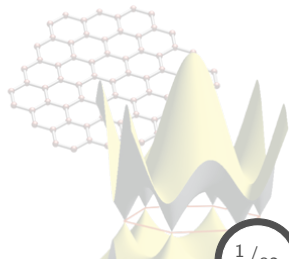
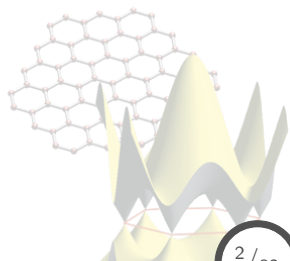


5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta



Contenido: Tema 05

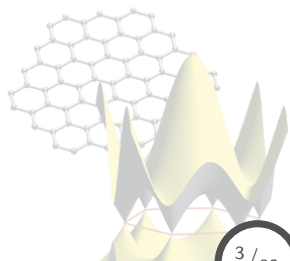
- 5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta
 - 5.1 Estructura electrónica: Estructura de bandas, formulación de Bloch y momento del cristal, densidad de estados
 - 5.2 Fuerzas: Teorema de Hellmann-Feynman, optimización estructural
 - 5.3 Vibraciones: Dinámica de red, fonones, teoría de respuesta lineal
 - 5.4 Efectos relativistas: Ecuación de Dirac, aproximación relativista, escalar, interacción espín-órbita



Contenido: Tema 05

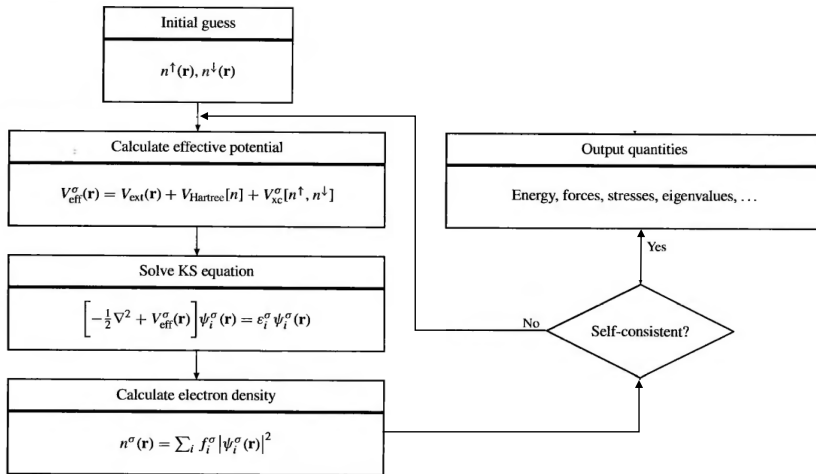
5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta

- 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
- 5.4 Efectos relativistas: Ecuación de Dirac, aproximación relativista, escalar, interacción espín-órbita



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 ϵ_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,

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

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

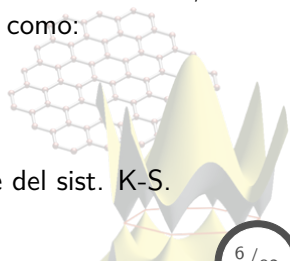
donde los eigenvalores de las ecs. de Kohn-Sham vienen dados por,

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

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

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

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



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 efectivo¹ 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 Ω , 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:

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

¹Como 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 $\hat{H}_{eff}$,

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

²Aplicando 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 $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$,

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

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

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**,

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

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

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

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**.

³Ya 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 $V_{cell} = L^3$.

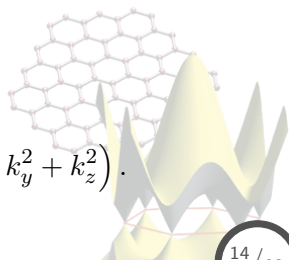
Para este sistema se propone como solución para los eigenestados:

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

Por tanto, calculando el espectro de energía,

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

⁴Por 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

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

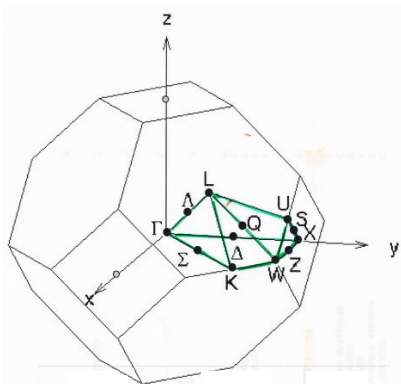
$$\mathbf{b}_2 = (1, -1, 1) 2\pi/a,$$

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

Coordenadas puntos de alta simetría

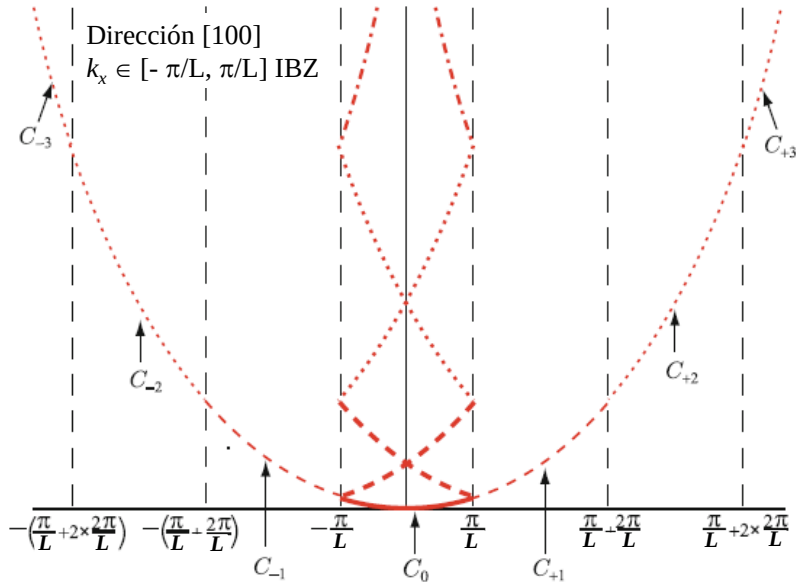
Notación	Primitivas	Cartesianas
Γ	(0, 0, 0)	(0, 0, 0) π/a
X	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	(0, 2, 0) π/a
L	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(1, 1, 1) π/a
W	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$	(1, 2, 0) π/a
Δ	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$	(0, 1, 0) π/a
K	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$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

