} + \sum_m \int \left[ \frac{\delta E_e}{\delta \chi_m} \frac{d\chi_m}{dR_{k,\alpha}} + \frac{\delta E_e}{\delta \chi_m^*} \frac{d\chi_m^*}{dR_{k,\alpha}} \right] d\mathbf{x} + \dots$$
$$\dots + \sum_{mi} \left[ \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}} \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} + \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}^*} \frac{dc_{mi}^*}{dR_{k,\alpha}} \right].$$

Analizando el último término de la expresión anterior,

$$\sum_{mi} \left[ \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}} \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} + \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}^*} \frac{dc_{mi}^*}{dR_{k,\alpha}} \right] = \dots$$
$$\dots - \sum_i \epsilon_i \sum_{ml} \left[ O_{lm} c_{li}^* \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} + O_{ml} c_{li} \frac{dc_{mi}^*}{dR_{k,\alpha}} \right].$$

# Fuerzas

Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

Por otro lado, analizando la variación de los coeficientes desde la **condición de normalización**,

$$1 = \langle \phi_i | \phi_i \rangle = \sum_{lm} \langle c_{li} \chi_l | c_{mi} \chi_m \rangle = \sum_{lm} c_{li}^* c_{mi} \langle \chi_l | \chi_m \rangle = \sum_{lm} c_{li}^* c_{mi} O_{lm},$$

para lo cual derivando lo anterior respecto a  $R_{k,\alpha}$ ,

$$0 = \sum_{lm} \left[ \frac{dc_{li}^*}{dR_{k,\alpha}} c_{mi} O_{lm} + c_{li}^* \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} O_{lm} + c_{li}^* c_{mi} \frac{dO_{lm}}{dR_{k,\alpha}} \right],$$

$$\Rightarrow - \sum_{lm} c_{li}^* c_{mi} \frac{d}{dR_{k,\alpha}} \langle \chi_l | \chi_m \rangle = \sum_{lm} \left[ \frac{dc_{mi}^*}{dR_{k,\alpha}} c_{li} O_{ml} + c_{li}^* \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} O_{lm} \right],$$

$$\therefore - \sum_i \epsilon_i \sum_{lm} c_{li}^* c_{mi} \int \left[ \frac{d\chi_l^*}{dR_{k,\alpha}} \chi_m + \chi_l^* \frac{d\chi_m}{dR_{k,\alpha}} \right] d\mathbf{x} = \dots$$

$$\dots = \sum_i \epsilon_i \sum_{lm} \left[ \frac{dc_{mi}^*}{dR_{k,\alpha}} c_{li} O_{ml} + c_{li}^* \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} O_{lm} \right].$$

# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

Analizando ahora el segundo término de la expresión de  $dE_e/dR_{k,\alpha}$ :

$$\frac{dE_e}{dR_{k,\alpha}} = \frac{\partial E_e}{\partial R_{k,\alpha}} + \sum_m \int \left[ \frac{\delta E_e}{\delta \chi_m} \frac{d\chi_m}{dR_{k,\alpha}} + \frac{\delta E_e}{\delta \chi_m^*} \frac{d\chi_m^*}{dR_{k,\alpha}} \right] d\mathbf{x} + \dots$$
$$\dots + \sum_{mi} \left[ \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}} \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} + \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}^*} \frac{dc_{mi}^*}{dR_{k,\alpha}} \right].$$

para lo cual se utiliza el funcional de  $E_e$ :

$$E_e = \sum_i \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_c(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n(\mathbf{r})],$$

el que depende de las **funciones base**  $\{\chi_m\}$  por medio de  $\phi_i$  y  $n(\mathbf{r})$ , por tanto se puede concluir que  $E_e$  es un funcional de  $\{\chi_m\}$ .

Realizando un procedimiento similar al hecho en la deducción de las ecuaciones de Hartree-Fock, se obtiene:

$$\frac{\delta E_e}{\delta \chi_m} = \sum_i \sum_l c_{mi} c_{li}^* \hat{h} \chi_l^*, \quad \frac{\delta E_e}{\delta \chi_m^*} = \sum_i \sum_l c_{mi}^* c_{li} \hat{h} \chi_l.$$



# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

Combinando los resultados obtenidos en la expresión de  $dE_e/dR_{k,\alpha}$ ,

$$\frac{dE_e}{dR_{k,\alpha}} = \frac{\partial E_e}{\partial R_{k,\alpha}} + \sum_m \int \left[ \frac{\delta E_e}{\delta \chi_m} \frac{d\chi_m}{dR_{k,\alpha}} + \frac{\delta E_e}{\delta \chi_m^*} \frac{d\chi_m^*}{dR_{k,\alpha}} \right] d\mathbf{x} + \dots$$

$$\dots + \sum_{mi} \left[ \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}} \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} + \frac{\partial E_e}{\partial c_{mi}^*} \frac{dc_{mi}^*}{dR_{k,\alpha}} \right],$$

$$\frac{dE_e}{dR_{k,\alpha}} = \frac{\partial E_e}{\partial R_{k,\alpha}} + \sum_i \sum_{lm} \int \left[ c_{mi} c_{li}^* \hat{h} \chi_l^* \frac{d\chi_m}{dR_{k,\alpha}} + c_{mi}^* c_{li} \hat{h} \chi_l \frac{d\chi_m^*}{dR_{k,\alpha}} \right] d\mathbf{x} + \dots$$

$$\dots - \sum_i \epsilon_i \sum_{ml} c_{mi} c_{li}^* \int \left[ \frac{d\chi_l^*}{dR_{k,\alpha}} \chi_m + \chi_l^* \frac{d\chi_m}{dR_{k,\alpha}} \right] d\mathbf{x},$$

$$\frac{dE_e}{dR_{k,\alpha}} = \frac{\partial E_e}{\partial R_{k,\alpha}} + \sum_i \sum_{lm} c_{li}^* c_{mi} \int \frac{d\chi_m}{dR_{k,\alpha}} [\hat{h} - \epsilon_i] \chi_l^* d\mathbf{x} + \dots$$

$$\dots + \sum_i \sum_{lm} c_{li} c_{mi}^* \int \frac{d\chi_m^*}{dR_{k,\alpha}} [\hat{h} - \epsilon_i] \chi_l d\mathbf{x}.$$

