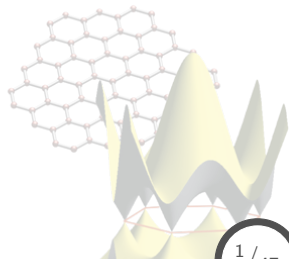


## 3. Bases de expansión



# Contenido: Tema 03

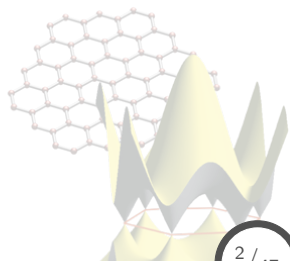
## 3. Bases de expansión

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

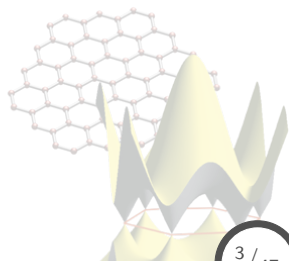
## 3. Bases de expansión

### 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,

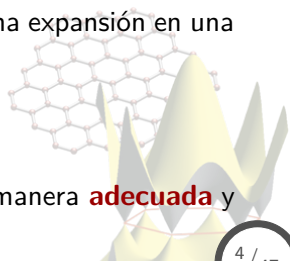
$$\begin{aligned}\hat{F}\psi_k &= \epsilon_k \psi_k, \\ \forall \psi_k &\approx \Phi(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N), \\ &= |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N| \quad \leftarrow \text{det. de Slater},\end{aligned}$$

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  $\epsilon_k$ .

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**:

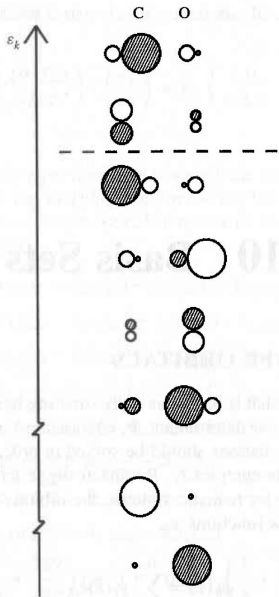
$$\phi_k(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_b} c_{ik} \chi_i(\mathbf{x}),$$

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  $2p$  hibridizarán 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  $\pi$ , 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**:<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Las 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

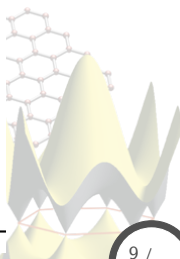
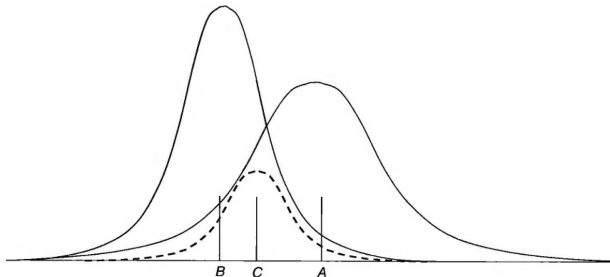
## Orbitales Gaussianos

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.)	$\mu_e$ (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

# Contenido: Tema 03

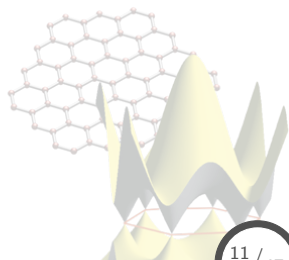
## 3. Bases de expansión

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.

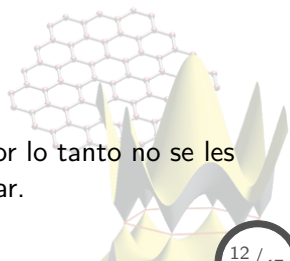
Otro set de funciones que puede representar a los electrones en un sólido es el de las **ondas planas**,

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

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

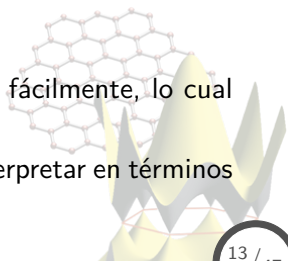
## Propiedades

### 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 (aún las mas 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  $\Omega$ .

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  $\psi_i$  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,

$$\begin{aligned}\hat{H}_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \\ \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}) \left[ \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right] &= \epsilon_i \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \\ \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}) |\mathbf{q}\rangle &= \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_i c_{i\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle, \\ \Rightarrow \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle &= \epsilon_i c_{i\mathbf{q}'}^2\end{aligned}$$

siendo,

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

---

<sup>2</sup>En 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**,

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbf{q}' \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right| \mathbf{q} \right\rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_e} |q|^2 \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}} = \frac{1}{2} |q|^2 \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}}.^3 \end{aligned}$$

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,

$$\begin{aligned} V_{eff}(\mathbf{r}) &= \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) e^{i(\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r})}, \\ \text{donde: } V_{eff}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} V_{eff}(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})}. \end{aligned}$$

<sup>3</sup>En unidades de Hartree:  $\hbar = m_e = 1$ .