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



Estructura electrónica

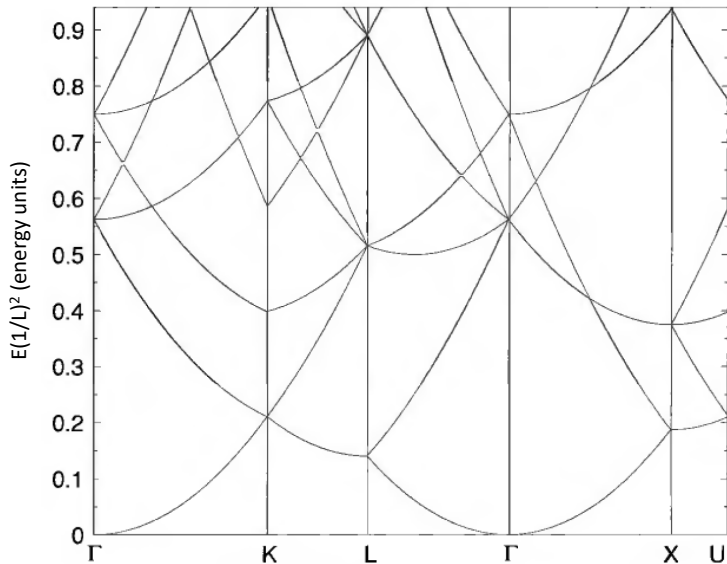
Estructura de bandas: Free electron system, zona extendida



Estructura electrónica

Estructura de bandas: Free electron system

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



Estructura electrónica

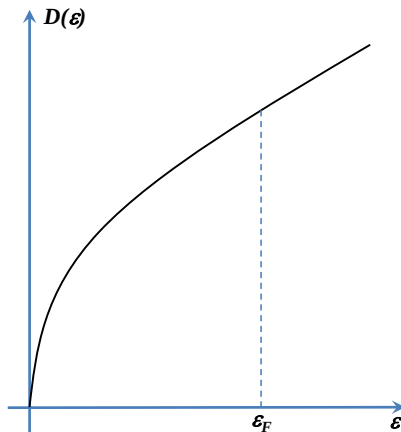
Densidad de estados: Free electron system

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)

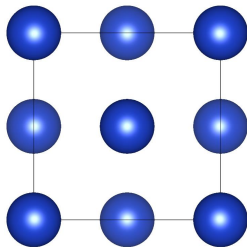
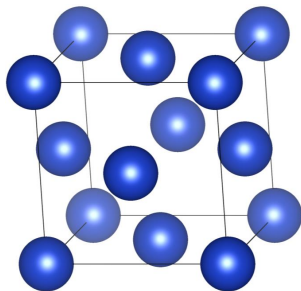
Se calcula la estructura electrónica del **Al (fcc)**, el cual posee las sig. características:

- 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

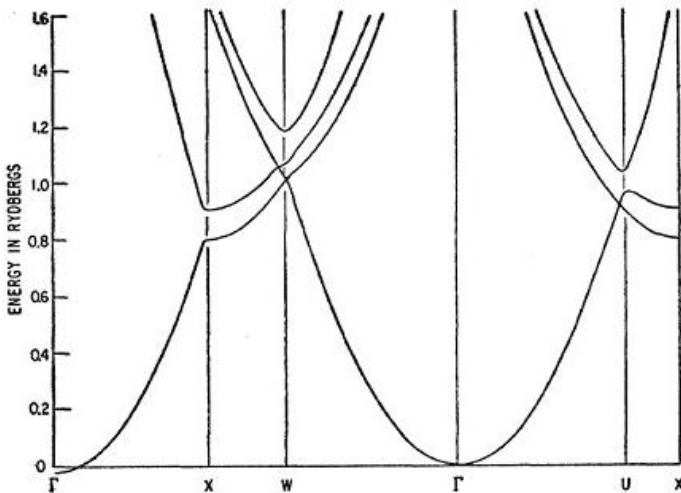
Caso de estudio: Al (fcc), estructura de bandas

El procedimiento para el cálculo de la **estructura de bandas** en el QE es el siguiente:

- (1) Correr un proceso **pw.x** SCF: **calculation='scf'**.
- (2) Correr un proceso **pw.x** non-SCF: **calculation='bands'**, considerando lo siguiente:
 - Se debe usar los mismos valores para las variables **prefix** y **outdir** que en el cálculo SCF.
 - Se deben de definir el número de estados de Kohn-Sham de manera explícita con la variable **nbnd**.
 - Los caminos de alta simetría en **k-points** se deben definir en **KPOINTS**.
- (3) Correr un proceso **bands.x**, el cual produce los archivos de datos para generar la gráfica de la estructura de bandas, con el nombre especificado por la variable **filband** y extensión ***.gnu**.

Estructura electrónica

Caso de estudio: Al (fcc), estructura de bandas



W.A. Harrison, Phys. Rev. **118**, 1182 (1960).