# Fuerzas

## Teorema de Hellmann-Feynman: Fuerzas de Pulay

Del resultado anterior,

$$\begin{aligned} \frac{dE_e}{dR_{k,\alpha}} &= \frac{\partial E_e}{\partial R_{k,\alpha}} + \sum_i \sum_{lm} c_{li}^* c_{mi} \int \frac{d\chi_m}{dR_{k,\alpha}} [\hat{h} - \epsilon_i] \chi_i^* d\mathbf{x} + \dots \\ &\dots + \sum_i \sum_{lm} c_{li} c_{mi}^* \int \frac{d\chi_m^*}{dR_{k,\alpha}} [\hat{h} - \epsilon_i] \chi_l d\mathbf{x}, \end{aligned}$$

se observa lo siguiente:

- El primer término viene del teorema de H-F, y se le conoce por tanto como la **fuerza de Hellmann-Feynman**.
- Los dos términos restantes se cancelarán si se cumple alguna de las condiciones:
  - La ec. de eigenvalores fuera resuelta de manera **exacta**:  $\hat{h}\phi_i \approx \epsilon_i\phi_i$ .
  - Las funciones base **no** dependieran de  $R_{k,\alpha}$ .

Estos términos representan la **corrección** a la expresión de las fuerzas, y se le conocen como la **fuerza de Pulay**.

# Fuerzas

## Optimización estructural

En la aproximación de Born-Oppenheimer, las propiedades electrónicas de un sistema dado se calculan resolviendo las ecs. de Schrödinger<sup>6</sup> para un **set fijo** de posiciones nucleares  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ , donde la **energía total**  $E$  es:

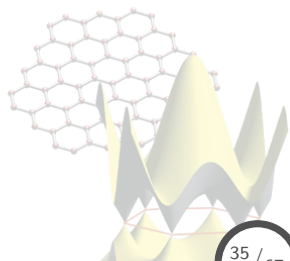
$$E = E_e + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^M \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} \quad \forall \quad E_e = \text{energía electrónica,}$$

por tanto,  $E$  representa una función de las posiciones nucleares,

$$E = E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M),$$

con  $E_e$  obtenida mediante,

$$E_e = \frac{\langle \phi | \hat{H}_e | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}.$$



---

<sup>6</sup>O de Kohn-Sham en DFT.

# Fuerzas

## Optimización estructural

La **estructura optimizada** corresponderá, por tanto, a aquella que de el **mínimo** en la **energía**  $E$ , es decir:

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{F}_2 = \dots = \mathbf{F}_M = 0 \quad \forall \quad \mathbf{F}_k = -\nabla_{\mathbf{R}_k} E,$$

en donde la componente- $\alpha$  de la fuerza se calcula como:

$$F_{k,\alpha} = -\frac{dE}{dR_{k,\alpha}} = -\frac{dE_e}{dR_{k,\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^M \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|^2} (R_{k,\alpha} - R_{l,\alpha}).$$

Para el cálculo de las fuerzas y la minimización de la energía ( $\mathbf{F}_k = 0$ ):

- Se **comienza** con un set de coord. nucleares de inicio:  $\mathbf{R}_1^0, \mathbf{R}_2^0, \dots, \mathbf{R}_M^0$ .
- Se **calcula**  $F_{k,\alpha}^0$  para esa configuración.
- $F_{k,\alpha}^0$  indica **como** variar  $R_{k,\alpha}$  tal que la energía total se **reduzca**, en comparación con el paso actual.

# Fuerzas

## Optimización estructural: Método de Verlet

Para realizar el procedimiento anteriormente expuesto, se utiliza el **método de Verlet**, en el cual se comienza con la expresión para la fuerza:

$$\mathbf{F}_k = M_k \mathbf{a}_k.$$

Considerando que es posible medir las posiciones y las fuerzas en los tiempos  $t - \Delta t$ ,  $t$  y  $t + \Delta t$ <sup>7</sup> donde  $\Delta t$  es tan pequeño que se puede considerar  $\mathbf{a}_k \approx \text{cte.}$ , entonces se expande  $\mathbf{R}_k$  en Taylor:

$$\mathbf{R}_k(t + \Delta t) \approx \mathbf{R}_k(t) + \left. \frac{d\mathbf{R}_k}{dt} \right|_t \Delta t + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\mathbf{R}_k}{dt^2} \right|_t (\Delta t)^2,$$

$$\therefore \mathbf{R}_k(t + \Delta t) \approx \mathbf{R}_k(t) + \mathbf{v}_k \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_k (\Delta t)^2,$$

$$\text{también: } \mathbf{R}_k(t - \Delta t) \approx \mathbf{R}_k(t) - \mathbf{v}_k \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_k (\Delta t)^2.$$

<sup>7</sup>Lo cual corresponde a pasos o desplazamientos  $t_p = t_0 + p\Delta t$ .

# Fuerzas

## Optimización estructural: Método de Verlet

Sumando las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\mathbf{R}_k(t + \Delta t) \approx \mathbf{R}_k(t) + \mathbf{v}_k \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_k (\Delta t)^2,$$

$$\mathbf{R}_k(t - \Delta t) \approx \mathbf{R}_k(t) - \mathbf{v}_k \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_k (\Delta t)^2.$$

$$\mathbf{R}_k(t + \Delta t) + \mathbf{R}_k(t - \Delta t) \approx 2\mathbf{R}_k(t) + \mathbf{a}_k (\Delta t)^2,$$

$$\Rightarrow \mathbf{R}_k(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{R}_k(t) - \mathbf{R}_k(t - \Delta t) + \frac{1}{M_k} \mathbf{F}_k (\Delta t)^2,$$

la ecuación anterior muestra que conociendo las **posiciones** de dos pasos previos y las **fuerzas** que ejercen en el sistema bajo estudio, es posible conocer las posiciones en un paso **posterior**.