# Ondas planas

## Ecuación de Schrödinger

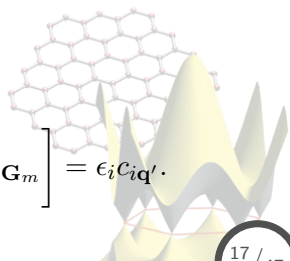
Por tanto, se obtiene:

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

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:

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

se obtiene,

$$\sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \left[ \frac{1}{2} |q|^2 \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}} + \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \mathbf{G}_m} \right] = \epsilon_i c_{i\mathbf{q}'},$$
$$\Rightarrow \sum_{m'} c_{im'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{eff}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \right] = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{im}(\mathbf{k}),^4$$
$$\sum_{m'} H_{mm'}(\mathbf{k}) c_{im'}(\mathbf{k}) = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{im}(\mathbf{k}),$$

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**.

<sup>4</sup>En donde se ha intercambiado  $m \rightarrow m'$ .

# Contenido: Tema 03

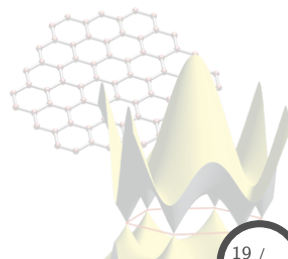
## 3. Bases de expansión

3.1 Orbitales localizados: tipo Slater y Gaussianos

3.2 Ondas planas

**3.3 Funciones aumentadas**

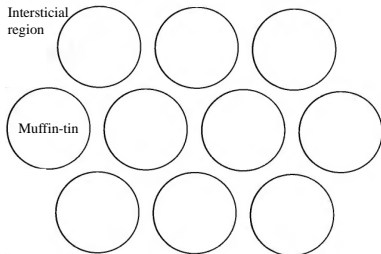
3.4 Funciones aumentadas y linealizadas



# 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

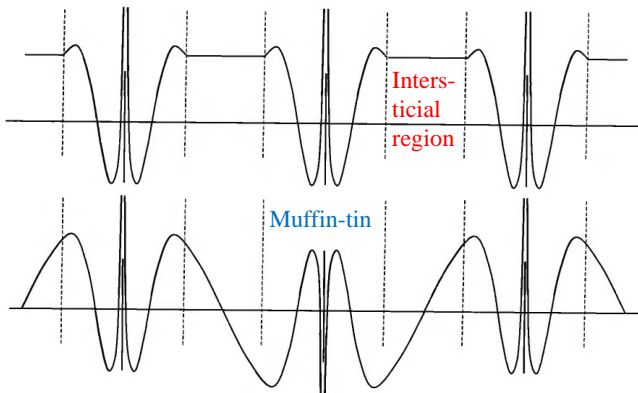
El método APW: Separación del espacio

## 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

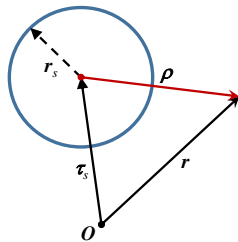
## El método APW: Formalismo

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:

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



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

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

# 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  $\chi^{APW}$  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  $c_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)$ ,

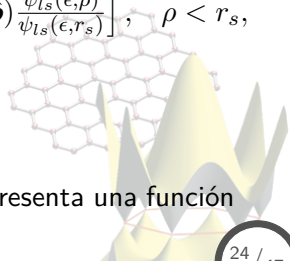
$$c_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) = 4\pi e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}_s} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m| r_s) \frac{Y_L^*(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m})}{\psi_{ls}(\epsilon, r_s)},$$

por tanto, las funciones base se pueden expresar como:

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

en donde se tiene:

- Una función  $\chi^{APW}$  **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**:

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

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:

$$\hat{H} \rightarrow \text{energía cinética},^5$$

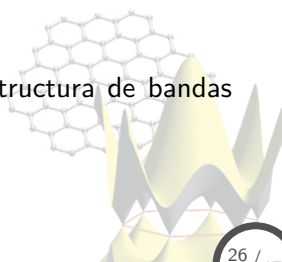
$$\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}) \rightarrow \text{ondas planas},$$

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

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

---

<sup>5</sup> $V \rightarrow V_0 = \text{cte.}$



# 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,

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

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:

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

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:

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

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

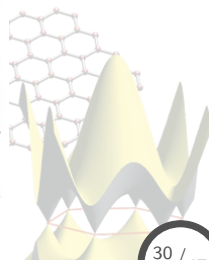
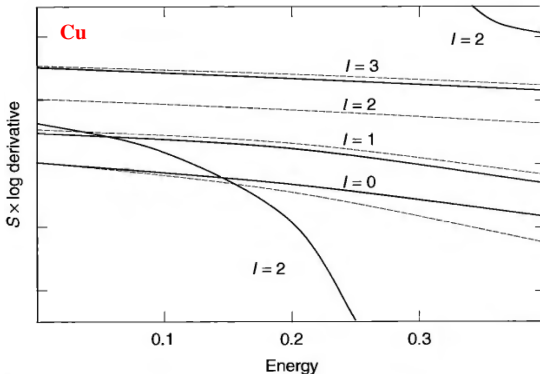
$$\dots \times e^{i(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \cdot \boldsymbol{\tau}_s} \frac{j_l(|\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}| r_s)}{|\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}|} + \langle m' | \hat{H}^s | m \rangle,$$

- 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  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  está **localizada**, mostrando muy poca dispersión en  $\mathbf{k}$ .



# Contenido: Tema 03

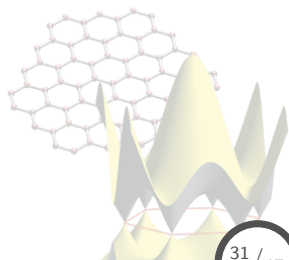
## 3. Bases de expansión

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,

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

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**  $\epsilon_0$  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  $\epsilon_0$ ,

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

# Funciones aumentadas y linealizadas

## Funciones base LAPW

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

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

en donde los coeficientes  $A_{Ls}$  y  $B_{Ls}$  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:

$$\begin{aligned} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} &= 4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}_s} \sum_L i^l j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|\rho) Y_L^*(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|) Y_L(\hat{\rho}), \\ \Rightarrow 4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}_s} j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|r_s) Y_L^*(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|) \\ &= A_{Ls}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m) \psi_{ls}(\epsilon_0, r_s) + B_{Ls}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m) \dot{\psi}_{ls}(\epsilon_0, r_s), \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} \right] \\ &= 4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}_s} \sum_L i^l \frac{\partial}{\partial \rho} j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|\rho) Y_L^*(|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|) Y_L(\hat{\rho}), \\ \frac{\partial}{\partial \rho} [\text{orb. atómicos}] \\ &= \sum_{Ls} i^l \left[ A_{Ls}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m) \frac{\partial}{\partial \rho} \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m) \frac{\partial}{\partial \rho} \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho) \right] Y_L(\hat{\rho}). \end{aligned}$$

# 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:

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

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

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

# Funciones aumentadas y linealizadas

## Ecuación secular en el formalismo LAPW

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

$$\begin{aligned}\langle m' | \hat{H} | m \rangle_{mt} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{Ls} \int_0^{r_s} \rho^2 d\rho [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)]^* \times \dots \\ &\dots \times \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + V_s(\rho) \right] \times \dots \\ &\dots \times [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)],^6\end{aligned}$$

donde,

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

---

$${}^6(i^l)^* \times (i^l) = 1 \quad \forall \quad l.$$

# 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:

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

se puede expresar en notación de Dirac,

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

# Funciones aumentadas y linealizadas

## Ecuación secular en el formalismo LAPW

Expandiendo la expresión anterior finalmente se obtiene,

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

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,

$$\begin{aligned}\langle m'|m\rangle_{mt} &= \frac{1}{\Omega} \int_{mt} d\boldsymbol{\rho} \sum_{Ls} (i^l)^* [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\quad \dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)]^* Y_L^*(\hat{\boldsymbol{\rho}}) \times \dots \\ &\quad \dots \times \sum_{L's} (i^{l'}) [A_{L's}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \psi_{l'}(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\quad \dots + B_{L's}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \dot{\psi}_{l'}(\epsilon_0, \rho)] Y_{L'}(\hat{\boldsymbol{\rho}}), \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{Ls} \int_{mt} \rho^2 d\rho [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + \dots \\ &\quad \dots + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)]^* \times \dots \\ &\quad \dots \times [A_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \psi_l(\epsilon_0, \rho) + B_{Ls}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \dot{\psi}_l(\epsilon_0, \rho)],^7\end{aligned}$$

<sup>7</sup>Debido a las condiciones de ortonormalidad de  $Y_L(\hat{\boldsymbol{\rho}})$ .

# Funciones aumentadas y linealizadas

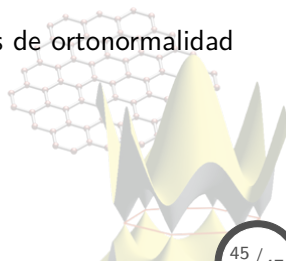
## Ecuación secular en el formalismo LAPW

lo cual, expresado en notación de Dirac es:

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

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

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



# Funciones aumentadas y linealizadas

## Ecuación secular en el formalismo LAPW

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

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

# Funciones aumentadas y linealizadas

## Ecuación secular en el formalismo LAPW

reduciendo la expresión anterior,

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

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