Estructura electrónica

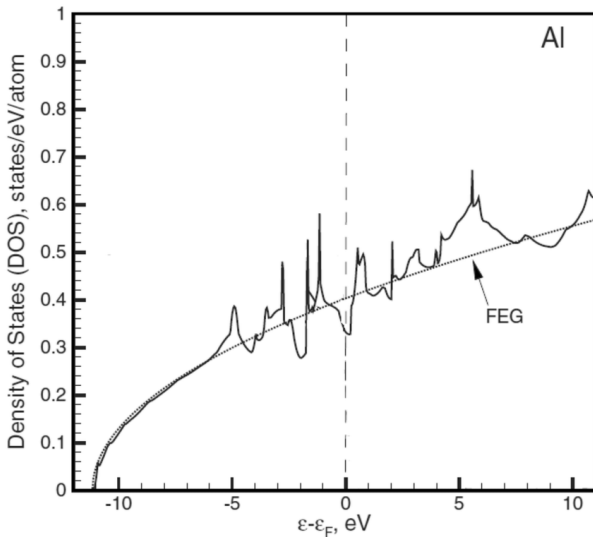
Caso de estudio: Al (fcc), densidad de estados (DOS)

El procedimiento para el cálculo de la **DOS** es el siguiente:

- (1) Correr un proceso **pw.x** SCF: **calculation='scf'**.
- (2) Correr un proceso **pw.x** non-SCF: **calculation='nscf'**, considerando lo siguiente:
 - Se debe usar los mismos valores para las variables **prefix** y **outdir** que en el cálculo SCF.
 - Es recomendable usar un set mas denso de **k-points**.
 - Para una mejor integración, se puede usar el método del **tetraedro**: **occupations='tetrahedra-opt'**.
- (3) Correr un proceso **dos.x**, el cual produce los archivos de datos para generar la gráfica de la DOS, con el nombre especificado por la variable **fildos**.
- (4) Correr un proceso **projwfc.x**, el cual genera los archivos de datos para graficar la DOS proyectada en estados atómicos: PDOS, con el nombre especificado por la variable **filpdos**.

Estructura electrónica

Caso de estudio: Al (fcc), densidad de estados (DOS)



T. Genieys *et al.*, Appl. Phys. A **126**, 263 (2020).

Estructura electrónica

Caso de estudio: Si (diamante)

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

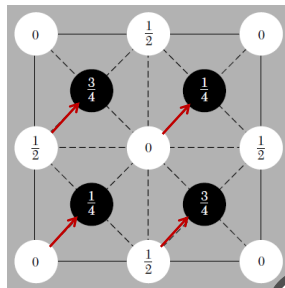
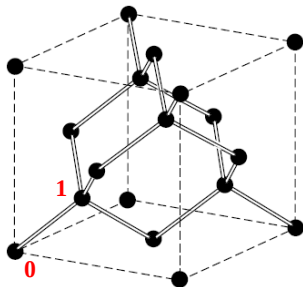
- Grupo espacial: 227 ($Fd-3m$).
- $Z = 14$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.
- Sist. **semiconductor**: $\Delta E = 1.17$ eV.
- $a(\text{exp}) = 5.43 \text{ \AA} = 10.26 \text{ a.u.}$
- $B_0(\text{exp}) = 98.8 \text{ GPa.}$

Con la información estructural:

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

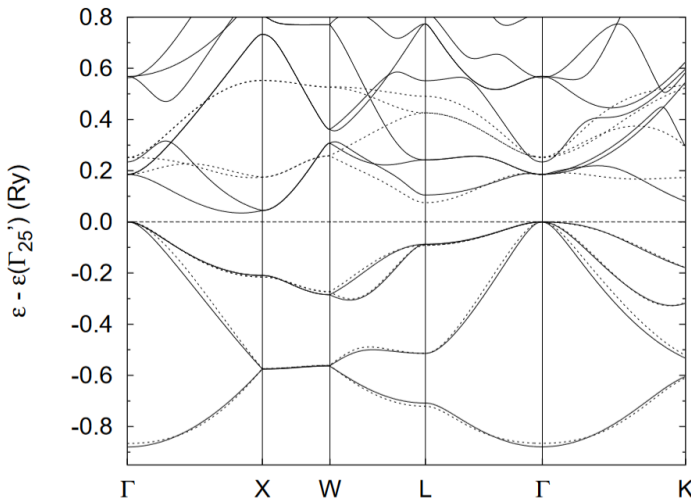
$$\text{atom}_1 = (1/4, 1/4, 1/4),$$

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



Estructura electrónica

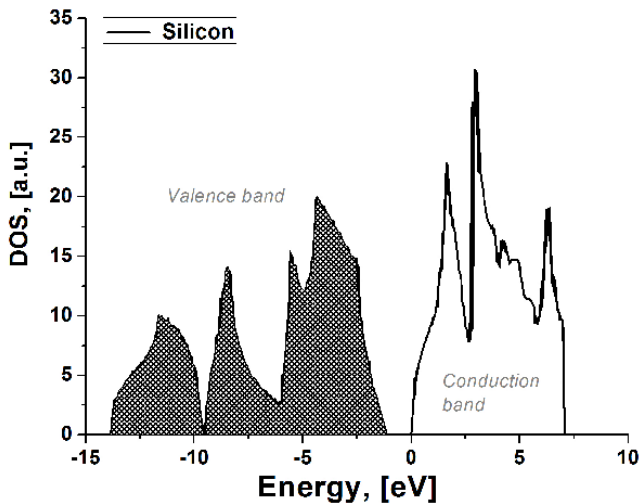
Caso de estudio: Si (diamante), estructura de bandas



D.A. Papaconstantopoulos, MRS Proceedings **491**, 221 (1988).

Estructura electrónica

Caso de estudio: Si (diamante), densidad de estados (DOS)

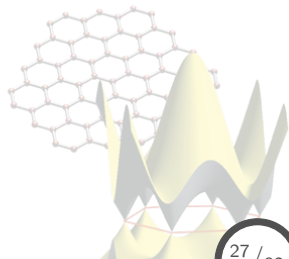


N. Medvedev, AIP Conference Proceedings **1278**, 250 (2010).

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
- 5.4 Efectos relativistas: Ecuación de Dirac, aproximación relativista, escalar, interacción espín-órbita



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**:

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

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 λ .