# Fuerzas

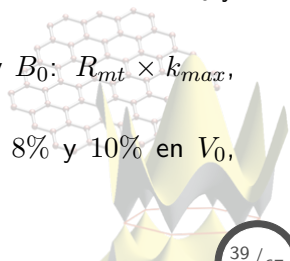
## Optimización estructural: Ejemplos de optimización

### Al (fcc)

- Optimización estructural de la celda fcc, en un rango de  $\pm 10\%$  con los parámetros numéricos utilizados previamente: Obtener  $a_0$  y  $B_0$ .
- Optimización de parámetros numéricos vs  $V_0$  y  $B_0$ :  $R_{mt} \times k_{max}$ ,  $k$ -points,  $xc$ -funcional.

### Si (diamond)

- Optimización estructural de la celda diamante, en un rango de  $\pm 10\%$  con los parámetros numéricos utilizados previamente: Obtener  $a_0$  y  $B_0$ .
- Optimización de parámetros numéricos vs  $V_0$  y  $B_0$ :  $R_{mt} \times k_{max}$ ,  $k$ -points,  $xc$ -funcional.
- Calcular DOS para los casos de 2%, 4%, 6%, 8% y 10% en  $V_0$ , analizar la evolución del gap de energía.



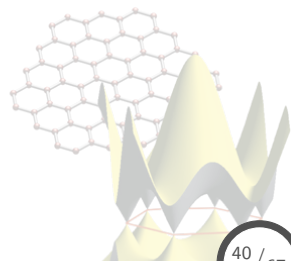
# Contenido: Tema 05

## 5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta

5.1 Estructura electrónica: Estructura de bandas, formulación de Bloch y momento del cristal, densidad de estados

5.2 Fuerzas: Teorema de Hellmann-Feynman, optimización estructural

5.3 Vibraciones: Dinámica de red, fonones, teoría de respuesta lineal





# Vibraciones

## Dinámica de red

Dentro de la aproximación Born-Oppenheimer se calcula la **energía electrónica** total  $E_e$  para un set de **coordenadas fijas**:

$$\begin{aligned}\mathbf{X} &= (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \\ &= (R_{1,x}, R_{1,y}, R_{1,z}, R_{2,x}, R_{2,y}, R_{2,z}, \dots, R_{M,x}, R_{M,y}, R_{M,z}),\end{aligned}$$

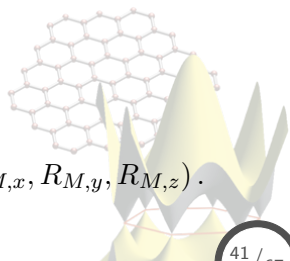
obteniendo así la **energía total**,

$$E = E_e + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^M \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|},$$

como una función de  $\mathbf{X}$ :

$$E = E(\mathbf{X}),$$

$$E = E(R_{1,x}, R_{1,y}, R_{1,z}, R_{2,x}, R_{2,y}, R_{2,z}, \dots, R_{M,x}, R_{M,y}, R_{M,z}).$$



# Vibraciones

## Dinámica de red

Para la estructura **optimizada**  $\mathbf{X}^e$  se tiene que  $E$  es un **mínimo**, con lo cual si se expande la energía total a segundo orden alrededor de ese mínimo,<sup>8</sup>

$$E(\mathbf{X}) \approx E(\mathbf{X}^e) + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2=1}^M \sum_{\alpha_1, \alpha_2=x, y, z} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial R_{k_1, \alpha_1} \partial R_{k_2, \alpha_2}} \times \dots \\ \dots \times \left( R_{k_1, \alpha_1} - R_{k_1, \alpha_1}^e \right) \left( R_{k_2, \alpha_2} - R_{k_2, \alpha_2}^e \right),$$

se obtiene el **Hessiano** del sistema:

$$\hat{H} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial R_{k_1, \alpha_1} \partial R_{k_2, \alpha_2}},$$

en donde es importante revisar que **todos** los eigenvalores de  $\hat{H}$  sean **positivos**, ya que de lo contrario la configuración  $\mathbf{X}^e$  podría representar un *saddle-point* y no un mínimo como tal.

<sup>8</sup>Lo que se conoce como aproximación armónica.

# Vibraciones

## Dinámica de red

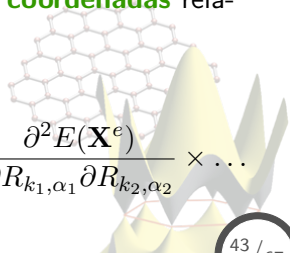
Por otro lado, considerando el movimiento de los **núcleos**, se tiene que el Hamiltoniano viene dado como,

$$\hat{H}_n = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2=1}^M \sum_{\alpha_1, \alpha_2=x,y,z} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial R_{k_1, \alpha_1} \partial R_{k_2, \alpha_2}} \times \dots \\ \dots \times \left( R_{k_1, \alpha_1} - R_{k_1, \alpha_1}^e \right) \left( R_{k_2, \alpha_2} - R_{k_2, \alpha_2}^e \right),$$

donde la ec. de Schrödinger nuclear  $\hat{H}_n \psi_n = E_n \psi_n$  definirá las **energías** y los **modos normales** de vibración.

Para resolver la ecuación se introducen las nuevas **coordenadas** relativas a las posiciones de equilibrio,

$$\mathbf{u}_k = \sqrt{M_k} (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_k^e), \\ \therefore \hat{H}_n = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{u}_k}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2}^M \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{1}{\sqrt{M_{k_1} M_{k_2}}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial R_{k_1, \alpha_1} \partial R_{k_2, \alpha_2}} \times \dots \\ \dots \times u_{k_1, \alpha_1} u_{k_2, \alpha_2}.$$



# Vibraciones

## Dinámica de red

De la ecuación anterior se obtiene la definición de la **matriz dinámica**,

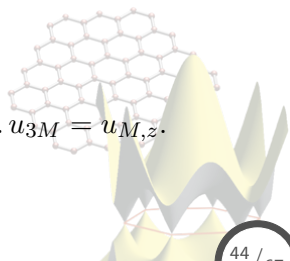
$$\hat{D} = \left[ \frac{1}{\sqrt{M_{k_1} M_{k_2}}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial R_{k_1, \alpha_1} \partial R_{k_2, \alpha_2}} \right],$$

en donde se observa que se trata de un sistema **altamente acoplado** en  $u_{k, \alpha}$ , por lo que para resolverlo es necesario definir una transformación de **similaridad**:

$$\hat{D} = \hat{U} \hat{\Lambda} \hat{U}^\dagger,$$

estableciendo las **coordenadas normales**  $\tilde{u}_i$ :

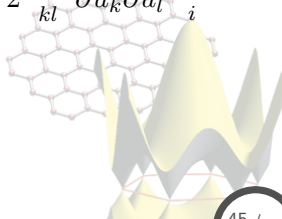
$$\tilde{u}_i = \sum_{k=1}^{3M} U_{ik} u_k \quad \forall \quad u_1 = u_{1,x}; \quad u_2 = u_{1,y}; \quad \dots \quad u_{3M} = u_{M,z}.$$



# Vibraciones

## Dinámica de red

Redefiniendo los operadores de  $\hat{H}_n$  en términos de  $\tilde{u}_i$ ,

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial u_i^2} &= \frac{\partial}{\partial u_i} \left[ \sum_k \frac{\partial \tilde{u}_k}{\partial u_i} \frac{\partial}{\partial \tilde{u}_k} \right] = \frac{\partial}{\partial u_i} \left[ \sum_k U_{ki} \frac{\partial}{\partial \tilde{u}_k} \right], \\ &= \sum_k U_{ki} \sum_l \frac{\partial \tilde{u}_l}{\partial u_i} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}_k \partial \tilde{u}_l}, \\ &= \sum_{kl} U_{ki} U_{li} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}_k \partial \tilde{u}_l}, \\ \Rightarrow -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} &= -\frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}_k \partial \tilde{u}_l} \sum_i U_{ki} U_{li} = -\frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}_k \partial \tilde{u}_l} \sum_i U_{ki} U_{il}^\dagger \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}_k \partial \tilde{u}_l} \delta_{kl}, \\ &= -\frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}_k^2}.\end{aligned}$$


# Vibraciones

## Dinámica de red

$$\sum_{k_1, k_2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{1}{\sqrt{M_{k_1} M_{k_2}}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial R_{k_1, \alpha_1} \partial R_{k_2, \alpha_2}} u_{k_1, \alpha_1} u_{k_2, \alpha_2} \rightarrow \sum_{kl} D_{kl} u_k u_l,$$

$$\begin{aligned} \therefore \sum_{kl} D_{kl} u_k u_l &= \sum_{kl} \sum_{ij} U_{ik} \Lambda_{ij} U_{jl} u_k u_l = \sum_{ij} \Lambda_{ij} \sum_k U_{ik} u_k \sum_l U_{jl} u_l, \\ &= \sum_{ij} \Lambda_{ij} \tilde{u}_i \tilde{u}_j = \sum_k \Lambda_{kk} \tilde{u}_k^2. \end{aligned} \quad 9$$

Sustituyendo en la expresión del Hamiltoniano para los núcleos,

$$\hat{H}_n = \sum_k \hat{H}_n^k = \sum_k \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}_k^2} + \frac{1}{2} \Lambda_{kk} \tilde{u}_k^2 \right],$$

$$\therefore \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}_k^2} + \frac{1}{2} \Lambda_{kk} \tilde{u}_k^2 \right] \psi_k(\tilde{u}_k) = E_k \psi_k(\tilde{u}_k),$$

donde:  $E_k = \left( m_k + \frac{1}{2} \right) [\Lambda_{kk}]^{1/2} \quad \forall \quad m_k \in \mathbb{Z}^+.$

<sup>9</sup>Debido a que  $\Lambda$  es una matriz diagonal  $\Rightarrow i = j = k$ .

# Vibraciones

## Fonones en un sólido

Para un **sólido cristalino**, la solución obtenida anteriormente implica un número **infinito** de átomos  $\therefore$  la dimensión de la matriz dinámica  $\Lambda_{kk}$  es  $\infty \times \infty$ .

Para poder hacer tratable el problema,<sup>10</sup> se define un **set infinito** de **matrices finitas** que puedan ser tratadas de manera independiente.

Considerando:

$R_{l,\mathbf{n},\alpha} \rightarrow$  la comp.  $\alpha$  del vector de posición del  $l$ -ésimo átomo en la celda unitaria,

$$\mathbf{T}_{\mathbf{n}} = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + n_c \mathbf{c}, \quad \forall n_i \in \mathbb{Z}, \quad \mathbf{n} = (n_a, n_b, n_c),$$

$$\Rightarrow u_{l,\mathbf{n},\alpha} = \sqrt{M_l} \left( R_{l,\mathbf{n},\alpha} - R_{l,\mathbf{n},\alpha}^e \right),$$

por tanto, la **matriz dinámica** vendrá dada como,

$$\frac{1}{\sqrt{M_{l_1} M_{l_2}}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial R_{l_1,\mathbf{n}_1,\alpha_1} \partial R_{l_2,\mathbf{n}_2,\alpha_2}} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1,\mathbf{n}_1,\alpha_1} \partial u_{l_2,\mathbf{n}_2,\alpha_2}}.$$

<sup>10</sup>Explotando las propiedades de simetría del cristal.