Fuerzas

Teorema de Hellmann-Feynman

Para calcular la variación de E respecto a λ , 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 λ como la coord. α 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.⁵

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**.

⁵En 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 ϕ 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: $O_{ml} = \langle \chi_m | \chi_l \rangle$.

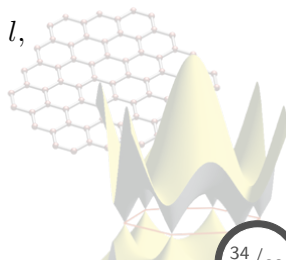
Fuerzas

Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

Ahora respecto a los coeficientes c_{mi} ,

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

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 $R_{k,\alpha}$,

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

Analizando el último término de la expresión anterior,

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

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 $R_{k,\alpha}$,

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{lm} \left[\frac{dc_{li}^*}{dR_{k,\alpha}} c_{mi} O_{lm} + c_{li}^* \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} O_{lm} + c_{li}^* c_{mi} \frac{dO_{lm}}{dR_{k,\alpha}} \right], \\ \Rightarrow - \sum_{lm} c_{li}^* c_{mi} \frac{d}{dR_{k,\alpha}} \langle \chi_l | \chi_m \rangle &= \sum_{lm} \left[\frac{dc_{mi}^*}{dR_{k,\alpha}} c_{li} O_{ml} + c_{li}^* \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} O_{lm} \right], \\ \therefore - \sum_i \epsilon_i \sum_{lm} c_{li}^* c_{mi} \int \left[\frac{d\chi_l^*}{dR_{k,\alpha}} \chi_m + \chi_l^* \frac{d\chi_m}{dR_{k,\alpha}} \right] d\mathbf{x} &= \dots \\ \dots &= \sum_i \epsilon_i \sum_{lm} \left[\frac{dc_{mi}^*}{dR_{k,\alpha}} c_{li} O_{ml} + c_{li}^* \frac{dc_{mi}}{dR_{k,\alpha}} O_{lm} \right]. \end{aligned}$$

Fuerzas

Teorema de Hellmann-Feynman: Soluciones aproximadas

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

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

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 ϕ_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,

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

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 Schrödinger⁶ para un **set fijo** de posiciones nucleares $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$, donde la **energía total** E es:

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

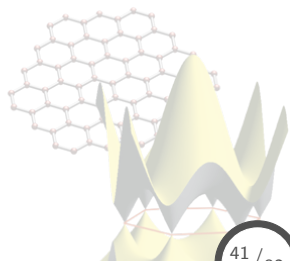
por tanto, E representa una función de las posiciones nucleares,

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

con E_e obtenida mediante,

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

⁶O 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- α 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 $t + \Delta t$ ⁷ donde Δt es tan pequeño que se puede considerar $\mathbf{a}_k \approx \text{cte.}$, entonces se expande $\mathbf{R}_k$ en Taylor:

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

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

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

⁷Lo 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:

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

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

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

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

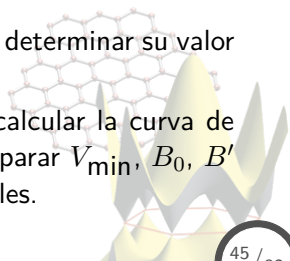
la ecuación anterior muestra que conociendo las **posiciones** de dos pasos previos y las **fuerzas** que ejercen en el sistema bajo estudio, es posible conocer las posiciones en un paso **posterior**.

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:
 - $ecut = 16, 20, 24, 28, 32$ Ry.
 - k -points set = 8, 12, 16, 20, 24, 28.
 - Smearing = 0.001, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 Ry.
- En cada caso, crear un archivo de la variable numérica a optimizar, junto con $V_{\min}$, B_0 , B' , $E_{\min}$.
- Graficar la variable numérica vs cada columna, y determinar su valor óptimo.
- Con el set de param. numéricos optimizados, calcular la curva de E vs V para los pseudos de nc y pbesol. Comparar $V_{\min}$, B_0 , B' entre los tres casos y con los datos experimentales.



Fuerzas

Optimización estructural: Ejemplos de optimización

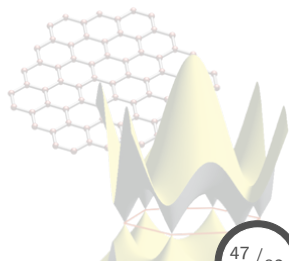
Si (diamond)

- 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 :
 - $\text{ecut} = 16, 20, 24, 28, 32 \text{ Ry}$.
 - $k\text{-points set} = 4, 6, 8, 10, 12$.
 - $\text{Smearing} = 0.001, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 \text{ Ry}$.
- En cada caso, crear un archivo de la variable numérica a optimizar, junto con $V_{\min}$, B_0 , B' , $E_{\min}$.
- Graficar la variable numérica vs cada columna, y determinar su valor óptimo.
- Calcular DOS para los casos de $\pm 2\%$, $\pm 6\%$, y $\pm 10\%$ en V_0 , analizar la evolución del gap de energía.
- Con el set de param. numéricos optimizados, calcular la curva de E vs V para los pseudos de `nc` y `pbesol`. Comparar $V_{\min}$, B_0 , B' entre los tres casos y con los datos experimentales.

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**
- 5.4 Efectos relativistas: Ecuación de Dirac, aproximación relativista, escalar, interacción espín-órbita



Vibraciones

Dinámica de red

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

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

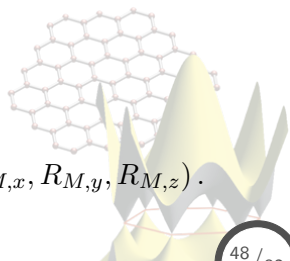
obteniendo así la **energía total**,

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

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,⁸

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

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.