# Vibraciones

## Fonones en un sólido

Definiendo los desplazamientos en términos de **funciones de Bloch**,

$$u_{l,\alpha}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_{\mathbf{n}}} u_{l,\mathbf{n},\alpha},$$

se tiene que la **energía total** por celda unitaria se puede expresar como:

$$\frac{E}{N} = \frac{E_e}{N} + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{l_1, l_2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}_1^*} \partial u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}_2}} u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}_1^*} u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}_2} \quad \forall N \rightarrow \infty.$$

Calculando las derivadas de la **matriz dinámica** de la exp. anterior,

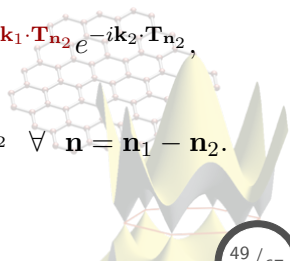
$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}_1^*} \partial u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}_2}} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1} \partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} \frac{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1}}{\partial u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}_1^*}} \frac{\partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}}{\partial u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}_2}}, \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1} \partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} \left[ \frac{\partial u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}_1^*}}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1}} \right]^{-1} \left[ \frac{\partial u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}_2}}{\partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} \right]^{-1}, \end{aligned}$$



# Vibraciones

## Fonones en un sólido

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}_1^*} \partial u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}_2}} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1} \partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} \left[ \frac{\partial u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}_1^*}}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1}} \right]^{-1} \left[ \frac{\partial u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}_2}}{\partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} \right]^{-1}, \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1} \partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_1}} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_2}}, \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1} \partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_1}} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_2}} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_2}} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_2}}, \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1} \partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}}} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_2}} \quad \forall \mathbf{n} = \mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2. \end{aligned}$$



# Vibraciones

## Fonones en un sólido

Para que la expresión anterior **no se anule**, se requiere:

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}_2} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_2}} \neq 0 \quad \forall \quad N \rightarrow \infty,$$

lo cual ocurre **solamente** cuando  $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ , así la matriz dinámica se reduce a la sig. expresión:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}_1} \partial u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}_2}} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1} \partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_1}} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_2}}, \\ &= \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}, \alpha_1} \partial u_{l_2, \mathbf{n}, \alpha_2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}}} \quad \forall \quad \mathbf{n}_1 \rightarrow \mathbf{n}, \end{aligned}$$

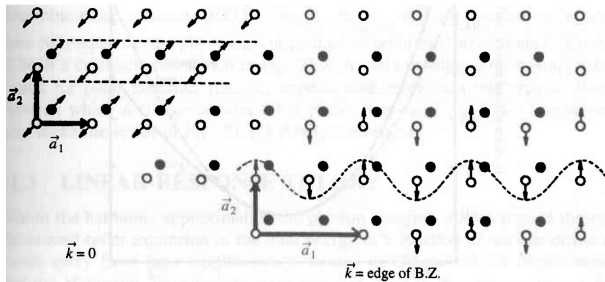
de donde se puede ver que la matriz dinámica de  $\infty \times \infty$  se ha dividido en un **set infinito** de matrices dinámicas de **dimensión finita** de  $3M_0 \times 3M_0$ , cada una caracterizada por un  $\mathbf{k}$  dado.

# Vibraciones

## Fonones en un sólido: Frozen phonon approximation

En la práctica, un cálc. de propiedades **vibracionales** se realiza utilizando la **frozen-phonon approximation**, que consiste en lo sig:

- Se **selecciona** un  $\vec{k}$  para el cual se desea calcular las frecuencias y modos fonónicos.
- Tomando la estructura del **estado base**, se consideran **todos** los desplazamientos **independientes** de los átomos para ese  $\vec{k}$  dado.

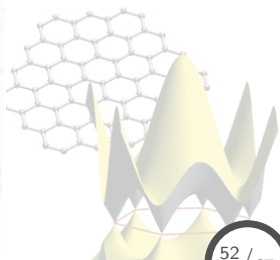
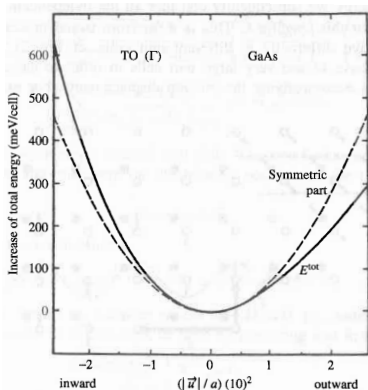


# Vibraciones

## Fonones en un sólido: Frozen phonon approximation

- Para cada uno de los **desplazamientos**, se calculan los cambios en la **energía total**, ajustando los resultados a la ecuación,

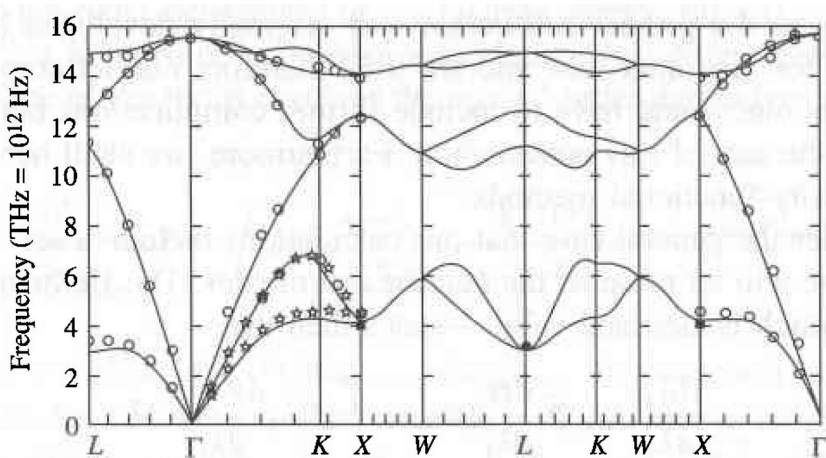
$$\frac{E^{\mathbf{k}}}{N} = \frac{E_e^{\mathbf{k}}}{N} + \frac{1}{2N} \sum_{l_1, l_2}^M \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}*} \partial u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}}} u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}*} u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}},$$



# Vibraciones

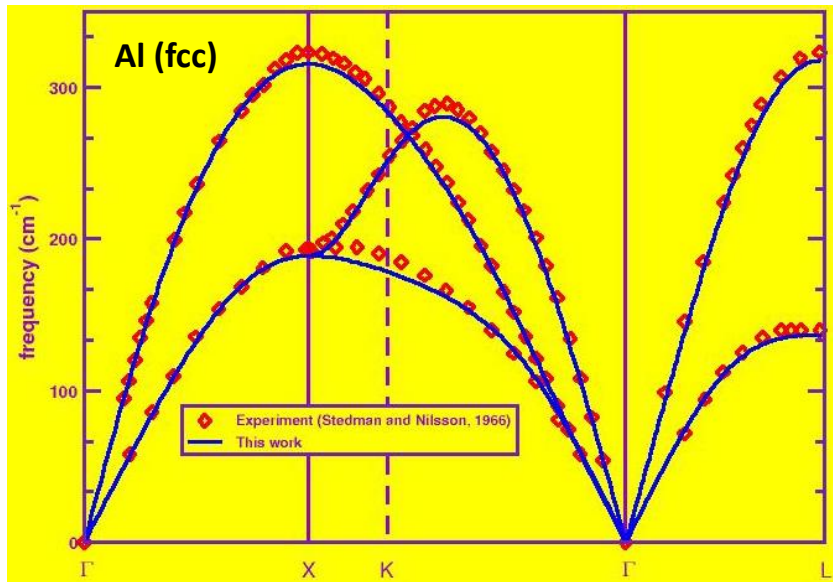
Fonones en un sólido: Frozen phonon approximation

- Finalmente, las **frecuencias** vibracionales y los **modos normales** de vibración se obtienen diagonalizando la matriz dinámica.



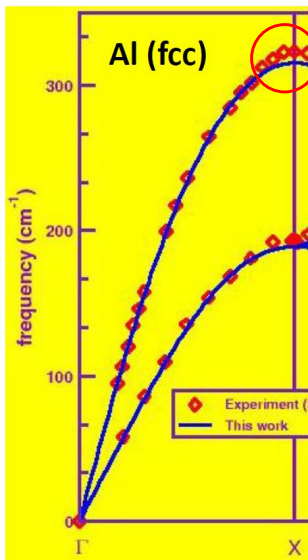
# Vibraciones

Frozen-phonon approximation: Al (fcc)

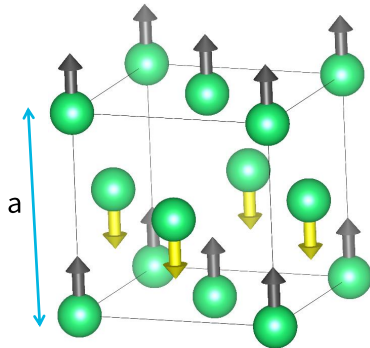


# Vibraciones

Frozen-phonon approximation: Al (fcc)



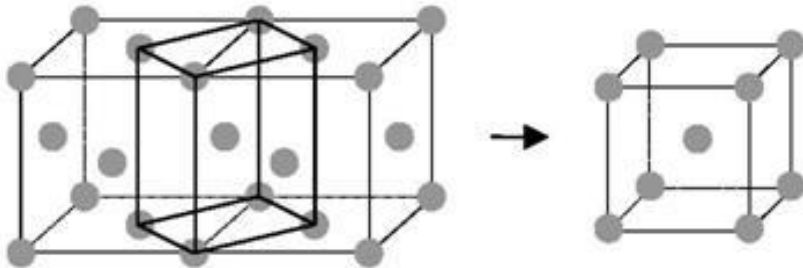
- $\omega_X \approx 320 \text{ cm}^{-1} = 39.7 \text{ meV}$ ,
- Vibrational pattern:  
Al@ $(000) \rightarrow \mathbf{A} = (001)$ , donde  
 $\mathbf{u} = \mathbf{A}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ .



# Vibraciones

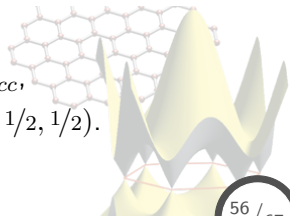
Frozen-phonon approximation: Al (fcc)

Para poder tratar de manera eficiente el patrón de movimiento, se debe redefinir la estructura cristalina del Al(fcc),



donde se tiene lo siguiente:

- **Parámetros de red:**  $a_{bct} = a_{fcc}/\sqrt{2}$ ,  $c_{bct} = a_{fcc}$ ,
- **Dos** átomos en la base: Al1@(000) & Al2@(1/2, 1/2, 1/2).