⁸Lo 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**,

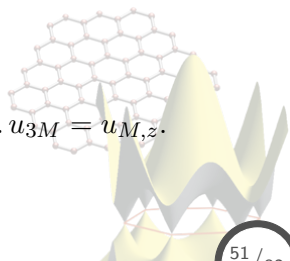
$$\hat{D} = \left[\frac{1}{\sqrt{M_{k_1} M_{k_2}}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial R_{k_1, \alpha_1} \partial R_{k_2, \alpha_2}} \right],$$

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 **similitud**:

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

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

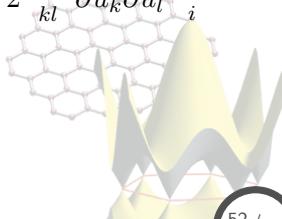
$$\tilde{u}_i = \sum_{k=1}^{3M} U_{ik} u_k \quad \forall \quad u_1 = u_{1,x}; \quad u_2 = u_{1,y}; \quad \dots u_{3M} = u_{M,z}.$$



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,

$$\begin{aligned} \hat{H}_n &= \sum_k \hat{H}_n^k = \sum_k \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}_k^2} + \frac{1}{2} \Lambda_{kk} \tilde{u}_k^2 \right], \\ \therefore \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}_k^2} + \frac{1}{2} \Lambda_{kk} \tilde{u}_k^2 \right] \psi_k(\tilde{u}_k) &= E_k \psi_k(\tilde{u}_k), \end{aligned}$$

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

⁹Debido a que Λ 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 Λ_{kk} es $\infty \times \infty$.

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

Considerando:

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

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

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

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

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

¹⁰Explotando 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:

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

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

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

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:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}_1^*} \partial u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}_2}} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}_1, \alpha_1} \partial u_{l_2, \mathbf{n}_2, \alpha_2}} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_1}} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}_2}}, \\ &= \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \mathbf{n}, \alpha_1} \partial u_{l_2, \mathbf{0}, \alpha_2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_{\mathbf{n}}} \quad \forall \quad \mathbf{n}_1 \rightarrow \mathbf{n}, \end{aligned}$$

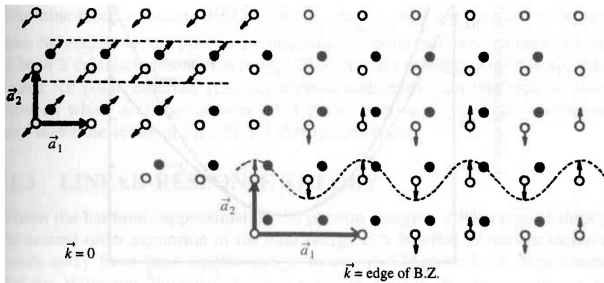
de donde se puede ver que la matriz dinámica de $\infty \times \infty$ se ha dividido en un **set infinito** de matrices dinámicas de **dimensión finita** de $3M_0 \times 3M_0$, cada una caracterizada por un $\mathbf{k}$ dado.

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.

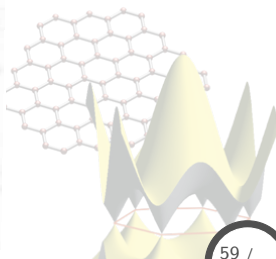
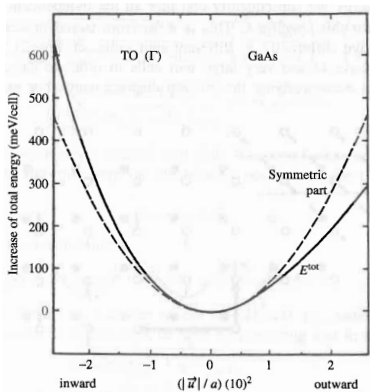


Vibraciones

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,

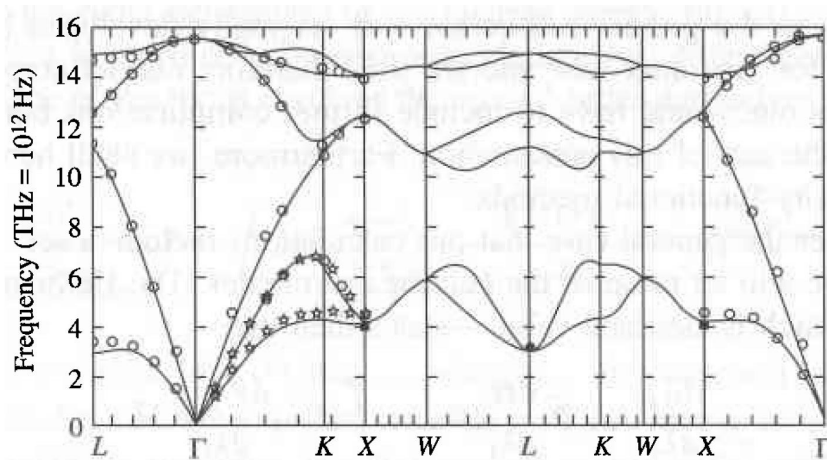
$$\frac{E^{\mathbf{k}}}{N} = \frac{E_e^{\mathbf{k}}}{N} + \frac{1}{2N} \sum_{l_1, l_2}^M \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^e)}{\partial u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}*} \partial u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}}} u_{l_1, \alpha_1}^{\mathbf{k}*} u_{l_2, \alpha_2}^{\mathbf{k}},$$



Vibraciones

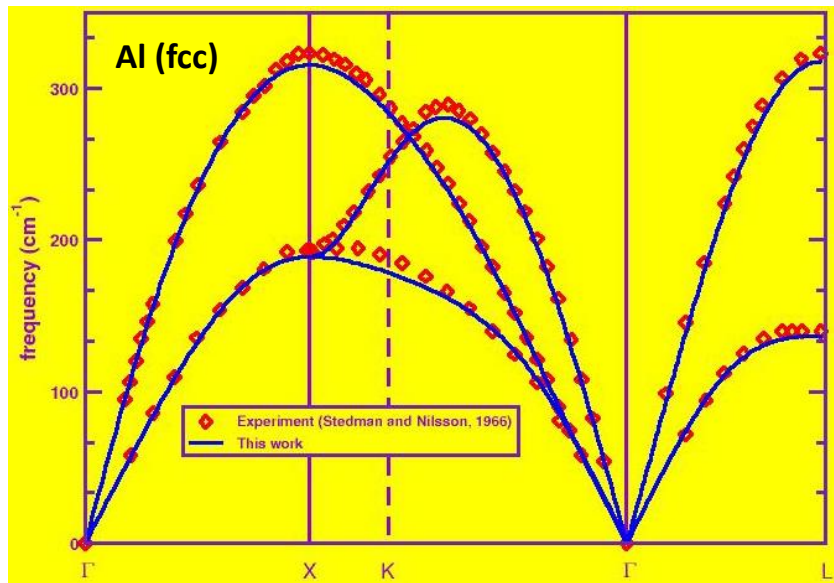
Fonones en un sólido: Frozen phonon approximation

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



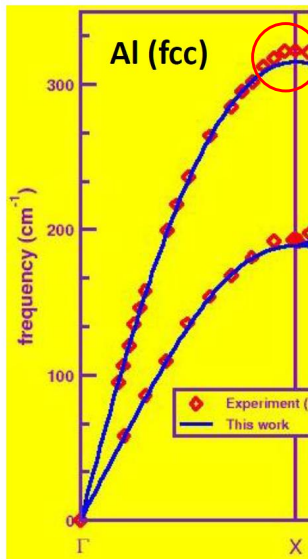
Vibraciones

Frozen-phonon approximation: Al (fcc)

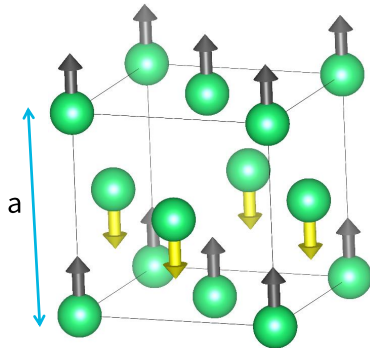


Vibraciones

Frozen-phonon approximation: Al (fcc)



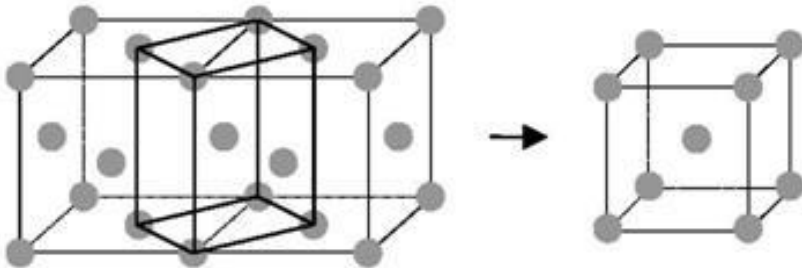
- $\omega_X \approx 320 \text{ cm}^{-1} = 39.7 \text{ meV}$,
- Vibrational pattern:
 $\text{Al}@(\text{000}) \rightarrow \mathbf{A} = (\text{001})$, donde
 $\mathbf{u} = \mathbf{A}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$.



Vibraciones

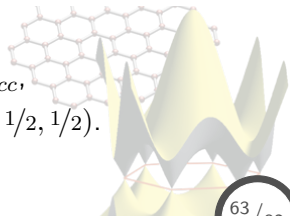
Frozen-phonon approximation: Al (fcc)

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



donde se tiene lo siguiente:

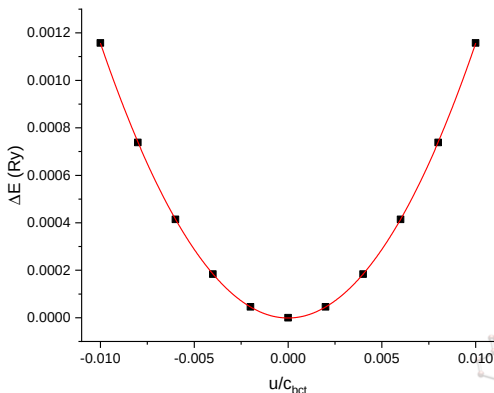
- **Parámetros de red:** $a_{bct} = a_{fcc}/\sqrt{2}$, $c_{bct} = a_{fcc}$,
- **Dos** átomos en la base: Al1@(000) & Al2@($1/2, 1/2, 1/2$).



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**:

$$\Delta E = a_2 (u/c_{bct})^2 \quad \forall \quad a_2 = 11.57273 \text{ Ry.}$$

Vibraciones

Frozen-phonon approximation: Al (fcc)

Para el cálculo de la frecuencia¹¹ aplicando la ec. de Schrödinger,

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

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:

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

$$c_{bct} = 7.652636 \text{ a.u.} = 4.04960049 \times 10^{-10} \text{ m},$$

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

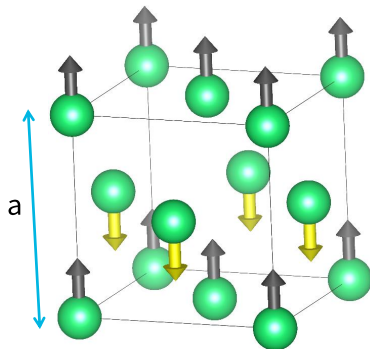
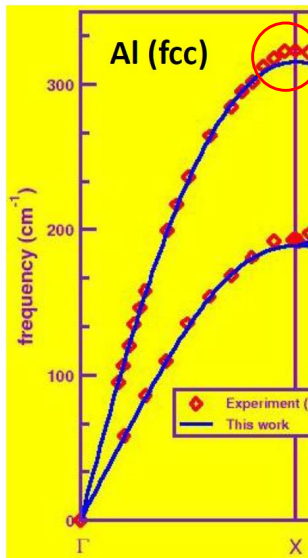
$$a_2 = 11.57273 \text{ Ry} = 2.522707 \times 10^{-17} \text{ J},$$

$$\Rightarrow \quad \hbar\omega = 38.567 \text{ meV}.$$

¹¹En 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:** $\omega_X = 38.567 \text{ meV}$.