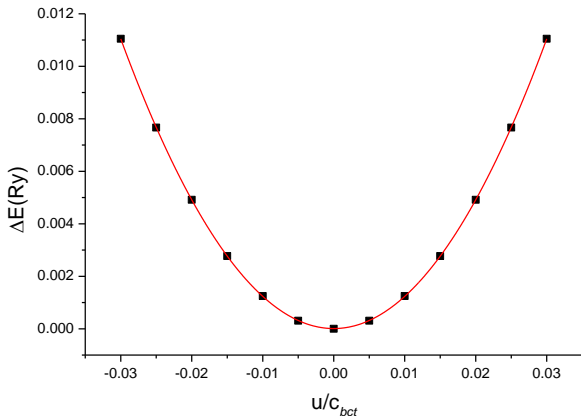




# Vibraciones

Frozen-phonon approximation: Al (fcc)

Del cálc. de energía total para diferentes distorciones del Al se obtiene,



obteniendo del proceso de ajuste a **segundo orden**:

$$\Delta E = a_2 (u/c_{bct})^2 \quad \forall \quad a_2 = 12.11728 \text{ Ry.}$$

# Vibraciones

Frozen-phonon approximation: Al (fcc)

Para el cálculo de la frecuencia<sup>11</sup> aplicando la ec. de Schrödinger,

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{du^2} + \frac{1}{2}ku^2 \right] \psi(u) = E\psi(u), \quad \forall \quad \frac{1}{2}k = \frac{a_2}{c_{bct}^2},$$

se obtiene la siguiente expresión:

$$\hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{\hbar}{c_{bct}} \sqrt{\frac{a_2}{m_{Al}}} \quad \forall \quad m = 2m_{Al}.$$

Sustituyendo los siguientes parámetros para el Al, da como resultado:

$$m_{Al} = 26.982 \text{ AMU} = 4.4804661 \text{ Kg},$$

$$c_{bct} = 7.65 \text{ a.u.} = 4.048206 \times 10^{-10} \text{ m},$$

$$\hbar = 6.582122 \times 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s},$$

$$a_2 = 12.11728 \text{ Ry} = 2.6414 \times 10^{-17} \text{ J},$$

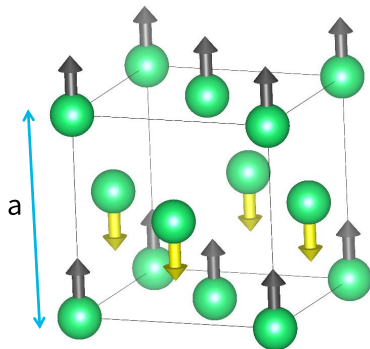
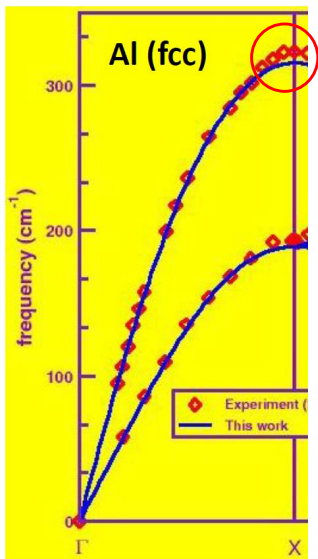
$$\Rightarrow \hbar\omega = 39.478 \text{ meV}.$$

---

<sup>11</sup>En el límite armónico.

# Vibraciones

Frozen-phonon approximation: Al (fcc)



Al-fcc X(001)-long

- **Experimento:**  $\omega_X \approx 320 \text{ cm}^{-1} = 39.7 \text{ meV}$ .
- **Cálculo:**  $\omega_X = 39.478 \text{ meV}$ .

# Vibraciones

## Teoría de respuesta lineal

La **teoría de respuesta lineal** representa un método alternativo para el cálculo de las propiedades vibracionales para un  $\mathbf{k}$  arbitrario, explotando el teorema de Hellmann-Feynman,<sup>12</sup>

$$\frac{dE_e}{d\lambda_i} = \left\langle \Phi \left| \frac{d\hat{H}}{d\lambda_i} \right| \Phi \right\rangle,$$

en donde  $\Phi$  representa el determinante de Slater construido de las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}),$$

además, considerando que la energía cinética no contribuye a las fuerzas,

$$\Rightarrow \frac{dE_e}{d\lambda_i} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{dV(\mathbf{r})}{d\lambda_i}.$$

---

<sup>12</sup>Considerando que se utiliza una expansión en ondas planas, eliminando así las fuerzas de Pulay.

# Vibraciones

## Teoría de respuesta lineal

Debido a que se desea construir la matriz dinámica, se debe calcular la segunda derivada de  $E_e$  respecto a  $\lambda_i$ ,

$$\frac{dE_e}{d\lambda_i} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{dV(\mathbf{r})}{d\lambda_i},$$
$$\Rightarrow \frac{d^2 E_e}{d\lambda_i d\lambda_j} = \int d\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r})}{d\lambda_j} \frac{dV(\mathbf{r})}{d\lambda_i} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{d^2 V(\mathbf{r})}{d\lambda_i d\lambda_j},$$

siendo que también se debe calcular las derivadas de la energía electrostática de la interacción núcleo-núcleo,

$$\frac{d^2 E_e}{d\lambda_i d\lambda_j} = \frac{\partial^2}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \left[ \frac{1}{2} \sum_{k \neq m=1}^M \frac{Z_k Z_m}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_m|} \right].$$

Considerando que los parámetros  $\lambda_i$  y  $\lambda_j$  sean los **desplazamientos** desde la posición de equilibrio, caracterizados por  $\mathbf{k}$ ,

$$\lambda_i = u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}*}, \quad \lambda_j = u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}} \quad \forall \quad u_{l, \alpha}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n} u_{l, \mathbf{n}, \alpha}.$$

# Vibraciones

## Teoría de respuesta lineal

Calculando por tanto las derivadas de  $E_e$ ,

$$\frac{d^2 E_e}{d\lambda_i d\lambda_j} = \int d\mathbf{r} \frac{dn(\mathbf{r})}{d\lambda_i} \frac{dV(\mathbf{r})}{d\lambda_j} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{d^2 V(\mathbf{r})}{d\lambda_i d\lambda_j},$$

en donde analizando el **segundo término**,

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{d^2 V(\mathbf{r})}{d\lambda_i d\lambda_j} &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{d^2 V(\mathbf{r})}{du_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}^*} du_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}}}, \\ &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \frac{d^2 V(\mathbf{r})}{du_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1} du_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{T}_{\mathbf{n}_2} - \mathbf{T}_{\mathbf{n}_1})}, \end{aligned}$$

como el término de segunda derivada es periódico, entonces la doble sumatoria se anula para todo  $\mathbf{k}$ , **excepto**  $\mathbf{k} = 0$ . Sin embargo este factor puede no considerarse ya que para  $\mathbf{k}$  muy cercanos también son cero, extrapolando por continuidad a  $\mathbf{k} = 0$ ,

$$\therefore \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{d^2 V(\mathbf{r})}{d\lambda_i d\lambda_j} \rightarrow 0.$$