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,¹²

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

en donde Φ 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,

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

¹²Considerando 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 λ_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 λ_i y λ_j sean los **desplazamientos** desde la posición de equilibrio, caracterizados por $\mathbf{k}$,

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

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,

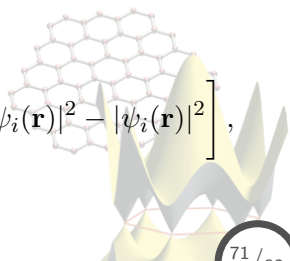
$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}),$$

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

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

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

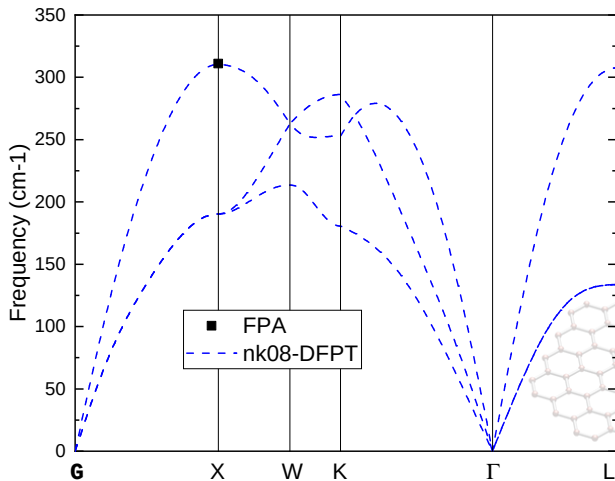
El procedimiento anterior puede ser resuelto mediante un proceso de **autoconsistencia**,

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

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.

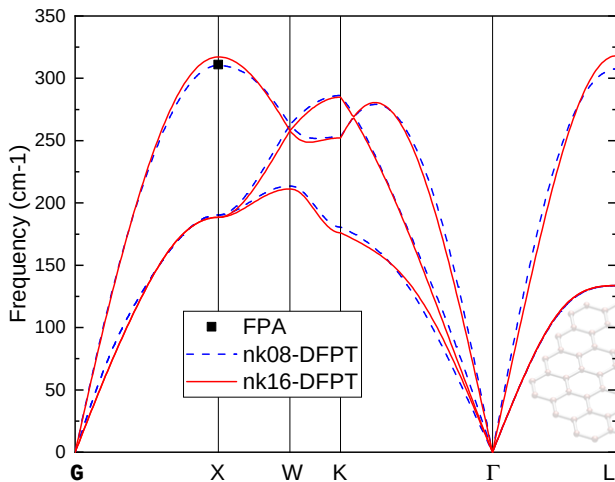
Vibraciones

Teoría de respuesta lineal: Al-fcc (LDA)



Vibraciones

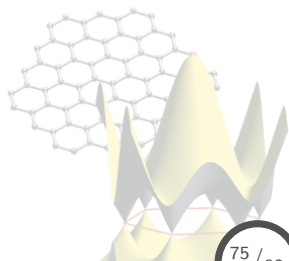
Teoría de respuesta lineal: Al-fcc (LDA)



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
- 5.4 Efectos relativistas: Ecuación de Dirac, aproximación relativista, escalar, interacción espín-órbita



Efectos relativistas

Consideraciones generales

Los **efectos relativistas**, al ser originados en estados profundos cerca del core, deben de ser considerados sobre todo en átomos pesados.

Para incluir tales efectos, y debido a su naturaleza, basta con resolver las ecuaciones relativistas en una **geometría esférica** del átomo, siendo ligeramente diferente para cada enfoque de solución:

All-electron Se resuelven las ecuaciones relativistas para los electrones dentro de la **esfera de muffin-tin**, es decir, los más profundos.

Pseudopotenciales El pseudo se genera utilizando un esquema de energías de un cálculo relativista para los átomos de interés.

En ambos casos, para los **electrones de valencia** las ecuaciones se resuelven de manera estándar, siendo que de esta forma la información relativista se obtienen de manera **indirecta**.

Efectos relativistas

Ecuación de Dirac

Los cálculos relativistas se realizan mediante la **ecuación de Dirac**, la cual es una generalización covariante relativista de la ec. de Shrödinger,

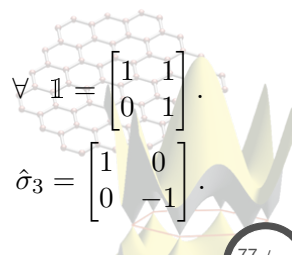
$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \hat{\beta}mc^2 \right) \Psi = \hat{H}\Psi,$$

donde se tiene:

$\Psi \Rightarrow$ Función de onda de una partícula de espín $1/2$, de cuatro componentes.

$\mathbf{p} \Rightarrow$ Operador de momento dado por $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$.