# Vibraciones

## Teoría de respuesta lineal

Analizando ahora el **primer término**,

$$\int d\mathbf{r} \frac{dn(\mathbf{r})}{d\lambda_i} \frac{dV(\mathbf{r})}{d\lambda_j} = \int d\mathbf{r} \frac{dn(\mathbf{r})}{du_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}^*}} \frac{dV(\mathbf{r})}{du_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}}},$$

- $dV(\mathbf{r})/du_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}}$ : Se obtiene considerando solamente los **cambios** en  $V(\mathbf{r})$  debido a las **variaciones** en la posición de los núcleos  $u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}}$ .
- $dn(\mathbf{r})/du_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}^*}$ : Es el cambio en la densidad electrónica debido a la **perturbación** generada por los desplazamientos de los núcleos, es decir, es la **respuesta lineal** de la densidad electrónica.

Para calcular esta variación  $\Delta n(\mathbf{r})$ , implica conocer los cambios en las **eigenfunciones** de la ec. de Kohn-Sham debido a la **perturbación**. Por tanto, considerando que se tiene una  $n(\mathbf{r})$  perturbada:

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow n(\mathbf{r}) + \Delta n(\mathbf{r}),$$

# Vibraciones

## Teoría de respuesta lineal

en donde el potencial efectivo también cambiará,

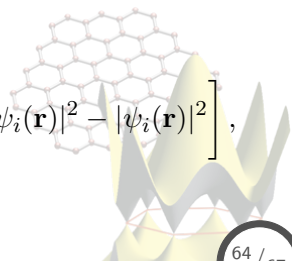
$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}),$$

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

$$\Rightarrow \Delta V_{eff}(\mathbf{r}) = \Delta V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' \Delta n(\mathbf{r}') \frac{\delta V_{xc}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}')}.$$

Con la expresión anterior para  $\Delta V_{eff}(\mathbf{r})$ , se puede calcular  $\Delta\psi_i(\mathbf{r})$  mediante las ecs. de Kohn-Sham, con lo cual es posible obtener de ellas la nueva  $\Delta n(\mathbf{r})$ ,

$$\begin{aligned} \Delta n(\mathbf{r}) &= \sum_i \left[ |\psi_i(\mathbf{r}) + \Delta\psi_i(\mathbf{r})|^2 - |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \right], \\ &= \sum_i \left[ |\psi_i(\mathbf{r})|^2 + 2 \sum_i |\psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta\psi_i(\mathbf{r})| + |\Delta\psi_i(\mathbf{r})|^2 - |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \right], \\ &\approx 2 \sum_i |\psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta\psi_i(\mathbf{r})|. \end{aligned}$$





# Vibraciones

## Teoría de respuesta lineal

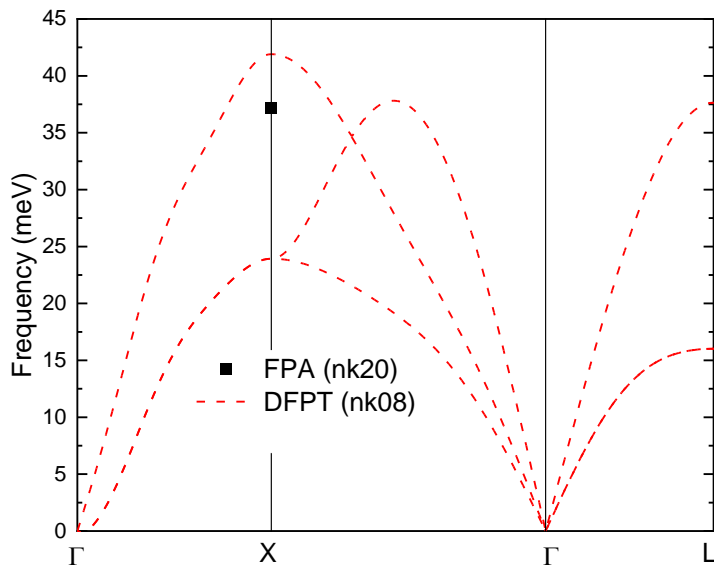
El procedimiento anterior puede ser resuelto mediante un proceso de **autoconsistencia**,

$$\begin{aligned} & \Delta n(\mathbf{r}) \\ & \quad \downarrow \\ \Delta V_{eff}(\mathbf{r}) &= \Delta V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' \Delta n(\mathbf{r}') \frac{\delta V_{xc}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}')} \\ & \quad \downarrow \\ V_{eff} &\rightarrow V_{eff} + \Delta V_{eff} \quad \& \quad \text{solving K.S. eqs.} \quad \Rightarrow \quad \Delta \psi_i(\mathbf{r}) \\ & \quad \downarrow \\ \Delta n(\mathbf{r}) &\approx 2 \sum_i |\psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r})| \end{aligned}$$

La  $\Delta n(\mathbf{r})$  de salida se usa como de entrada para un nuevo ciclo, continuando así el procedimiento hasta que las **frecuencias** o el **potencial** cumplan con cierto criterio de convergencia.

# Vibraciones

Teoría de respuesta lineal: Al-fcc (LDA)



# Vibraciones

Teoría de respuesta lineal: Al-fcc (LDA)