$\hat{\alpha}_i, \hat{\beta} \Rightarrow$ Matrices 4×4 , dadas por:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_i &= \begin{bmatrix} 0 & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}_i & 0 \end{bmatrix}; & \hat{\beta} &= \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{bmatrix} & \forall \mathbb{1} &= \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \hat{\sigma}_1 &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}; & \hat{\sigma}_2 &= \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}; & \hat{\sigma}_3 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$


Efectos relativistas

Ecuación de Dirac

La solución de la ecuación de Dirac se puede expresar como:

$$\Psi(x^\mu) = e^{-i\epsilon t/\hbar} \begin{bmatrix} \varphi(\mathbf{r}) \\ \xi(\mathbf{r}) \end{bmatrix},$$

siendo φ y ξ funciones espinoriales de dos componentes independientes del tiempo que describen los grados de libertad **espaciales** y **espinoriales**.

Con la expresión anterior para Ψ , la ecuación de Dirac se puede expresar como un set de ecuaciones acopladas para φ y ξ ,

$$\begin{aligned} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \xi &= (\epsilon - V - mc^2) \varphi, \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \varphi &= (\epsilon - V + mc^2) \xi. \end{aligned}$$

Para el caso de electrones, se tiene que φ es la componente **mayor** y ξ es la componente **menor**.¹³

¹³Por un factor de $1/mc^2$.

Efectos relativistas

Ecuación de Dirac

Considerando un **potencial esférico** $V(r)$, se puede tomar en cuenta la conservación de **paridad** y de **momento angular total**, el cual es definido mediante los números cuánticos j, m .

Con dichas consideraciones, la función de onda para cada número cuántico n se puede expresar en términos de funciones **radiales** y de **espín** y **angulares**:

$$\psi_{njm}^l = \begin{bmatrix} g_{nj}(r)\phi_{jm}^l \\ if_{nj}(r)\phi_{jm}^l \sigma \cdot \mathbf{r}/r \end{bmatrix},$$

lo cual define **dos** funciones con los mismos j, m , pero de paridad **opuesta**, dadas por los dos posibles valores de j :

$$j = l + 1/2 \Rightarrow \phi_{jm}^l = \sqrt{\frac{l + 1/2 + m}{2l + 1}} Y_l^{m-1/2} \chi_{1/2+1/2} + \sqrt{\frac{l + 1/2 - m}{2l + 1}} Y_l^{m+1/2} \chi_{1/2-1/2},$$

$$j = l - 1/2 \Rightarrow \phi_{jm}^l = \sqrt{\frac{l + 1/2 - m}{2l + 1}} Y_l^{m-1/2} \chi_{1/2+1/2} + \sqrt{\frac{l + 1/2 + m}{2l + 1}} Y_l^{m+1/2} \chi_{1/2-1/2}.$$

Efectos relativistas

Ecuación de Dirac

Para el caso de la parte radial de las soluciones propuestas, g_{nj} y f_{nj} , las ecuaciones correspondientes se pueden simplificar redefiniendo la **energía** como:

$$\epsilon' = \epsilon - mc^2,$$

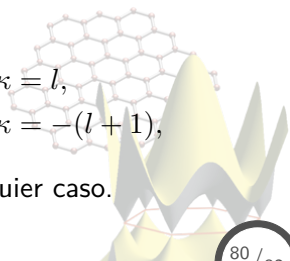
así como expresando a la **masa** de la siguiente forma:

$$M(r) = m + \frac{\epsilon' - V(r)}{2c^2},$$

y definiendo el **número cuántico** κ :

$$\kappa = \pm(j + 1/2) \quad \forall \quad \begin{cases} +, & \text{if } l = j + 1/2 \Rightarrow \kappa = l, \\ -, & \text{if } l = j - 1/2 \Rightarrow \kappa = -(l + 1), \end{cases}$$

siendo que se cumple $\kappa(\kappa + 1) = l(l + 1)$ en cualquier caso.



Efectos relativistas

Ecuación de Dirac

Utilizando las definiciones anteriores, las ecuaciones acopladas se pueden expresar en la forma de **ecuaciones radiales** tipo Schrödinger:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg_{n\kappa}}{dr} \right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] g_{n\kappa} + \dots \\ & \dots - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{dg_{n\kappa}}{dr} - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{1+\kappa}{r} g_{n\kappa} = \epsilon' g_{n\kappa}, \\ & \frac{df_{n\kappa}}{dr} = \frac{1}{\hbar c} (V - \epsilon') g_{n\kappa} + \frac{\kappa - 1}{r} f_{n\kappa}, \end{aligned}$$

en donde los dos últimos términos de la primera ecuación representan:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{dg_{n\kappa}}{dr} \Rightarrow \text{término de Darwin,} \\ & -\frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{1+\kappa}{r} g_{n\kappa} \Rightarrow \text{interacción } \mathbf{espín-órbita} \text{ (SOC),} \end{aligned}$$

considerando para el término de SOC que,

$$\mathbf{L} \cdot \hat{\sigma} \phi_{m\kappa} = -\hbar(1 + \kappa) \phi_{m\kappa}.$$

Efectos relativistas

Ecuación relativista escalar e interacción espín-órbita

Si se considera que el término de la interacción espín-órbita es **pequeño**, entonces se puede despreciar de las ecuaciones radiales acopladas de g y f , procediendo para resolver de manera perturbativa.

Dichas ecuaciones radiales dependerán solamente de n y l , siendo expresadas en términos de funciones **aproximadas** $\tilde{g}_{nl}$ y $\tilde{f}_{nl}$:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr} \right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \tilde{g}_{nl} - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr} = \epsilon' g_{n\kappa},$$
$$\tilde{f}_{nl} = \frac{\hbar}{2Mc} \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr} \quad \forall \quad \int dr r^2 (\tilde{g}_{nl}^2 + \tilde{f}_{nl}^2) = 1.$$

La ecuación para $\tilde{g}_{nl}$ representa la ecuación **relativista escalar**, que se resuelve de la misma manera que una ec. no-relativista, mientras que el término de **acoplamiento espín-órbita** se añade a la ec. anterior:

$$\hat{H}_{\text{SOC}} = \frac{\hbar^2}{2M^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}.$$